

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INFLUÊNCIA DOS INIBIDORES DE CRESCIMENTO DE GRÃO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DO WC-10%pCo A PARTIR DE PÓS
DE WC NANOESTRUTURADO

CRISTIANE MARINHO DOS SANTOS

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Centro de Ciência e Tecnologia – CCT
Campos dos Goytacazes – RJ
Fevereiro - 2011

INFLUÊNCIA DOS INIBIDORES DE CRESCIMENTO DE GRÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO WC-10%pCo A PARTIR DE PÓS DE WC NANOESTRUTURADO

CRISTIANE MARINHO DOS SANTOS

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

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

22/2011

Santos, Cristiane Marinho dos

Influência dos inibidores de crescimento de grão nas propriedades mecânicas do WC-10%pCo a partir de pós de WC nanoestruturado / Cristiane Marinho dos Santos. – Campos dos Goytacazes, 2011.

ix, 98 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de Alta Dureza.

Bibliografia: f. 86-91.

1. Metal duro 2. Nanoestruturado 3. Sinterização convencional 4. Inibidores de crescimento de grão 5. Propriedades mecânicas I. Universidade Estadual do Norte

INFLUÊNCIA DOS INIBIDORES DE CRESCIMENTO DE GRÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO WC-10%pCo A PARTIR DE PÓS DE WC NANOESTRUTURADO

CRISTIANE MARINHO DOS SANTOS

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

Aprovado em 18 de Fevereiro de 2011

Comissão Examinadora:

Prof. Clodomiro Alves Junior (DSc., DEM/UFRN)

Prof. José Nilson França de Holanda (DSc., PPGECEM/UENF)

Profa. Maria Priscila Pessanha de Castro (DSc., LCFIS/UENF)

Prof. Marcello Filgueira (DSc., PPGECEM/UENF) - Orientador

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão que sentar-se, fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder. Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver.”

Martin Luther King

*“A meus pais Agostinho e Cacilda, que deram tudo de si sem nada pedir,
meu profundo amor e minha eterna gratidão”*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante;

Aos meus pais, que passando por cima de dificuldades, me deram condições de estudar, além de todo apoio possível durante minha vida;

Ao meu orientador Dr. Marcello Filgueira, pela amizade e por ter confiado e acreditado no meu trabalho e pela participação preciosa, paciente e exaustiva em todas as etapas do mesmo;

Ao professor Ângelus Giuseppe, pelo apoio na parte prática de sinterização;

Aos meus amigos Adriano, Thiago e Carlos Henrique, pela caminhada na realização das disciplinas do mestrado, e pela grande amizade;

Ao bolsista Renan, pelo auxílio na preparação e sinterização das amostras;

Aos meus amigos e colegas da UENF, Camila, Luciana, Gisele, Stênio, Márcio, Víctor e outros que estiveram ao meu lado, durante a realização deste trabalho;

Aos meus parentes, por sempre se preocuparem e, em especial ao meu irmão William, minha cunhada Mirela, minha avó Maria Aparecida, minha tia Cássia, além de outros amigos da família que sempre torceram pelo meu crescimento;

As minhas amigas de infância, Tatiana, Daniele, Tami, Monique e Fernanda que souberam entender todos esses anos de ausência e que mesmo longe me ajudaram a chegar até aqui;

Por fim, agradeço a todas as pessoas que ao longo destes anos, entre graduação e mestrado, estiveram ao meu lado como se fossemos uma “família”, contribuindo para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa em minha vida. A cada um, o meu muito obrigado!

Sumário

Índice de Figuras	III
Índice de Tabelas	VII
Índice de Símbolos	VIII
Resumo	IX
Abstract	X
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 – Objetivos e Justificativas.....	3
2.1 Objetivos.....	3
2.2 Justificativas.....	3
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 Breve Histórico	5
3.2 Metal Duro – WC-Co	9
3.3 Processamento do Metal Duro	11
3.3.1 – Mistura dos Componentes	11
3.3.2 – Compactação.....	12
3.3.3 – Sinterização	12
3.4 Metal Duro a partir de pós Nanométricos.....	15
3.5 Inibidores de Crescimento de Grãos.....	17
3.6 Propriedades Mecânicas do WC – Co nanoestruturado.....	22
3.6.1 – Densificação.....	23
3.3.1 – Dureza e tenacidade à fratura	24
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	31
4.1 Metodologia.....	31
4.2 Materiais Utilizados.....	32
4.3 Preparação da Mistura	33
4.4 Determinação da massa por amostra.....	34
4.5 Homogeneização dos pós de WC e Co	35
4.6 Compactação.....	36
4.7 Densidade a verde (pv)	37

4.8 Sinterização Convencional à Vácuo.....	38
4.9 Caracterização das amostras sinterizadas	39
4.9.1 – Densidade Aparente – (ρ_a).....	39
4.9.2 – Densidade Relativa – (ρ_r).....	39
4.9.3 – Medida de Densidade dos Materiais	39
4.9.4 – Preparação Metalográfica dos corpos sinterizados.....	40
4.9.5 – Microscopia Ótica.....	41
4.9.4 – Dureza Vickers.....	41
4.9.5 – Tenacidade à Fratura.....	43
4.9.6 – Ensaios de Compressão Diametral.....	44
4.9.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
Capítulo 5 – Resultados e Discussões.....	49
5.1 Densificação.....	49
5.2 Dureza Vickers.....	54
5.3 Tenacidade à Fratura.....	58
5.4 Resistência a Compressão	62
5.5 Caracterização Microestrutural e EDS	65
5.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	65
5.5.2 – Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1350°C	65
5.5.3 – Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1400°C	72
5.5.4 – Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1450°C	77
Capítulo 6 – Conclusões	84
Capítulo 7 – Sugestões.....	85
Referências Bibliográficas	86
Apêndice	93

Índice de Figuras

Figura 3.1 – Microscopia típica do WC - Co obtido por microscopia eletrônica	9
Figura 3.2 – Gráfico indicando o perfil de temperatura utilizada na sinterização do WC – 10% Co.....	13
Figura 3.3 – Estágios da sinterização por fase líquida	14
Figura 3.4 – Microestrutura da amostra WC/Co dopado com VC. As setas indicam a interface dos grãos de WC.....	18
Figura 3.5 – Imagem por MET e espectro (EDS) de uma fase do WC rico em V	19
Figura 3.6 – Microestrutura do WC dopado com VC-Cr ₃ C ₂	19
Figura 3.7 – (A) Micrografia do WC-Co dopado com VC e (B) WC-Co sem dopante, sinterizados a 1300°C	20
Figura 3.8 – (A) área utilizada para análise de EDS indicada pelos pontos da amostra dopada (B) espectro obtido apartir da interface do grão de WC	21
Figura 3.9 – microestruturas típicas (a) não dopada e (b) compostos dopados com VC.....	21
Figura 3.10 – Percentual de densificação em função da temperatura para diferentes tamanhos de grãos.....	23
Figura 3.11 – Dureza do metal duro com tamanho de grão ultrafino (0,2-0,5 µm WC), submicron (0,5-0,8µm WC) e fino (0,8-1,3µm WC) com diferentes porcentagens de Co	24
Figura 3.12 – Dureza e Tenacidade à Fratura do metal duro (WC-10%pCo) convencional e ultrafino	25
Figura 3.13 – Dureza Vickers em função da temperatura de trabalho do metal duro convencional, fino, submicron e ultrafino	26
Figura 3.14 – Tenacidade à Fratura versus relação dureza dos materiais de WC-Co convencionais (linha tracejada) e aqueles relatados na literatura como pós de WC-Co nano particulados como listados na tabela 3.4	28

Figura 4.1 – Fluxograma do percurso experimental utilizado neste trabalho	31
Figura 4.2 – Moinho de alta energia, SPEX 8000	36
Figura 4.3 – Esquematização do processo de compactação dos pós de WC-10%Co	37
Figura 4.4 – Esquema representativo de aplicação do método de dureza Vickers.....	42
Figura 4.5 – Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante a aplicação da carga	44
Figura 4.6 – Curva típica de força versus deformação para o teste de compressão diametral	45
Figura 4.7 – Desenvolvimento de trincas durante o teste. As imagens são relacionadas às posições diferentes na curva	45
Figura 4.8 – Danos causados no disco após carregamento referente à etapa 5 até o fim do teste	46
Figura 5.1 – Densidade à verde (ρ_V) dos grupos de amostras com e sem inibidores de crescimento de grão	50
Figura 5.2 – Densidade aparente (ρ_A) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III/1450°C	51
Figura 5.3 – Densidade relativa (ρ_R) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III/1450°C	52
Figura 5.4 – Massa Específica Aparente (MEA) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III/1450°C	53
Figura 5.5 – Micrografias óticas com aumento de 200x das indentações das amostras sinterizadas a 1450°C utilizadas nos cálculos de dureza (HV30); (a) sem inibidor (b) com inibidor	55
Figura 5.6 – Dureza Vickers das amostras de metal duro sinterizadas	56
Figura 5.7 – Micrografias óticas com aumento de 320x das trincas utilizadas nos cálculos de tenacidade a fratura das amostras; (A) amostras sem inibidores (B) amostras com inibidores	59
Figura 5.8 – Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas de metal duro	60
Figura 5.9 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras sem inibidor	61
Figura 5.10 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras com inibidores	62
Figura 5.11 – Micrografia da amostra de WC-10%Co sem inibidor sinterizada a 1350°C	66

Figura 5.12 – Micrografia da amostra de WC-10%Co com inibidor sinterizada a 1350°C	66
Figura 5.13 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra sem inibidor sinterizada a 1350°C	67
Figura 5.14 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co sem inibidor	68
Figura 5.15 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1350°C	69
Figura 5.16 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra com inibidor sinterizada a 1350°C	70
Figura 5.17 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co com inibidor	70
Figura 5.18 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidores sinterizada a 1350°C	71
Figura 5.19 – Microestrutura da amostra sem inibidores sinterizada a 1400°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 7000x; (b) ampliação de 15000x	72
Figura 5.20 – Microestrutura da amostra com inibidores sinterizada a 1400°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 10000x; (b) ampliação de 12000x	72
Figura 5.21 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C	73
Figura 5.22 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C	73
Figura 5.23 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidores sinterizada a 1400°C	74
Figura 5.24 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra com inibidor sinterizada a 1400°C	75
Figura 5.25 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1400°C	76
Figura 5.26 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidores sinterizada a 1400°C	77
Figura 5.27 – Microestrutura da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 12000x; (b) ampliação de 15000x	78
Figura 5.28 – Microestrutura da amostra com inibidores sinterizada a 1450°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 12000x; (b) ampliação de 15000x	78

Figura 5.29 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C	79
Figura 5.30 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C	79
Figura 5.31 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C.....	80
Figura 5.32 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C.....	81
Figura 5.33 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C	81
Figura 5.34 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C	82

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Fatos Históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro.....	6
Tabela 3.2 – Propriedades gerais dos carbetos metálicos.....	10
Tabela 3.3 – Classificação de tamanho de grão de WC	16
Tabela 3.4 – Dureza e tenacidade à fratura de WC - Co sinterizado usando pós nanométricos como relatado na literatura aberta	27
Tabela 4.1 – Composição Química do pó de WC puro	32
Tabela 4.2 – Composição Química do pó de WC com inibidor.....	32
Tabela 4.3 – Composição Química do pó de Co	32
Tabela 4.4 – Condições de Sinterização por fase líquida à Vácuo.....	38
Tabela 5.1 – Densidade das amostras sem inibidores de crescimento de grão	49
Tabela 5.2 – Densidade das amostras com inibidores de crescimento de grão	50
Tabela 5.3 – Composição nominal e densificação de carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC	54
Tabela 5.4 – Dureza Vickers (HV30) das amostras sinterizadas	54
Tabela 5.5 – Composição nominal e dureza Vickers de carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC	57
Tabela 5.6 – Tenacidade à Fratura (K _{IC}) das amostras sinterizadas.....	58
Tabela 5.7 – Composição nominal e tenacidade à fratura (K _{IC}) de carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC	59
Tabela 5.8 – Propriedades mecânicas para as amostras sem inibidores de crescimento de grão	63
Tabela 5.9 – Propriedades mecânicas para as amostras com inibidores de crescimento de grão	63
Tabela 5.10 – Limites de resistência de acordo com a literatura.....	64

Índice de Símbolos

WC/10%pCo – carbeto de Tungstênio com 10% de cobalto

VC – carbeto de Vanádio

Cr₃C₂ – carbeto de Cromo

NbC – carbeto de Nióbio

TaC – carbeto de Tântalo

HV₃₀ – Dureza Vickers

K_{IC} – Tenacidade à fratura

σ_e – tensão limite de escoamento

σ_m – tensão máxima em compressão

GPa - unidade de medida em Giga Pascal

MPa – unidade de medida em Mega Pascal

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

CVD – deposição química de vapores

°C – unidade de temperatura na escala Celsius

nm – unidade de medida em nanômetros

μm – unidade de medida em micrômetros

LCM – Livre Caminho Médio

L/C – Ligante – Carbeto

Kgf – unidade de medida em quilograma-força

SE – elétrons secundários

BSE – elétrons retroespalhados

Resumo

O metal duro é um compósito de matriz metálica que tem grande aplicação devido às suas propriedades, que aliam alta dureza e resistência ao desgaste, e elevada tenacidade. É composto por uma fase frágil, o WC, e uma fase dúctil, geralmente o Co. As propriedades mecânicas do compósito WC-Co, são dependentes das características microestruturais do material, assim como seu processamento. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos inibidores de crescimento de grão VC/Cr₃C₂, nas propriedades mecânicas do metal duro com pó de WC nanoestruturado, utilizando 10% em peso de Co como ligante. Amostras de WC-10%pCo foram obtidas por sinterização convencional à vácuo em temperaturas de 1350-1400-1450°C por 1 hora. Para fins comparativos, foram utilizadas amostras com e sem inibidores de crescimento de grãos. As propriedades mecânicas obtidas foram dureza Vickers (HV30), tenacidade à fratura (K_{1C}), tensão limite de escoamento (σ_e) e tensão máxima em compressão (σ_m). Os melhores resultados foram superiores aos citados na literatura para as mesmas condições. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), aliada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi possível obter micrografias em aumentos entre 12000x e 15000x. As amostras sinterizadas revelaram uma boa sinterização e a formação de grãos de WC em “lagos” de Co - estrutura típica para o metal duro. A distribuição homogênea dos elementos W, C e Co nas amostras, puderam ser observadas com a análise EDS por mapeamento. Os resultados mostraram que os inibidores de crescimento de grãos - VC/Cr₃C₂ – foram eficientes na melhoria das propriedades mecânicas do compósito WC-10%pCo com partículas de WC nanométricas.

Abstract

The hard metal is a composite of a metallic matrix that has a wide application because of its properties, which combines high hardness to wear resistance and high toughness . It consists of a weak phase, the WC, and a ductile phase, usually Co. The mechanical properties of WC-Co composites are dependent on the microstructural characteristics of the material, as well as its processing. In this context, the objective was to evaluate the influence of grain growth inhibitors VC/Cr₃C₂ on the mechanical properties of the hard metal with nanostructured WC powder, using 10wt% of Co as a binder. WC-10wtCo samples were performed by conventional vacuum sintering at temperatures 1350-1400-1450 °C for 1 hour. For comparative purposes, it was made samples with and without grain growth inhibitors. The mensured mechanical properties were Vickers hardness (HV30), fracture hardness (K1c), yield strength and ultimate compressive strength. The best results were higher than those mentioned in the literature for the same conditions. The scanning electron microscopy (SEM), combined with energy dispersive spectroscopy (EDS) allowed to obtain micrographs between 12000x and 15000x magnifications. The sintered samples revealed a good sintering and the formation of WC grains in "pools" of Co - typical structure for hard metal. The homogeneous distribution of elements W, C and Co in the samples could be observed with the analysis by EDS mapping. The results showed that the grain growth inhibitors - VC/Cr₃C₂ - were effective in improving the mechanical properties of the composite WC-10wt%Co with nanosized particles of WC.

Capítulo 1 – Introdução

O processamento de metal duro é normalmente realizado pela Metalurgia do Pó tendo grande importância tecnológica, devido as suas diversas aplicações. Desde o início do século 20, o metal duro tem sido amplamente utilizado em processos de fabricação que exijam a combinação de alta dureza, tenacidade a fratura e resistência ao desgaste (Torres *et al.*, 2009).

O Co é o metal mais frequentemente utilizado como fase ligante para a produção de metal duro com ligas de WC e Co variando sua porcentagem em peso. Isto devido à fácil molhabilidade do WC pelo Co líquido na temperatura de sinterização (Da Silva *et al.*, 2001).

Geralmente o processamento de WC-Co é realizado através de uma rota convencional industrial, onde o processo consiste na preparação do pó de W e Co, seguido da carbonização do W, e finalmente, a mistura entre WC e Co para formação do compósito. A obtenção do metal duro neste trabalho ocorre através da sinterização em fase líquida do pó de WC com o pó de Co, à temperatura de aproximadamente 1400°C, na qual o Co difunde pela estrutura atingindo a homogeneidade e densidade desejada (Alibert, 2001; Fang *et al.*, 2009).

As propriedades do metal duro são dependentes da composição, das características dos pós de partida e do processo de fabricação. Portanto, o tamanho de grão, a quantidade de fase ligante, a homogeneidade da microestrutura e a porosidade afetam as propriedades mecânicas do material. Em alguns casos, durante a sinterização, quantidades pequenas de outros carbetos refratários são adicionadas para inibir o crescimento de grão do WC que ocorre durante a sinterização e para melhorar algumas propriedades (Da Silva *et al.*, 2001; Fang *et al.*, 2009).

O interesse no metal duro com tamanho de grão nanométrico deriva do entendimento que há um aumento generalizado da dureza com uma diminuição no tamanho do grão do carbeto de tungstênio (Fang *et al.*, 2009).

Por esta razão, a sinterização de carbetos vem evoluindo cada vez mais nos últimos anos, devido às melhorias das propriedades, bem como o desenvolvimento tecnológico caracterizado por uma variedade de técnicas.

Sendo assim o presente trabalho visa estudar a influencia dos inibidores de crescimento de grãos durante a sinterização do pó de WC com a adição de carbetos refratários do tipo VC, Cr_3C_2 , sobretudo investigar as suas propriedades mecânicas, tendo como referência o WC puro sinterizado.

Capítulo 2 – Objetivos e Justificativas

2.1 Objetivos

Desde o início do século 20, o metal duro tem sido amplamente utilizado em muitos processos de fabricação que utilizam a sua combinação de alta dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste.

Durante os últimos anos, houve um grande aumento no uso do metal duro com granulometria ultrafina e nanométrica. Este acelerado crescimento da aplicação do metal duro de microestrutura refinada é devido ao aperfeiçoamento de seu desempenho, o qual em muitas aplicações excede o desempenho do metal duro com maior tamanho de grãos de WC.

Sendo assim, este trabalho visa avaliar a influência dos inibidores de crescimento de grãos que ocorrem durante a sinterização de WC-Co nas propriedades mecânicas do metal duro. Para alcançar o principal objetivo, este trabalho apresenta os seguintes objetivos exploratórios:

- Avaliar a influência das temperaturas de 1350°C, 1400°C e 1450°C na sinterização – densificação (com e sem inibidores);
- Avaliar e comparar as propriedades mecânicas das amostras produzidas através da dureza, tenacidade à fratura, tensão limite de escoamento e tensão máxima em compressão.
- Realizar a caracterização microestrutural dos corpos sinterizados através do MEV e EDS por mapeamento de raios X.

2.2 Justificativas

A maioria das ferramentas de corte destinadas à usinagem, indústrias de mineração, construção civil dentre outras apresenta o metal duro como um dos materiais mais utilizados para a produção destas ferramentas. Entretanto as ferramentas de metal duro são na sua maioria importadas, o que causa atraso tecnológico ao país. Assim, a nacionalização da produção dessas ferramentas, através de uma tecnologia que possa ser viável economicamente, possibilita competir com produtos já existentes.

O aumento da qualidade de materiais a base de metal duro proporciona a melhoria na fabricação de peças com propriedades distintas, específicas e elevadas, possibilitando uma ampla aplicação desses materiais em diversas áreas.

Por isso, neste trabalho, tem-se o desenvolvimento de um material a base de WC-Co com propriedades elevadas por causa da utilização de pó nanométrico de WC e aditivos inibidores de crescimento de grão, visando posterior uso em aplicações em pequenas brocas (odontologia, circuitos integrados, etc).

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – Breve Histórico

A ascensão do carbetto de tungstênio na indústria deu-se no momento em que Henri Moissan, em 1893 descobriu através de um método para fabricação de diamantes sintéticos, o primeiro carbetto de tungstênio (WC) (Kim, 2004). Em 1920 Karl Schorter percebeu que este material possuía uma alta fragilidade e desenvolveu um processo de compactação e sinterização empregando monocarbeto de tungstênio com 6% de cobalto e com isso formou-se o primeiro metal duro que recebeu sua composição básica sendo mantida até hoje.

Produto da metalurgia do pó, o metal duro é composto de materiais duros tais como WC, TiC, dispersos em uma matriz, geralmente Co que atua como ligante. Sua dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, fazendo dele no início o mais importante material para as ferramentas de corte.

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

Na década de 30 foram realizadas modificações no processo de Schroter na tentativa de mudar a fase dura (WC), surgindo outros carbeto como, carbetto de titânio (TiC), carbetto de tântalo (TaC) e carbetto de nióbio (NbC), como pode ser observado na Tabela 3.1 (Kim, 2004).

No início da década de 40, quase a metade do carbetto sinterizado era utilizado como ferramentas para a mineração quando, Josef Helbruege trouxe da Alemanha a tecnologia da Krupp. O metal duro começou a ser produzido no Brasil na extinta Cervin Indústria e Comércio Ltda para produtos especiais e, paralelamente, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do pesquisador Engenheiro Ary Torres. O fundador da Brassinter, nesse mesmo período, iniciou a fabricação de pastilhas de metal duro para o uso de ferramentas de usinagem. A maior parte das ferramentas de corte era soldada ou parcialmente fixada em suportes. Neste período o metal duro foi taxado como um material caro, e ninguém sugeriria descartá-lo devido ao desgaste. Não somente o custo da re-moagem, mas também o custo do tempo-perdido era um fator importante. Entretanto os custos de mão-de-obra

aumentaram, e, tornou-se mais barato substituir a ferramenta por uma pastilha de metal duro soldado, por uma em que a pastilha seria fixada com precisão ao seu suporte (Brookes, 1995)

Tabela 3.1 – Fatos Históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro (Brookes, K. J. A., 1995)

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

Obs.: Todas as datas são aproximadas.

A vida útil desse tipo de ferramenta poderia ser estendida adicionando mais bordas ou cantos de corte à pastilha (Brookes, 1995). Por exemplo, poderiam ter até seis cantos em uma pastilha em formato triangular ou oito em quadrangular. As fixações intercambiáveis eram formas simples, planas em ambos os lados e com provisão para fixação, acrescentadas de saídas de cavacos (Friedrich, 2009).

Desenvolveu-se logo a indústria do condicionamento, com as companhias que compravam pastilhas desgastadas por preço de sucata, remoendo em tamanhos menores e vendendo por preços baixos, além de garantir um desempenho

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

Nas indústrias da mineração e de petróleo, o metal duro já havia substituído o aço como material de perfuração de rochas, quando houve uma nova revolução, onde foi mostrado que através de repetidas batidas quebram-se as rochas, e isso tem um melhor desempenho em relação à ação cortante. Assim, os *cross-bits* (insertos de corte) de projetos anteriores foram substituídos em sua maior parte por *button-bits* (insertos de impacto) sem ação cortante, projetados expressamente para despedaçar as rochas somente pelo impacto e cisalhamento (Brookes, 1995).

Há outras aplicações, agora convencionais para o metal duro, que em 1946 eram desconhecidas. Assim uma grande parte da população, utiliza canetas esferográficas cujas pontas são de metal duro; igualmente, como as brocas para trabalhos de marcenaria ou alvenaria (Brookes, 1995).

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

O desenvolvimento do metal duro se deu a partir do momento que houve uma redução do número de fornecedores independentes de pós. Quarenta a cinquenta anos atrás era comum, para empresas que produziam metal duro, fabricarem seus próprios pós. Hoje, poucas destas companhias remanescem; notadamente por pressões comerciais, mas também por causa das mudanças na operação.

Atualmente, a maior parte dos produtores de ferramentas de metal duro compra os pós de grandes fornecedores mundiais como *H.C.Starck* ou *Osram Sylvania*. Isto leva a vantagem como menor preço devido à produção em escala, um controle de qualidade mais preciso, diminuição de investimentos em tecnologia de fabricação de pós e desvantagens como produção de produtos finais com características distintas. Porém ainda restam empresas que produzem seus próprios pós, que inclui alguns especialistas em ferramentas de mineração que podem operar plantas contínuas e econômicas para pós grosseiros de carbeto de tungstênio; alguns, como a *Corea Tungsten*, cujos produtos principais são metais duros intermediários, e gigantes como a *Kennametal* (Brookes, 1995).

Ao longo das últimas décadas, estudos foram dirigidos para a síntese e sinterização de carbeto de tungstênio, objetivando a fabricação de materiais com melhores propriedades necessárias às operações de usinagem dentro dos padrões de rapidez, qualidade e custos necessários a uma produção economicamente viável aliado a nanotecnologia. Entre as melhorias está o uso mais freqüente de micro grãos de carbeto, que combinam boa tenacidade à fratura com excelente dureza e resistência ao desgaste e são particularmente apropriados para ferramentas que operam continuamente, e, recentemente o desenvolvimento de pós nanométricos de WC. Também podem ser citados os aditivos para refino de grão como o carbeto de vanádio (VC) e a aplicação de cobertura de carbonitreto por meio de CVD e/ou do PVD em pastilhas destinadas à corte. Igualmente, a qualidade comercial do Co obteve considerável melhora, sendo hoje um material padronizado (Fang *et al.*, 2009).

Assim, ligas de metal duro WC-Co são até hoje de grande importância tecnológica devido a sua excepcional dureza e tenacidade, sendo aplicados na área de corte de metais, madeira, plástico, usinagem e fabricação de peças resistentes ao desgaste.

3.2 – Metal Duro – WC- Co

O metal duro é um material compósito (cerâmico-metal), constituído por uma fase dura composta por grãos cerâmicos de carbeto de tungstênio (WC) embebidos em uma fase ligante tenaz de cobalto (Co) (Allibert, 2001). O cobalto percola (ou cimenta) as partículas de WC, formando um compósito (WC-Co), o mais importante dos carbeto cimentados.

A formação do metal duro ocorre através da sinterização em fase líquida do pó de carbeto de tungstênio com o pó de cobalto, à temperatura de aproximadamente 1400°C, na qual o cobalto difunde-se pela estrutura atingindo a homogeneidade e densidade desejada. Uma estrutura típica do WC-Co é mostrada na Figura 3.1.

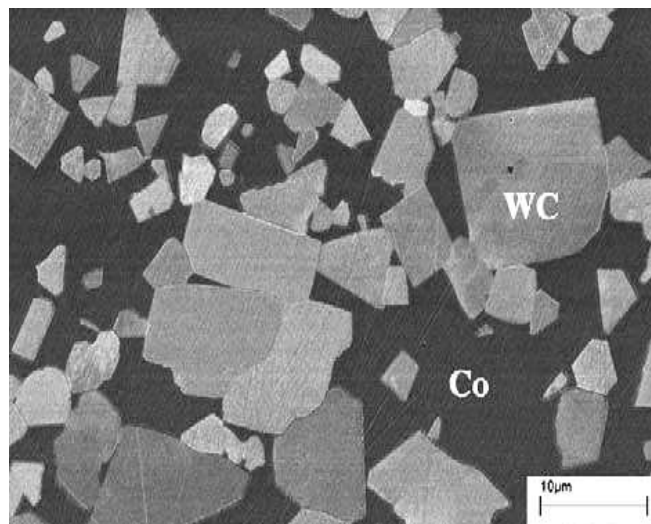


Figura 3.1 - Microscopia típica do WC-Co obtido por microscopia eletrônica (Hugosson *et al.*, 2003)

Ambas as fases podem ser modificadas com o objetivo de alcançar as propriedades finais desejadas (Upadhyaya, 2001). A quantidade de ligante está diretamente relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quanto maior a quantidade de ligante a dureza do material diminui e a resistência a fratura aumenta.

Metal duro possui elevada dureza, boa resistência ao desgaste aliada a uma boa tenacidade à fratura, além de serem utilizados em altas temperaturas. Esses materiais vêm sendo largamente usados na indústria devido à excelente combinação de propriedades de resistência a abrasão, ao impacto, a compressão, alto módulo

de elasticidade, resistência ao choque térmico e à corrosão (Yao *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2009).

Suas principais aplicações incluem as ferramentas de corte, brocas para perfuração de poços de óleo e gás, matrizes de compactação, punções, componentes para moagem de alta energia, entre outras (Yao *et al.*, 2003).

Como mencionado acima, a composição clássica do carbetos cementado é WC-Co. As principais características microestruturais estão diretamente ligadas ao tamanho de grão do WC, a ligação interfacial entre as duas fases e a quantidade de fase ligante.

Como em todos os compósitos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes, podendo estas serem variadas para se obter melhorias nas características do material.

Também podem ser usados outros carbetos diferentes tais como, TiC, TaC e VC que atuam como inibidores do crescimento de grãos, melhorando a resistência, à oxidação e aumentando a estabilidade térmica (Da Silva *et al.*, 2001). A Tabela 3.2 mostra as propriedades de outros carbetos que vem sendo aplicados como inibidores do crescimento de grãos em processo de sinterização em fase líquida de WC-Co.

Tabela 3.2 - Propriedades gerais de carbetos metálicos (Scussel, 1992).

<i>Material</i>	<i>Dureza (HV)</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Temperatura de Fusão(°C)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Expansão Térmica (μm/m.k)</i>
WC	22	hexagonal	2800	15,63	5,2
W ₂ C	30	hexagonal	2777	17,3	-
TiC	30	cúbico	3100	4,94	7,7
VC	29	cúbico	2700	5,71	7,2
HfC	26	cúbico	3900	12,76	6,6
ZrC	27	cúbico	3400	6,56	6,7
NbC	20	cúbico	3600	7,8	6,7
TaC	18	cúbico	3800	14,50	6,3
Cr ₃ C ₂	14	ortorrômbico	1800	6,66	10,3

Sendo assim as propriedades físicas do metal duro são dependentes da rota de processamento para sua fabricação, da microestrutura e composição final (Gomes, 1995).

3.3 – Processamento do Metal Duro

O processamento do metal duro é realizado pelas rotas convencionais da metalurgia do pó, onde os pós de partidas passam por três etapas fundamentais sendo a mistura dos componentes, compactação e sinterização.

Este processo baseia-se na compactação de pós misturados em suas devidas proporções até completa homogeneização e em seguida a peça é levada a um forno com aquecimento controlado, onde é realizada a sinterização do material, que tem como objetivo principal promover um produto com a forma desejada, composição química e propriedades mecânicas controladas (Brito *et al.*, 2007). A seguir serão descritos detalhadamente as etapas do processamento do metal duro.

3.3.1 – Mistura dos Componentes

A mistura adequada dos componentes, na proporção desejada, é essencial para finalizar uma peça após a sinterização, dentro das propriedades mecânicas desejadas. Esse procedimento tem basicamente dois objetivos: dar ao pó condições necessárias ao processamento posterior, e produzir pós com boa dispersão dos constituintes (Gille *et al.*, 2000).

A mistura uniforme proporciona uma microestrutura homogênea ao final do processo. Para melhorar esta homogeneização é adicionado a mistura uma pequena quantidade de lubrificante, com a função de diminuir o atrito entre partículas da mistura, e também das partículas com a parede da matriz durante o processo de compactação.

3.3.2 – Compactação

A compactação é responsável pela geometria e densificação da mistura de pós. São empregadas durante o processo de compactação matrizes com o formato do produto final desejado. O tamanho da matriz deve ser superior ao tamanho do produto final para permitir a retração dimensional que ocorre durante a fase de sinterização. Geralmente, as pressões utilizadas na compactação a frio são da ordem de 200 MPa, o uso de pressões muito elevadas provocam maior desgaste da matriz. Lembrando que o pistão no ato da compactação deve ser retirado lentamente para evitar a formação de trincas e atenuar os efeitos da recuperação elástica (Stokes *et al.*, 2008).

3.3.3 – Sinterização

No processo de fabricação do metal duro a sinterização é uma das etapas mais importantes, uma vez que é nesta etapa que o compactado resultante da conformação dos pós é exposto à máxima temperatura. Durante a sinterização, várias mudanças ocorrem na estrutura do metal duro, entre elas a densificação e o crescimento de grãos. No processamento do metal duro, o objetivo principal é obter um corpo sinterizado com distribuição de tamanho de grãos bem definidos e com densidade máxima (Brito *et al.*, 2007).

As variáveis do processo de sinterização, tais como, tempo, pressão e temperaturas de sinterização são determinadas visando obter-se um corpo com porosidade, tamanho de grão, resistência mecânica ou qualquer outra propriedade definida. Dependendo do tipo de interação entre os componentes e as condições do processo, a sinterização de misturas de pó pode ser classificada em sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida (Allibert, 2001).

O processo de sinterização constitui-se de três etapas representadas num gráfico tempo/temperatura mostrada na Figura 3.2. Na primeira etapa, “remoção de aglomerante”, ocorre à eliminação do lubrificante/aglomerante orgânico que é adicionado para facilitar a compactação e a redução do atrito entre as partes. A segunda etapa, “aquecimento”, prolonga-se até a temperatura de sinterização. O “patamar de sinterização” é atingido na terceira e última etapa e permanece na temperatura de sinterização, onde é promovida uma total densificação (fechamento

de porosidade), porém o uso de tempos elevados nesta etapa pode induzir o crescimento de grão (Allibert, 2001).

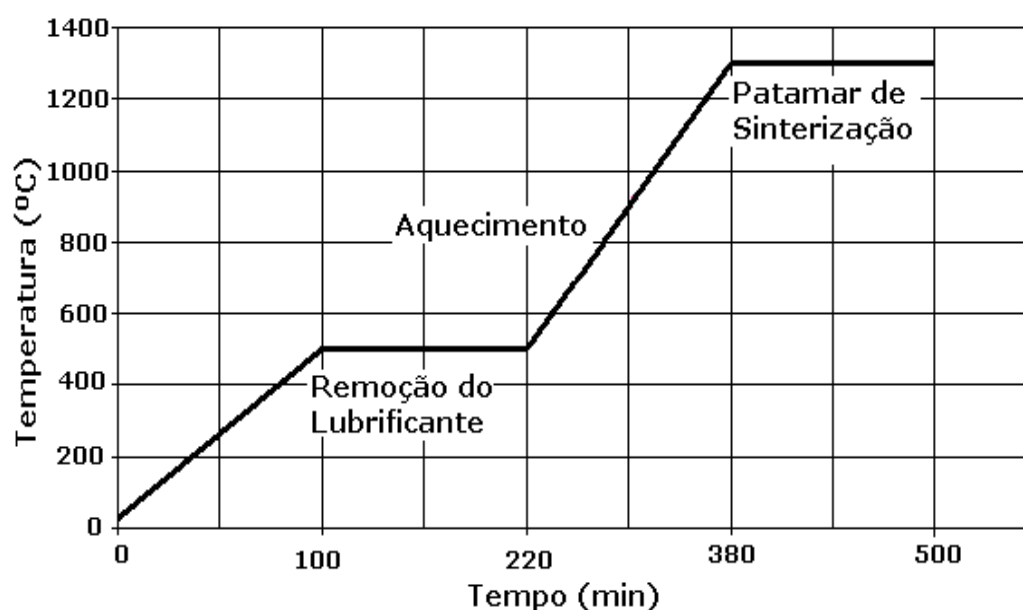


Figura 3.2 – Gráfico indicando o perfil de temperatura utilizada na sinterização do WC-10%Co (Torres *et al.*, 2009).

Na sinterização, o Co desempenha o papel de ligante das partículas de WC, sendo o agente formador de fase líquida. A temperatura de tratamento varia entre 1350 e 1550°C, com isso o Co forma um eutético com o W e C e promove o molhamento do WC. Este tratamento é chamado de sinterização por fase líquida (Allibert, 2001; Romanova *et al.*, 1972). A Figura 3.3 ilustra esquematicamente as etapas da sinterização em fase líquida.

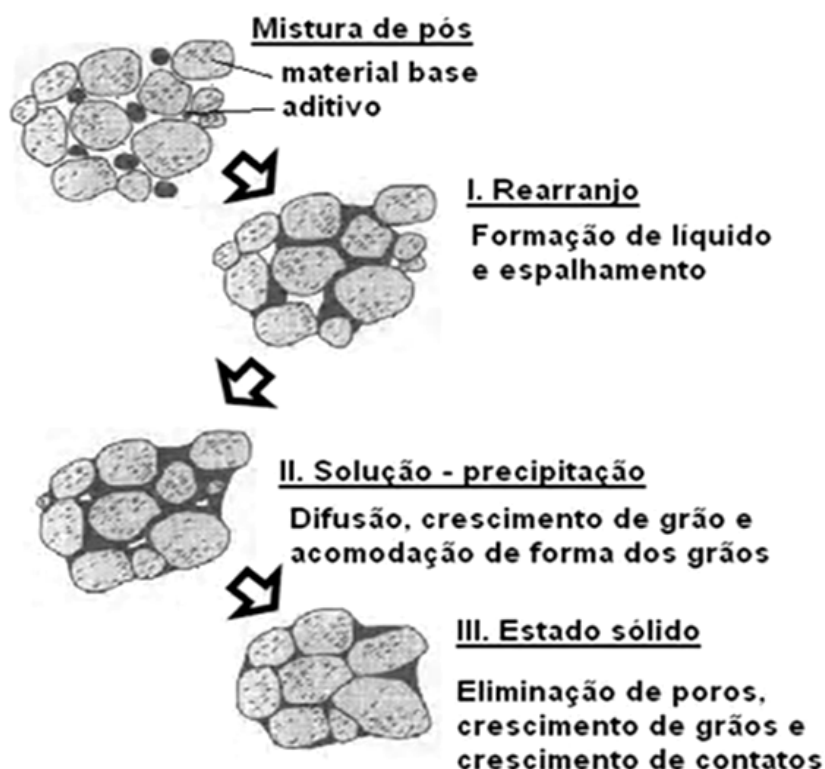


Figura 3.3 – Estágios da sinterização por fase líquida (German, 1985).

O processo de sinterização em fase líquida divide o processo de densificação em três estágios que se desenvolvem ao mesmo tempo, com cada um dos estágios descritos em relação ao mecanismo dominante naquele estágio. Os mecanismos são: rearranjo, solução-reprecipitação e estado sólido.

Durante o primeiro estágio, rearranjo de partículas, o compactado comporta-se como um sólido viscoso devido à fração de densificação ser dependente da quantidade de líquido, tamanho de partículas e solubilidade do sólido no líquido (German, 1985).

O segundo estágio da sinterização por fase líquida é o de solução – precipitação, que é caracterizado pela dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes. Este estágio é caracterizado por densificação, acomodação de forma de grãos, eliminação de poros e coalescimento de pescoços (German, 1985).

O último estágio característico de sinterização via fase líquida é marcado pela diminuição da taxa de densificação ou completa cessação da mesma, causada pelas maiores distâncias de difusão. Geralmente é o estágio mais demorado e é acompanhado por mudanças na forma das partículas, o que favorece uma melhor densificação (German, 1985).

O sistema WC-Co é um dos melhores no que diz respeito ao metal duro. Isto é devido a três razões principais:

- I – o fácil molhamento das partículas de WC;
- II – Co dissolve uma significativa quantidade de WC, e este não dissolve Co;
- III – este sistema tem um ponto eutético ternário em 1275°C.

As duas primeiras características contribuem para uma boa sinterabilidade, além de aumentar a aderência entre as fases WC e Co, melhorando assim as propriedades mecânicas. A terceira característica faz com que a liga deste sistema sinterize em temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão do Co e, da temperatura de sinterização de outros sistemas (Da Silva *et al.*, 2001).

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

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

3.4 – Metal Duro a partir de pós Nanométricos

Pesquisas vêm sendo realizadas para a síntese e sinterização de carbeto de tungstênio em pó na escala nanométrica a fim de produzir materiais de carbeto de tungstênio com estrutura de grão nanocristalina, visto que um aumento generalizado da dureza ocorre através da diminuição do tamanho do grão do carbeto de tungstênio (WC).

Uma variedade de termos é usada para descrever os pós sinterizados de metal duro com diferentes tamanhos de grão. Na Tabela 3.3 tem-se a classificação de tamanho de grãos de WC desenvolvida pela *German Fachverband für Pulvermetallurgie*.

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

Tabela 3.3 – Classificação de tamanho de grãos de WC (Voigt *et al.*, 2005).

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

Durante os últimos anos, houve um grande aumento no uso contínuo do WC nanométrico. Primeiramente foi aplicado como ferramentas de corte para madeira e brocas de perfuração assim não só pela quantidade como também a variedade de aplicações e pelo pequeno desgaste destas ferramentas sua demanda aumentou consideravelmente (Gille *et al.*, 2002).

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

As tecnologias de processamento para a produção de carbetos de tungstênio com tamanhos de grãos em nanoescala, variam das melhorias da sinterização convencional, ao uso de técnicas mais radicais, tais como métodos de conversão de pulverização e deposição química de vapor. Há também uma grande quantidade de pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos no que diz a respeito a sinterização, pois pós de WC nanocristalinos perdem as suas características em nanoescala após a sinterização, devido ao rápido crescimento de grãos (Fang *et al* 2009).

Sendo assim, devido à forte influência do tamanho de grão na sinterização e densificação, é necessário o uso de aditivos inibidores de crescimento de grão, como VC, Cr_3C_2 (Schubert *et al.*, 1998), os quais proporcionam uma microestrutura mais homogênea e resistente ao metal duro.

3.5 – Inibidores de Crescimento de Grãos

Inibidores de crescimento de grãos são utilizados para reduzir o crescimento de grãos durante a sinterização de materiais a partir de pós com tamanhos de grão fino e ultrafino de WC-Co. Os inibidores comumente usados incluem o carbeto de cromo, carbeto de tântalo e o carbeto de vanádio. Sua relativa eficácia pode ser classificada na ordem:

$$\text{VC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{NbC} > \text{TaC}$$

Outras considerações, tais como a resistência à corrosão e dureza também são fatores que definem a escolha dos inibidores de crescimento dos grãos.

Sadangi *et al.* (1999) efetuando um estudo aprofundado sobre os efeitos da adição de inibidores no crescimento de grãos em WC-Co, concluiu que o VC ou Cr_3C_2 são mais eficazes em inibir o crescimento de grãos, por terem maior solubilidade e difusividade na fase ligante do Co. A dissolução do VC e Cr_3C_2 na fase ligante suprime a solução e re-precipitação do WC, que é o mecanismo de crescimento de grãos durante a sinterização de materiais de WC-Co. Com base nesta teoria, os inibidores de crescimento de grãos são incorporados em uma solução sólida da fase Co. Esta solução sólida inibe o crescimento grão em baixo ponto de fusão na fase líquida ternária, em temperaturas na faixa de 1200-1250°C. Uma vez que estas soluções de baixo ponto de fusão estejam saturadas com elementos que inibem o crescimento de grãos. A dissolução do W e C na fase ligante é impedida e o crescimento dos grãos é minimizado.

Lay e colaboradores (2002) investigaram a microestrutura do WC-Co dopado com VC- Cr_3C_2 usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Neste trabalho, o interesse principal foi determinar a localização do vanádio via microanálise após a sinterização em fase líquida, com o objetivo de ter uma melhor compreensão do mecanismo de inibição do crescimento de grão. Seus resultados

foram atribuídos à eficácia do VC para a formação de uma fina camada de $(V,W)C_x$ depositada no cristal WC, com várias faces epitaxiais fixadas durante o processo de sinterização. A microscopia típica obtida do WC-Co dopado é mostrado na Figura 3.4. O WC aparece como cristais facetados indicados pelas setas, com o lagos de Co preenchendo os espaços entre os cristais lapidados.

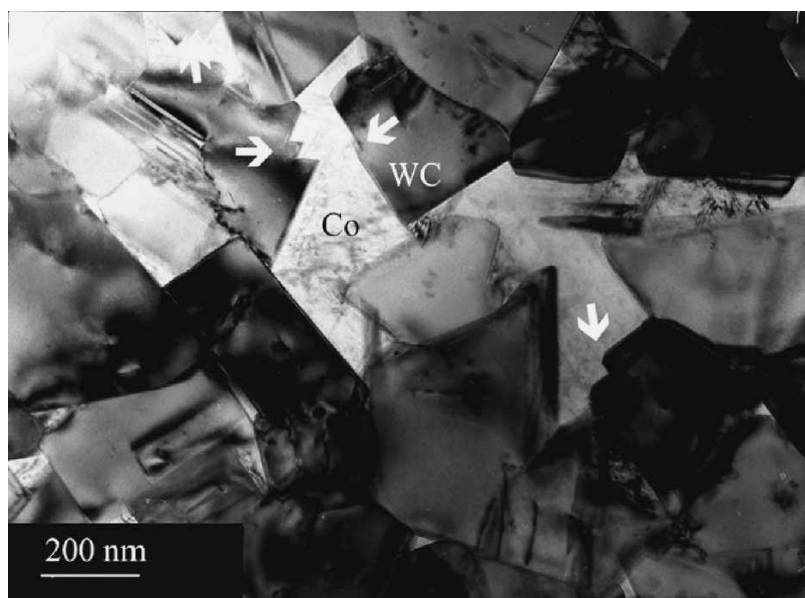


Figura 3.4 - Microestrutura da amostra WC/Co dopado com VC. As setas indicam a interface dos grãos de WC (Lay *et al.*, 2002).

Contudo, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) não é suficiente para localizar o V, pois é facilmente confundido com o ligante Co. Sendo assim, Lay *et al.*, (2002) realizou experiências através da microanálise, onde a presença do V foi evidenciada.

A Figura 3.5 apresenta o espectro visível dos espaços entre os cristais de WC mostrando ser uma fase rica em V. Um sinal pequeno de W foi indicado mostrando que cerca de 10% de W está presente no VC. Esta estimativa está de acordo com o limite de solubilidade do W no VC como indicado na literatura (Huang *et al.* 2005).

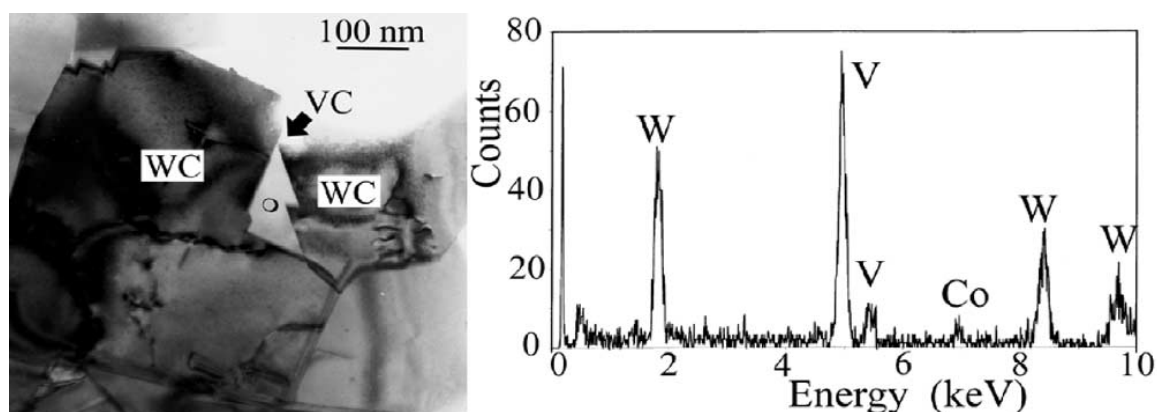


Figura 3.5 - Imagem por MET e espectro (EDS) de uma fase do WC rica em V (Lay S. et al.,2002).

A influência do Cr_3C_2 também foi observada por MET, percebendo-se que não houve diferença perceptível na microestrutura, sendo detectado o mesmo tipo de estrutura ao longo das interfaces WC-Co como mostrado na figura 3.6. As regiões escuras representam os grãos de WC e as regiões claras a mistura de VC com Cr_3C_2 .

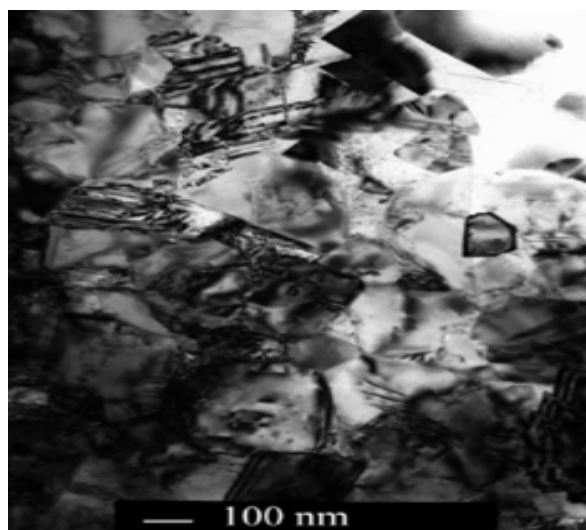


Figura 3.6 – Microestrutura do WC dopado com VC- Cr_3C_2 (Lay S. et al.,2002).

Quase todos os mecanismos de inibição de tamanho de grãos baseiam-se no crescimento de grãos do WC por solução ou re-precipitação, endurecendo na presença de fase líquida. Entretanto, os estudos também são necessários para compreender o papel do VC e do Cr_3C_2 no crescimento de grãos durante a sinterização em estado sólido.

A Figura 3.7 compara a morfologia dos grãos de WC-10%Co dopado com VC e o WC-10%Co não dopados a 1300° C. Os grãos dopados do WC formaram agregados com característica multifacetada na estrutura em camadas, enquanto que

WC não dopado se torna totalmente desenvolvido em forma de grãos prismáticos. Este resultado sugere que VC tem efetivamente atrasado a totalização da coalescência de partículas nanométricas, em cristais a temperaturas mais elevadas.

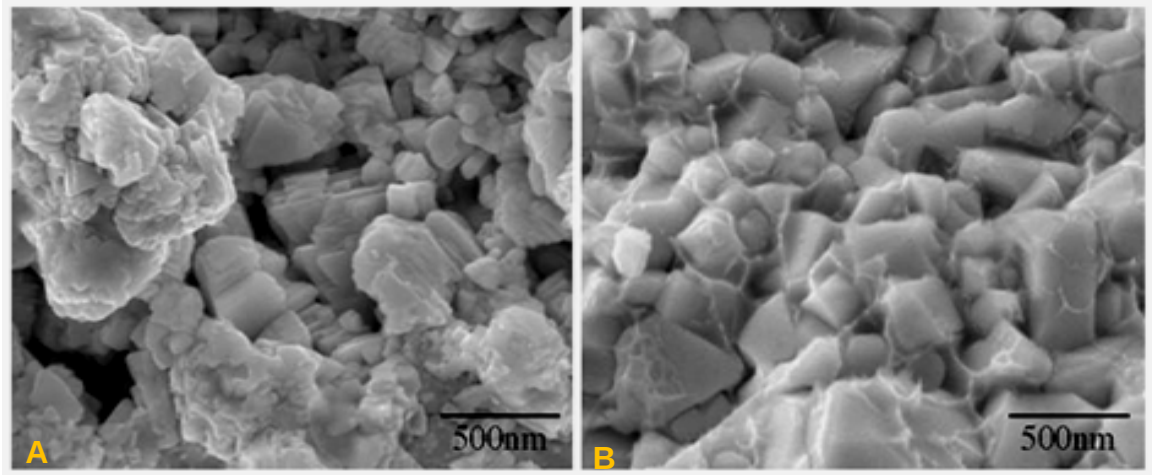


Figura 3.7 – (A) Micrografia do WC-Co dopado com VC e (B) WC-Co sem dopante, sinterizados a 1300°C (Wang X. *et al.*, 2008).

Yamamoto T. *et al* (2000) demonstrou a evolução da microestrutura do WC-Co dopado com VC, usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*), associada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) através dos limites de grãos de WC-Co e WC-WC. Verificou-se que a morfologia dos grãos do carbetto foram modificados em grande parte pela adição de VC. A análise EDS revelou uma formação de precipitados compostos por (W, V)C ao longo dos contornos de grãos demonstrando que o retardo de crescimentos de grãos de WC dopados com VC está relacionado com os precipitados nos cortonos de grãos, que são formados durante a sinterização via fase líquida, e conseqüentemente o crescimento dos grãos é retardado nos grãos de WC, podendo ser observado na Figura 3.8.

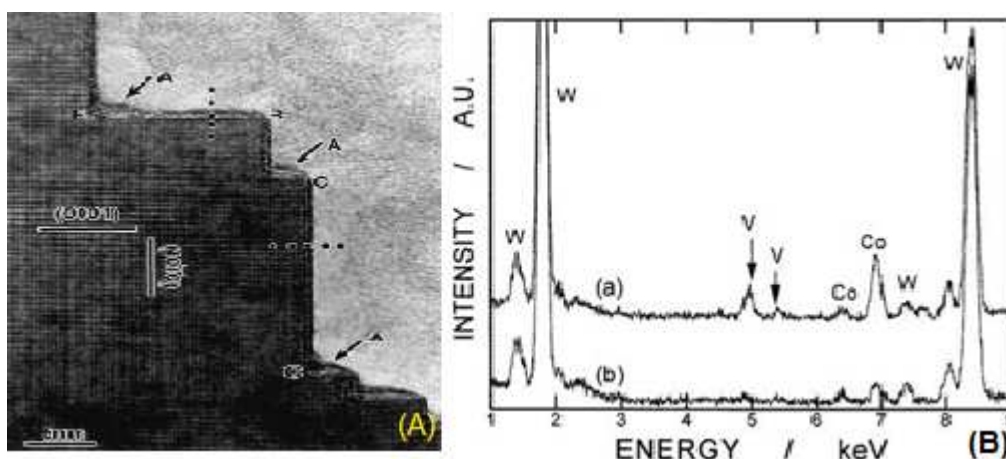


Figura 3.8 – (A) área utilizada para análise de EDS indicada pelos pontos da amostra dopada (B) espectro obtido a partir da interface do grão de WC (Yamamoto T. et al, 2000).

Através da Figura 3.8 (B), pode-se observar que o pico de V aparece claramente na interface WC-Co como demonstrado na linha (a), enquanto no interior dos grãos de WC não foi encontrado como observado na linha (b). Sendo confirmado claramente que o VC atua nas interfaces do WC-Co, retardando o crescimento dos grãos de WC.

O interesse principal neste estudo foi revelar a composição química e estrutural nos limites de grãos de WC-WC como mostrado na Figura 3.9.

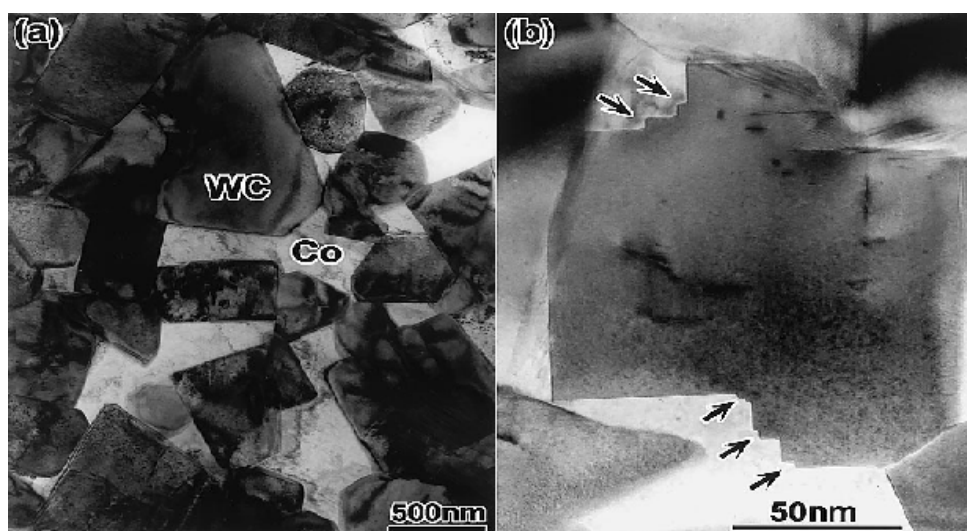


Figura 3.9 - microestruturas típicas (a) não dopada e (b) compostos dopados com VC (Yamamoto T. et al, 2000)

Como observado, o composto não dopado apresenta uma microestrutura conhecida que consiste de grãos de WC dispersas em uma fase metálica de Co, onde a maioria dos grãos é facetada. Os grãos com contraste escuro representam

os grãos de WC, e a fase em contraste branco indica a fase Co (a), enquanto que a morfologia do WC-Co sofreu mudanças em grande parte com a adição de VC, apresentado finas camadas ao longo dos contornos de grãos do WC-Co, como indicado pelas setas na figura (b). Esta característica de multi-fronteiras é típica do WC dopado com VC. O tamanho médio dos grãos do carbetto foi estimado em 0,67 μm no composto não dopado e 0,13 μm no dopado. Assim foi evidente determinar que uma pequena quantidade de VC é eficaz para inibir o crescimento de grão do WC.

3.6 – Propriedades Mecânicas do WC-Co nanoestruturado

É bem entendido que as propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização, ou seja, a dureza dos materiais é inversamente proporcional ao seu tamanho de grão e a resistência à fratura é inversamente proporcional à dureza, embora a relação entre a dureza e resistência à fratura pode não ser linear, quando os tamanhos de grão são extremamente pequenos (Fang *et al.*, 2009).

Os mecanismos de deformação dependem do contorno de grão do deslizamento de partículas e do controle dos processos de difusão (Fang *et al.*, 2009). Os contornos de grão em metais policristalinos também impedem o movimento das trincas, o que contribui para uma melhor tenacidade a fratura. Assim, a hipótese de que a tenacidade à fratura do compósito WC-Co tem a tendência a melhorar quando os tamanhos de grãos WC atingem a nano escala (Fang *et al.*, 2009).

O aumento da dureza sem comprometer a tenacidade e a resistência ao desgaste são as principais propriedades mecânicas desejadas na fabricação desses produtos (Zhang *et al.*, 2003).

Portanto, o interesse no metal duro com tamanho de grão nanométrico deriva de um entendimento que há um aumento generalizado da dureza com uma diminuição no tamanho do grão do carbetto de tungstênio (Roebuck, 1995).

3.6.1 - Densificação

Em geral, a temperatura de sinterização de um material diminui com a redução do tamanho das partículas, sugerindo que o início da sinterização seja uma função da temperatura. Isto é especialmente verdadeiro para pós nanométricos (Fang *et al*,2009).

Schubert (2000) relatou que até 85% de densificação de WC - Co foi realizado abaixo de 1280°C, quando os tamanhos de partículas foram menores que 0,3 μm , enquanto que até 70% da densificação realizado na mesma temperatura, quando o tamanho de grão foi de 0,7 μm , o que sugere que o início da sinterização é uma função do tamanho de grão.

A Figura 3.10 mostra os percentuais de densificação em função da temperatura de sinterização em vários tamanhos de partículas.

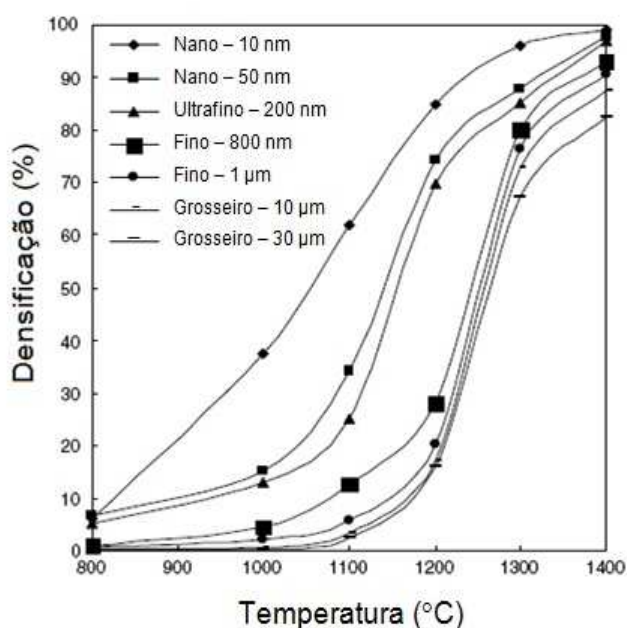


Figura 3.10 - Percentual de densificação em função da temperatura para diferentes tamanhos de grãos (Fang *et al*,2009).

Segundo Fang e colaboradores (2009), pode observar-se claramente que a temperatura de sinterização diminui progressivamente à medida que o tamanho inicial da partícula diminui de 50 para 10 nm. No entanto, parece que há pouca diferença entre as temperaturas de início de sinterização de partículas maiores que 1 μm . Observa-se também que aproximadamente 90% de densificação foram atingidas em sinterização de estado sólido com pó de tamanho de grão inicial de 10 nm.

3.6.2 - Dureza e tenacidade à fratura

A superioridade da dureza do metal duro ultrafino (0,2–0,5 μm) comparada com a dureza do submicron (0,5–0,8 μm) e fino (0,8–1,3 μm) com diferentes porcentagens de Co é observada na Figura 3.11.

Elevando-se a porcentagem de Co, a dureza do metal duro diminui, mas vê-se na partícula ultrafina uma qualidade nova de pó, pois mesmo com aumento considerável da %pCo tem-se uma dureza satisfatória.

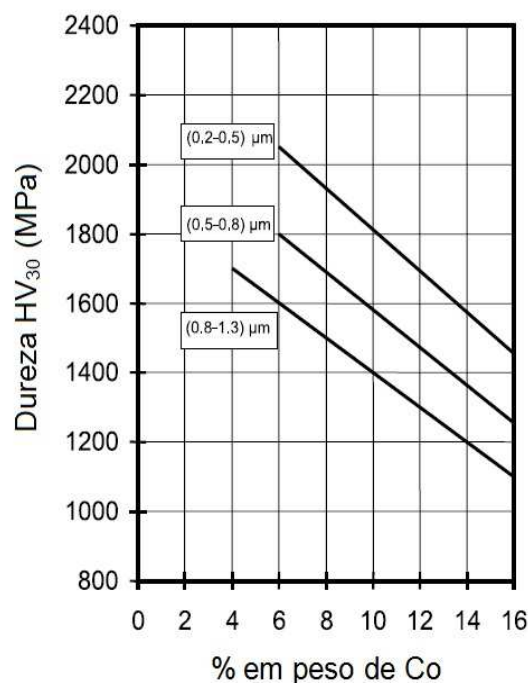


Figura 3.11 – Dureza do metal duro com tamanho de grão ultrafino (0,2-0,5 μm WC), submicron (0,5-0,8 μm WC) e fino (0,8-1,3 μm WC) com diferentes porcentagens de Co (Gille *et al.*, 2002).

O gráfico da Figura 3.12 mostra a combinação de dureza (HV) e tenacidade à fratura (K_{1c}) para o metal duro convencional ($>1 \mu\text{m}$) e ultrafino (0,2-0,5 μm).

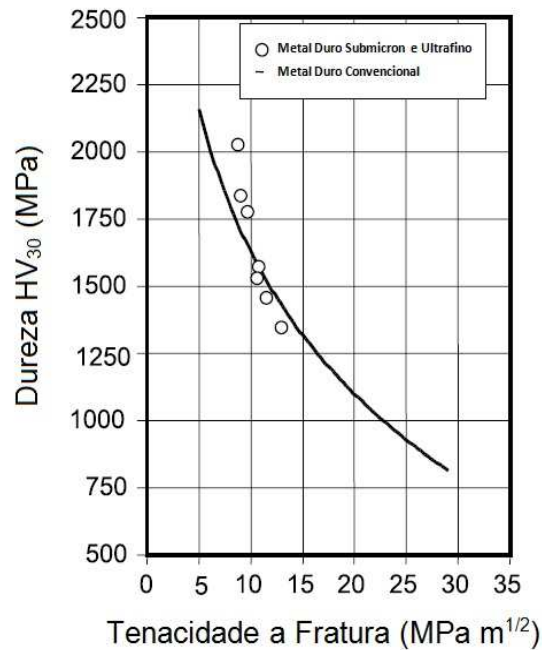


Figura 3.12 – Dureza e Tenacidade à Fratura do metal duro (WC-10%pCo) convencional e ultrafino (Gille *et al.*, 2002).

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

Observa-se na Figura 3.13 a elevada dureza para o metal duro ultrafino, mesmo em condições de trabalho em altas temperaturas; por isso, sua grande aplicação, também, em ferramentas de corte, brocas, perfuratrizes, matrizes e como abrasivos (Gomes, 1995). Já para o metal duro convencional há declínio expressivo de dureza com temperatura crescente.

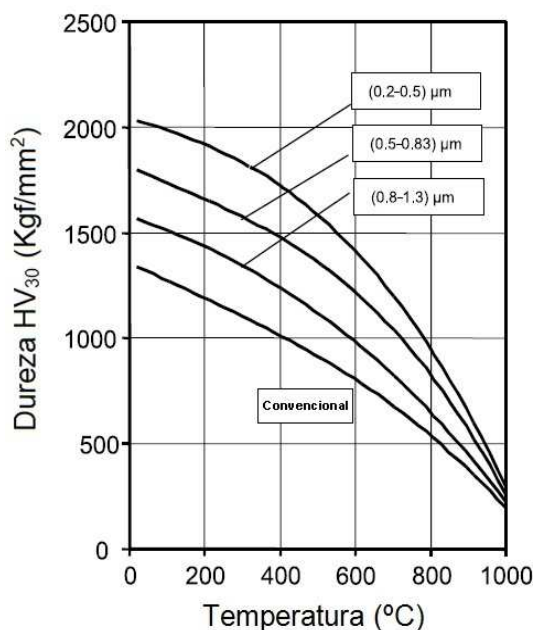


Figura 3.13– Dureza Vickers em função da temperatura de trabalho do metal duro convencional, fino, submicron e ultrafino. (Gille *et al.*, 2002).

Segundo Jia *et al.* (1998) a redução dos níveis de tenacidade versus níveis de dureza atinge o tamanho de grãos nanométricos. Foi sugerido que a tenacidade diminui com o aumento da dureza em compósitos convencionais, mas o aumento da dureza não diminui a sua tenacidade à fratura em compósitos nanoestruturados sinterizados.

A diferença entre a tenacidade à fratura do pó nanoestruturado de WC-Co e a que utilizou pó convencional mostrou uma dependência com o teor de Co (Fang *et al.*, 1994). Por exemplo, quando uma amostra foi sinterizada utilizando WC-10%Co com pó nanoestruturado, a dureza da amostra sinterizada foi de 92,0 HRA e a tenacidade à fratura foi de $12,0 \text{ MPa m}^{1/2}$, enquanto a tenacidade à fratura do WC-Co convencional é de aproximadamente $9,0 \text{ MPa m}^{1/2}$ quando a dureza HRA foi de 92,0. Isso indica um aumento de mais de 30% na tenacidade à fratura.

Resultado semelhante foi relatado por Barth *et al.* (2000). Um caso isolado foi demonstrado em que a tenacidade à fratura é maior para as amostras de pós nanocristalinos do que para os pós convencionais, quando comparado a um nível de dureza similar.

A Tabela 3.4 lista alguns dos dados de propriedades mecânicas disponível na literatura. Ela compara as propriedades mecânicas dos materiais de WC-Co

fabricados a partir de pós nanométricos utilizando várias técnicas diferentes de consolidação (Fang *et al.*, 2009).

Tabela 3.4 – Dureza e tenacidade à fratura de WC-Co sinterizado usando pós nanométricos como relatado na literatura (Fang *et al.*, 2009)

Processo de Compactação	Tamanho de Grão(nm)	Dureza (HV₃₀MPa)	Tenacidade à fratura (MPa mm^{1/2})
Hot pressing	169	2084	8.8
Hot pressing	95	1100	14
Hot pressing	780	1575	-
SPS	780	1725	-
HIP	~400	1740	-
HIP	~200	1910	-
SPS	230	2030	13.5
SPS	800	1450	10.9
SPS	470	1570	11.42
SPS	280	1569	9.3
SPS	170	1726	9.5
SPS	200	2030	-
SPS	<100 nm	1887	11.5
SPS	~350	1800	12
HFIHS	323	1886	13.5
PPS	50	2250	15.3
ROC	0.15	1936	9.8
UPRC	~97	1845	10.2

Hot pressing – prensagem a quente; SPS – Spark Plasma Sintering = sinterização a plasma por centelha; HIP – Hot Isostatic Pressing = Prensagem isostática a quente; HFIHS – High Frequency Induction Heated Sintering = sinterização por indução de alta frequência aquecida; PPS – Pulse Plasma Sintering = sinterização a plasma; ROC – Rapid Omni Compaction = compactação rápida; UPRC – Ultrahigh Pressure Hot Consolidation = rápida consolidação a quente por alta pressão.

É evidente que na Tabela 3.4 e na Figura 3.14 que alguns dos valores de tenacidade à fratura relatados são muito elevados. Por exemplo, Zhao *et al.* (2008), relata que a tenacidade à fratura de uma amostra foi de 13,5 MPa mm^{1/2}, enquanto a dureza foi de HV 2030 MPa. A amostra foi sinterizada utilizando SPS e tem um valor de densidade relativa de 98%. Outro valor excepcionalmente alto é o da tenacidade à fratura (K_{IC}) que foi relatado por Michalski *et al.* (2007), onde a amostra foi sinterizada através do processo do PPS. O material tinha um valor de dureza HV de 2250 MPa e tenacidade à fratura de 15,3 MPa mm^{1/2}.

Por não existirem informações disponíveis até a data que forneçam a confirmação ou evidências adicionais sobre os valores relatados da alta tenacidade à fratura, ainda não é possível concluir se os materiais fabricados a partir de pós nanométricos tem melhor tenacidade à fratura.

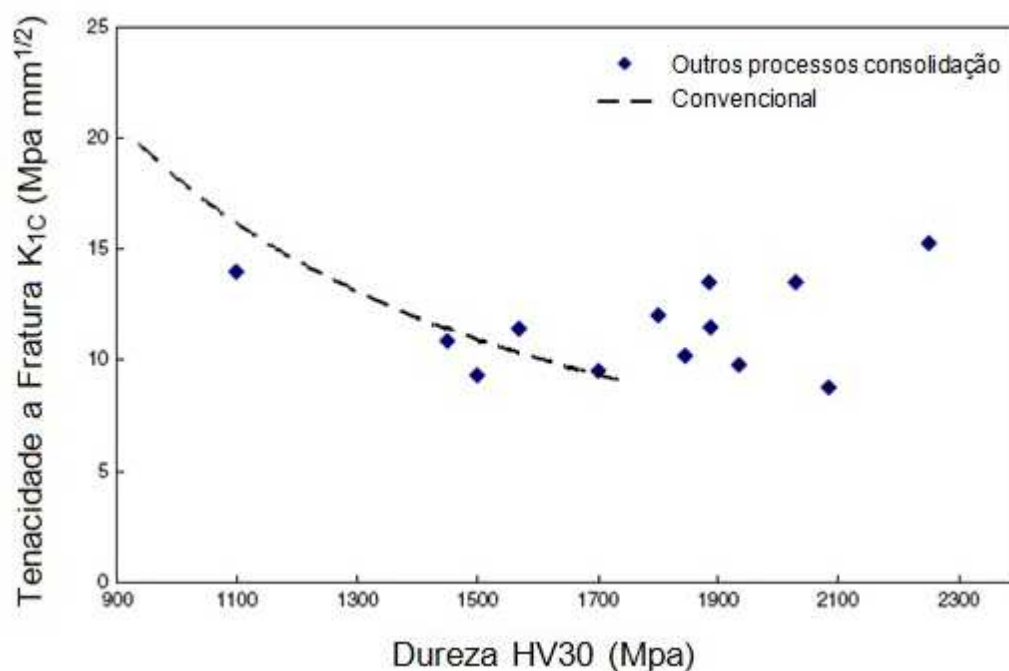


Figura 3.8 – Tenacidade à Fratura versus relação dureza dos materiais de WC-Co convencionais (linha tracejada) e aqueles relatados na literatura como pós de WC-Co nano particulados como listado na tabela 3.4(Fang *et al.*,2009).

Portanto, segundo Fang e colaboradores (2009) o comportamento mecânico desvia-se da tendência normal da dureza versus tenacidade para o WC-Co quando os tamanhos de grãos aproximam-se das dimensões nano. Além disso, há uma tendência da melhoria da relação dureza com a tenacidade, quando estes dados são baseados em amostras que possuem tamanhos de grãos na escala submicron no estado sinterizado. O comportamento mecânico do WC-Co com tamanhos de grãos verdadeiramente na escala nanométrica (<20 nm) permanecem inexplorados.

Avanços nas tecnologias de sinterização deverão ter a profundidade necessária para permitir a fabricação de materiais sinterizados, com estrutura de grãos na escala nanométrica (Fang *et al.*,2009).

Existem três categorias de possíveis mecanismos pelos quais as propriedades mecânicas do WC-Co com tamanhos de grãos nanométricos podem ser melhorados quando comparados a dos materiais convencionais de WC-Co (Fang *et al.*,2009).

O primeiro é baseado nos efeitos das falhas. Espera-se que os tamanhos das falhas, por exemplo, tamanhos de poros, no material sinterizado começando com pó nanocristalinos de WC-Co sejam amplamente reduzidos quando comparado com o WC-Co convencional sinterizado. Se o tamanho de grão é mantido menor que 30

nm, o tamanho da falha será, então, de alguns nanômetros ou menos. Isso é benéfico para a tenacidade à fratura, independente da dureza do material.

A segunda possibilidade é baseada nos efeitos de interfaces. Em nanômetros, há um enorme aumento na quantidade de interfaces entre os grãos de WC e Co, em comparação com camadas equivalentes ao de granulação grosseira. A partição do caminho através das fendas nas interfaces ligante/carbeto (L/C) em oposição a outras interfaces ou fendas transgranulares aumentará consideravelmente no WC-Co nanocristalinos. Tem sido demonstrado que as fendas não avançam exatamente ao longo da interface, mas prossegue no ligante, formando espaços estreitos na ondulação superficial do WC-Co convencional (Fang *et al.*, 2009). Há uma quantidade apreciável de deformação plástica do ligante envolvido na fratura através das interfaces L/C. O aumento nas frações de fenda através do caminho das interfaces L/C contribuirá para uma quantidade significativa de energia no processo de fratura, o que por sua vez, aumentará a tenacidade total do material (Fang *et al.*, 2009).

A terceira possibilidade é também relacionada aos efeitos de interfaces que envolvem os mecanismos de deformação. Como apontado por Gleiter *et al.* (1992), a convencional geração de discordâncias e migração cada vez mais difícil, é reduzida nas dimensões nano. Os mecanismos mais prováveis para a deformação será o deslizamento dos contornos de grão e difusão de curto alcance, assistida com eventos como a rotação de grãos e ajustamento na forma destes.

Ambos os mecanismos acima são dependentes do mecanismo de interface, e relativamente ao teor de Co.

Refere-se que, para o WC-Co convencional sinterizado, a tenacidade à fratura é uma função do livre caminho médio (LCM) entre os grãos de WC. É dependente da deformação plástica e da ruptura do ligante Co. Um grão pequeno resulta em um tamanho menor de LCM, em uma fração de determinado volume constante de Co, e uma zona de menor efeito plástico e, portanto, menor tenacidade à fratura.

Para WC - Co nanocristalino, o efeito dos mecanismos plásticos de Co, sem dúvida será reduzido, a partir do ponto de vista do LCM. Portanto, todos os mecanismos possíveis de contorno de grãos, incluindo deslizamento e rotação serão críticos para a sua tenacidade. A questão é saber se a energia de fratura através dos limites de grãos será suficiente para compensar a perda de deformação plástica da fase ligante, e qual seria a relação final entre a dureza e a tenacidade à fratura.

As respostas a estas questões terão grande importância e alcance científico e industrial, não só com relação aos materiais de WC - Co, mas também muitos outros sistemas e outros materiais.

Diante do exposto, esta dissertação se focará no estudo da influência dos inibidores de crescimento de grão, VC e Cr_3C_2 , nas propriedades mecânicas do metal duro WC-10%pCo, partindo de pós de WC nanoestruturado.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

4.1 Metodologia

Neste capítulo serão descritos os métodos experimentais utilizados para a preparação e caracterização das amostras de acordo com a Figura abaixo.

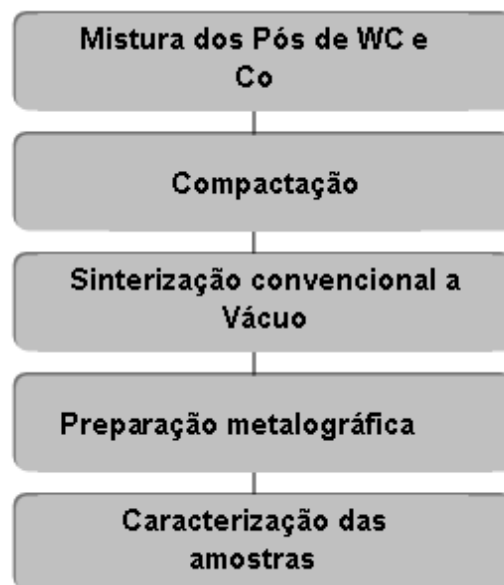


Figura 4.1 – Fluxograma do percurso experimental utilizado neste trabalho.

Neste trabalho foi estudada a sinterização do WC-10%Co sem e com a adição dos inibidores de crescimento de grão (VC e Cr_3C_2), com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas desses materiais.

As amostras foram preparadas com área suficiente, evitando desperdícios de material e atendendo as necessidades das técnicas de caracterização como a metalografia, microscopia eletrônica de varredura, e microscopia ótica para análise das propriedades mecânicas.

4.2 – Materiais Utilizados

Para o processamento das amostras sinterizadas foram utilizados pós de WC sem e com inibidores de crescimento de grão (0,6% em peso de VC + 0,6% em peso de Cr_3C_2) fornecidos pela *Wolfram Bergbau-und Hütten*. O pó de Co foi fornecido pela *Umicore* com tamanho médio de partícula de 3,6 μm . Abaixo seguem as tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 com as análises químicas dos pós, fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 4.1 – Composição Química do pó de WC puro.

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

Tabela 4.2 – Composição Química do pó de WC com inibidores.

Elementos	Quantidade
C total	6,14 %
C livre	0,01%
Al	2 ppm
Ca	3 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	82 ppm
Mo	14 ppm
Na	10 ppm
Ni	6 ppm
O	1570 ppm
S	< 5 ppm
Si	< 10 ppm
Cr_3C_2	0,60%
VC	0,60%

Tabela 4.3 – Composição química do pó de Co

Elementos	O_2	C	S	Ni	Fe	Cu	Zn	Mn	Na	Mg	Ca
Quantidade	0,55 %	1500 ppm	30 ppm	500 ppm	<10 ppm	<20 ppm	<20 ppm	<10 ppm	<10 ppm	<10 ppm	<10 ppm

Com a técnica BET [Park *et al.*, 2007], realizada pelo equipamento Brunauer – Emmett – Teller (BET – Gemini 2360, V 5.00), que fornece a área de superfície específica, foi determinado o tamanho médio equivalente esférico de partícula (Xiong *et al.*, 2007; Sánchez *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2004; Bock, 2003). Assim foi determinado o tamanho de partícula de 160 e 170 nm para os pós de WC puros e com inibidores, respectivamente. Na equação 4.1 o cálculo utilizado para esta verificação.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times A_{BET}} \quad (4.1)$$

sendo:

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente das partículas de WC em μm ,

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

ρ = densidade teórica do WC, em g/cm^3 .

Cálculo para WC puro:

$$D_{BET \text{ p}} = \frac{6}{15,7 \times 2,39} = 0,16 \mu\text{m} = 160 \text{ nm}$$

Cálculo para WC com inibidores:

$$D_{BET \text{ D}} = \frac{6}{15,7 \times 2,24} = 0,17 \mu\text{m} = 170 \text{ nm}$$

4.3 – Preparação da mistura

A densidade teórica do WC (ρ_{TA}) e do Co (ρ_{TB}) são: $15,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $8,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ respectivamente. Segundo a regra das misturas para sistemas particulados (German, 1992), temos para a estequiometria do compósito WC-10%Co, a densidade teórica da mistura (ρ_T) como sendo:

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (4.2)$$

Considerando a massa total de 100 g para efeito de cálculo, sendo a massa (m_A) de 90 g de WC e a massa (m_B) de 10 g para o Co, utilizando os valores teóricos de densidade expostos acima, tem-se:

$$\rho_T = \frac{90\% + 10\%}{\frac{90\%}{15,7 \text{ g/cm}^3} + \frac{10\%}{8,9 \text{ g/cm}^3}}$$

$$\rho_T = 14,6 \text{ g/cm}^3$$

sendo a densidade teórica do compósito de WC/10%Co de aproximadamente 14,6 g/cm³.

4.4 – Determinação da massa por amostra

Considerando um fator de compactação (C) de 60%, (Rodrigues 2006) tem-se uma densidade a verde (ρ_v) de:

$$\begin{aligned} \rho_v &= \rho_T \cdot C \\ \rho_v &= 14,6 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,6 \\ \rho_v &= 8,76 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Com a compactação do pó, as amostras tiveram seus formatos determinados pelo formato da matriz, ou seja: 5 mm de diâmetro e 4 mm de altura. Assim o volume de cada amostra pode ser calculado pela seguinte equação:

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

sendo assim, a massa de cada amostra é determinada por:

$$\begin{aligned}m &= \rho_v \cdot V \\m &= 8,76 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,078 \text{ cm}^3 \\m &= 0,68 \text{ g}\end{aligned}$$

Considerando as perdas de quantidades de pó na mistura e no enchimento da matriz de compactação, a massa de cada amostra teve um acréscimo em sua massa de 0,09 g passando de 0,68 g para 0,77g – dado empírico de Rodrigues (2005,2006).

A massa total (m_t) para a confecção das 30 amostras previstas no projeto foram de 23,1 g de WC/Co (20,79 g WC e 2,31g Co); sendo 10,4 g WC puro + 1,16g Co e 10,4g WC com inibidores + 1,16g Co.

Onde: WC com os inibidores de crescimento de grão fornecidos industrialmente: WC (+ 0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂).

4.5 – Homogeneização dos pós de WC e Co

Utilizou-se para realizar a mistura a seco um moinho de bolas de alta energia – SPEX 8000 – Figura 4.2 durante 40 minutos. A relação entre a quantidade de massa dos pós e bolas dentro do reservatório é de 1:3, preenchendo 25% do reservatório, promovendo uma homogeneização adequada, sem o risco de qualquer tipo de contaminação, já que a jarra utilizada e as bolas são de metal duro. Ao final de cada moagem, quando ocorreu a troca por outra amostra de pós, as bolas e a jarra foram lavadas com álcool etílico, para a retirada do pó aderido em sua superfície. O procedimento de lavagem repetiu-se até a completa retirada de todas as quantidades de pós que pudessem vir a interferir nas proporções das misturas seguintes.



Figura 4.2 – Moinho de alta energia, SPEX 8000.

Acopla-se a jarra ao moinho SPEX 8000 para se realizar a homogeneização dos pós de WC, Co e da cânfora (esta foi adicionada para servir de lubrificante, na etapa de compactação). Para evitar um superaquecimento do equipamento e controlar a temperatura do processo, evitando que a temperatura interna do reservatório ficasse muito elevada, utilizou-se um cronometro sendo todo procedimento controlado em intervalos de 10 minutos de funcionamento, seguidos de intervalos de tempo onde o moinho ficou desligado até o resfriamento do reservatório. Todos estes parâmetros podem ser observados em Rodrigues (2006).

4.6 – Compactação

Foram compactadas 30 corpos de prova em matriz cilíndrica de aço, utilizando a prensa hidráulica uniaxial marca DAN-PRESSE, com pressão de 200 MPa. Para diminuir o atrito entre o pó de WC-Co e a parede da matriz foram utilizados 2% do valor da massa total de cânfora.

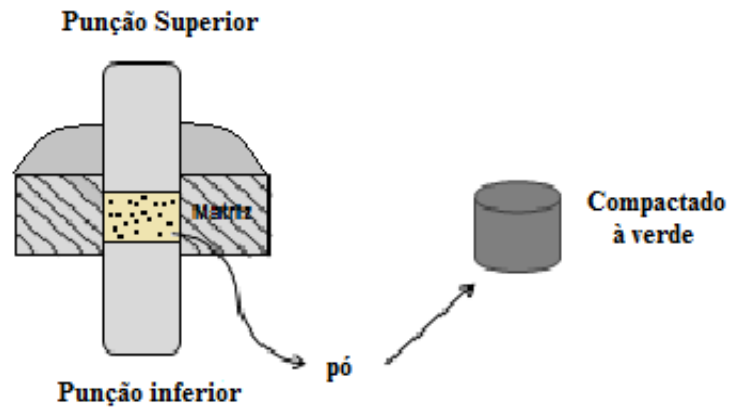


Figura 4.3 – Desenho esquemático do processo de compactação dos pós de WC-10%Co.

A prensa hidráulica uniaxial DAN-PRESSE expressa os valores de pressão em toneladas. Sendo realizada a conversão do valor da pressão de 200 MPa para toneladas.

4.7 – Densidades a Verde (ρ_v)

Após a compactação as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade a verde (ρ_v), determinada geometricamente a partir da medida de suas dimensões, com paquímetro digital de precisão de $\pm 0,005$ mm, e a massa medida em balança digital Scaltec de precisão de 0,0001 g. Calculou-se a densidade a verde conforme a equação 4.3:

$$\rho_v = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

sendo $V = \frac{\pi d^2 h}{4}$ (volume da amostra)

4.8 – Sinterização Convencional em Vácuo

Os corpos de prova foram divididos em 3 grupos e sinterizados a 1350- 1400- 1450°C por 1 hora respectivamente, em um forno resistivo tubular, marca BP Engenharia sob vácuo de 10^{-2} mbar.

São 15 sinterizações do metal duro sem inibidor de crescimento de grão – WC/10%pCo, e 15 do metal duro com inibidor de crescimento de grão - WC(+0,6%pVC + 0,6%pCr₂C₃) /10%pCo, perfazendo um total de 30 sinterizações. Para melhor entendimento dos resultados as amostras foram agrupadas como listado na Tabela 4.4: metal duro (Cp) significa uso de WC sem inibidores de crescimento de grão e (Cd) significa WC com adição de 0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂.

As amostras foram processadas por sinterização convencional em fase líquida, com o objetivo de comparação das amostras com e sem inibidores de crescimento de grão. As amostras foram resfriadas no forno até atingir a temperatura ambiente.

Tabela 4.4 – Condições de Sinterização por fase líquida a vácuo.

Grupos	Amostras sem inibidores	Parâmetros	Grupos	Amostras com inibidores	Parâmetros
I	Cp1	1350°C por 1 hora	I	Cd1	1350°C por 1 hora
	Cp2			Cd2	
	Cp3			Cd3	
	Cp4			Cd4	
	Cp5			Cd5	
II	Cp6	1400°C por 1 hora	II	Cd6	1400°C por 1 hora
	Cp7			Cd7	
	Cp8			Cd8	
	Cp9			Cd9	
	Cp10			Cd10	
III	Cp11	1450°C por 1 hora	III	Cd11	1450°C por 1 hora
	Cp12			Cd12	
	Cp13			Cd13	
	Cp14			Cd14	
	Cp15			Cd15	

4.9 – Caracterizações das amostras sinterizadas

4.9.1 – Densidade Aparente – ρ_a

Após sinterização os corpos de prova foram novamente medidos para a determinação da densidade aparente (ρ_a), onde a partir da medida de suas dimensões realizadas com micrômetro digital Mitutoyo com precisão de 0,001 mm e a massa medida em balança digital Scaltec de precisão 0,0001g, a densidade aparente foi calculada segundo a equação 4.4:

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (4.4)$$

onde: m é a massa em gramas e V é o volume em cm^3 da amostra sinterizada.

4.9.2 – Densidade Relativa das peças sinterizadas – ρ_R

Com os valores obtidos para a densidade aparente (ρ_A) temos a diferença de porcentagem entre a densidade teórica (ρ_T) e a densidade alcançada durante a sinterização através da equação 4.5:

$$\rho_R = \frac{\rho_a}{\rho_T} \quad (4.5)$$

4.9.3 – Medidas de Densidades dos Materiais

A medida da densidade é um aspecto importante a ser avaliado, pois com a densificação conseguiu-se avaliar a efetividade da sinterização. Realizou-se o cálculo da densidade das amostras à verde (constituído pelo pó apenas prensado) utilizando o método geométrico, medindo-se a massa e as dimensões das amostras. Já os corpos sinterizados tiveram suas densidades determinadas através do Método

de Arquimedes de acordo com a norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. O cálculo da massa específica aparente (MEA) toma como base o valor da massa seca (MS), da massa imersa (MI) e da massa saturada (MA), como mostrada na equação 4.6 e 4.7:

$$MEA = \frac{MS}{V_v} \quad (4.6)$$

$$V_v = \frac{MA - MI}{\rho(\text{água } t)} \quad (4.7)$$

A massa seca é a massa medida antes de qualquer etapa posterior, é medida em uma balança digital Scaltec de precisão 0,0001g; a massa saturada é obtida após fervura das amostras em água destilada durante 30 minutos, e para isso as amostras devem ter a sua superfície isenta de qualquer gotícula de água; e a massa imersa é massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo, ou seja, a massa da amostra saturada quando imersa em água destilada.

Durante todo este processo, monitorou-se a temperatura da água de forma a ser conhecida com precisão a sua densidade.

As medidas de densidade foram realizadas em todos os corpos sinterizados, e posteriormente realizou-se à análise microestrutural (microscopia eletrônica).

4.9.4 - Preparação metalográfica dos corpos sinterizados

Realizou-se a preparação metalográfica em 6 amostras após a sinterização, sendo 3 amostras de WC-10%Co sem inibidores e 3 amostras de cada lote/sinterização de WC-10%Co com inibidores de crescimento de grão, para a realização dos ensaios de dureza Vickers HV_{30} e Tenacidade a Fratura K_{1C} . As amostras foram embutidas com resina poliéster automotiva, pelo seu baixo custo e rápido endurecimento em cerca de 20 minutos.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas manualmente usando lixas de 150-220-320-400-600 mesh subseqüentemente, mudando sempre a direção do

lixamento em 90° após a troca das lixas, a fim de diminuir as irregularidades de sua superfície.

Após o lixamento, efetuou-se o polimento dos corpos sinterizados mecanicamente com pastas de diamante com granulometrias de 9, 3 e 1,0 μm , utilizando um pano DP-DUR e álcool concentrado como lubrificante.

4.9.5 – Microscopia Ótica

No presente trabalho, o estudo metalográfico é realizado através do microscópio NEOPHOT – 32, disponível no LAMAV/CCT/UENF, no setor de Metalurgia Física. A microscopia ótica foi empregada para a observação das indentações do ensaio de dureza Vickers HV₃₀ com aumentos de 200x, e para o estudo da tenacidade a fratura K_{1C} com aumentos de 320x através das medidas das trincas formadas pelas indentações.

Para melhores resultados, durante a análise da superfície das amostras, utilizou-se a técnica de observação em campo claro e iluminação com lâmpada de xenônio. As imagens da superfície das amostras estudadas foram captadas por um sistema computadorizado a partir de uma vídeo- câmara.

4.9.4 – Dureza Vickers

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

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°;

utilizando uma carga de 1 a 100 Kgf. A carga plena é aplicada normalmente durante um tempo de 10 a 15 segundos.

O valor da dureza foi calculado através da informação de carga aplicada e do tamanho das diagonais da impressão deixada - indentação. As medidas das diagonais foram feitas em microscópio metalográfico da marca Zeiss modelo Jenavert, utilizando um aumento de 200x. A expressão utilizada para o cálculo é dada na Equação 4.8 por:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (4.8)$$

onde:

P = carga (Kgf);

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

Os testes foram realizados com um durômetro da marca Pantec, modelo RBS, aplicando-se uma carga de 30 Kgf, que está de acordo com a literatura (Schubert *et al.*, 1998).

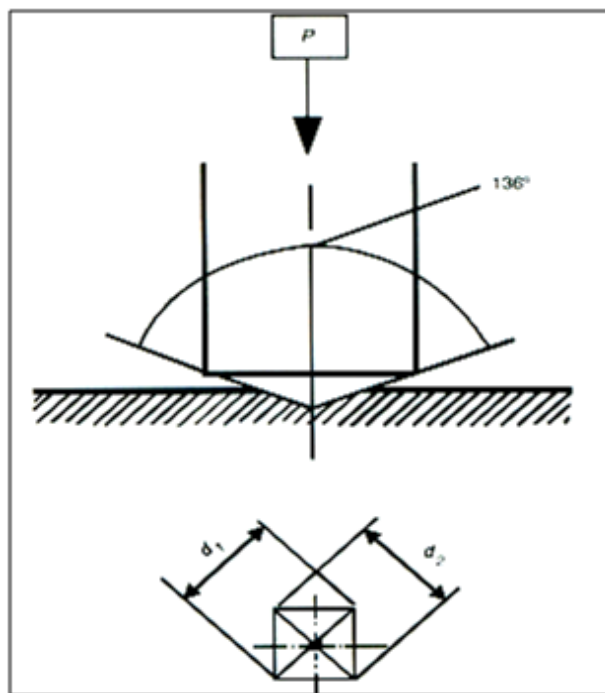


Figura 4.4 – Esquema representativo de aplicação do método Vickers (Schubert *et al.*, 1998).

4.9.5 – Tenacidade à Fratura

Segundo a Teoria de Griffith, pode ser definido um Fator de Intensidade de Tensão (K) que estabelece a magnitude do campo de tensão causado por uma trinca. Isto é, depende da geometria e tamanho da trinca e da intensidade da carga aplicada. Existem variadas funções que definem este fator K como mostra a Equação 4.9 (Garcia *et al.*, 2000).

$$K = f(\sigma, a) \quad (4.9)$$

onde:

a = dimensões da trinca;

σ = tensão

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

Na determinação da tenacidade à fratura, são utilizadas as indentações e trincas que se formam nas amostras durante as medidas de dureza, bem como o valor da carga aplicada. A medida desta importante propriedade mecânica foi obtida através das equações 4.10 e 4.11 abaixo (Hanyaloglu *et al.*, 2001):

$$K_{1C} = 1,705.(W.HV)^{0,16} \quad (4.10)$$

$$W = P/L \quad (4.11)$$

onde:

K_{1C} = tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

HV = dureza Vickers (Kgf/mm²);

P = carga aplicada (Kgf);

L = somatório dos comprimentos das trincas superficiais formadas (mm).

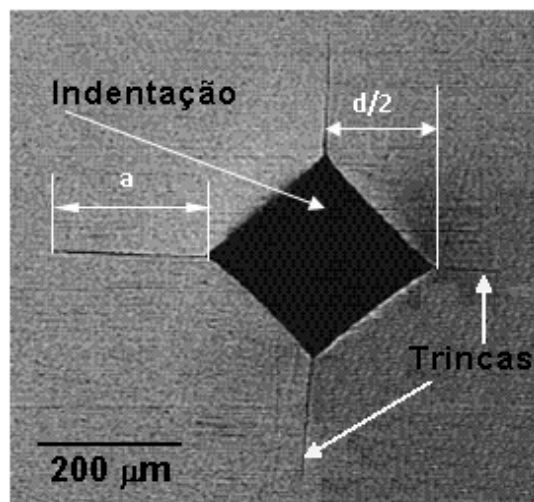


Figura 4.5 – Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante aplicação da carga (adaptado de Torres *et al.*, 2001).

4.9.6 – Ensaios de Compressão Diametral

O teste de compressão diametral é considerado um método confiável e preciso para determinar resistência de material frágil, material de baixa resistência e pós compactados. O ensaio diametral é usado para determinar a resistência à compressão de concreto, material rochoso, carbetos cementados e cerâmicas, e outros materiais frágeis. Se o material se deforma plasticamente, deve-se levar em conta o campo de tensão principal máximo, que pode mudar significativamente (Jonsén *et al.*, 2007).

A relação carga *versus* deformação é o principal interesse no teste de compressão diametral. Na Figura 4.6, uma curva típica de força *versus* deformação para o teste diametral é apresentado. As características de todas as curvas são semelhantes apesar de serem diferentes, pois a resistência é altamente dependente da densidade do material (Jonsén *et al.*, 2007).

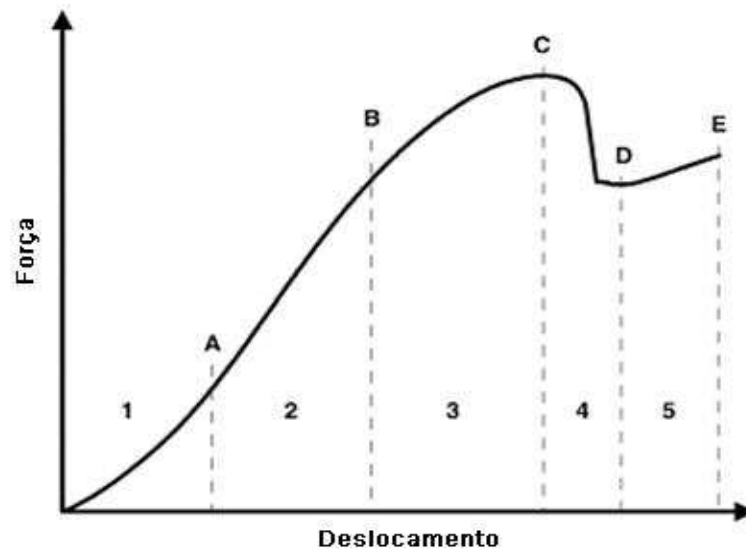


Figura 4.6 – Curva típica de força *versus* deformação para o teste de compressão diametral (Jonsén *et al.*, 2007).

Durante os testes de compressão (Jonsén *et al.*, 2007), em vista da resposta da carga aplicada, o comportamento do material foi descrito de acordo com as Figuras 4.6 e 4.7.

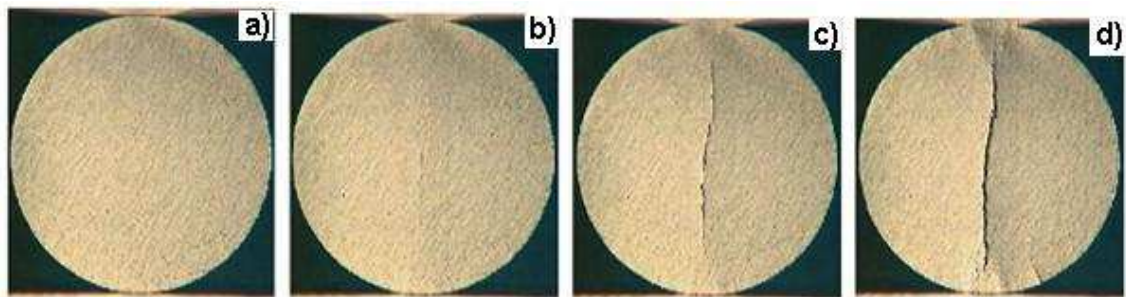


Figura 4.7 – Desenvolvimento de trincas durante o teste. As imagens são relacionadas às posições diferentes na curva da Figura 4.6: a) Etapa 1 e 2: carga elástica; b) Ponto B: início de trincas; c) Ponto C: carga máxima e d) Ponto E: fim do teste (Jonsén *et al.*, 2007).

A etapa 1 da Figura 4.6 mostra a presença de uma curva elástica não-linear causada pela relação carga-deformação. Em seguida, a partir do ponto A, surge a etapa 2 onde existe uma relação elástica quase linear. Estas etapas geraram uma imagem apresentada na Figura 4.7 (a).

Aumentando-se a carga, tem-se o ponto B, que se refere ao início da trinca no material, cuja relação torna-se não-linear e compreende a etapa 3. A trinca nesta etapa cresce de forma estável através da amostra até a carga atingir o seu valor máximo, ponto C. Isto pode ser observado pelas imagens da Figura 4.7 (b, c).

Na etapa 4, a carga diminui rapidamente com o alargamento da trinca, mostrando-se instável até alcançar o ponto D. Quando atinge a etapa 5, a carga aumenta novamente, mas o comportamento corresponde agora para o carregamento das 2 partes do disco divididas até alcançar o ponto E, quando finaliza o teste, conforme imagem da Figura 4.7.

Ao final do teste, foi possível observar na borda do disco fendas transgranulares de cisalhamento e pequenas trincas de tensão, conforme Figura 4.8. O aparecimento da trinca na vertical no centro do disco é devido ao início da tensão de tração na horizontal.



Figura 4.8 – Danos causados no disco após o carregamento referente à etapa 5 até fim do teste (Jonsén *et al.*, 2007).

A fratura em pós compactados pode ser definida como separação ou fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais partes, sob a ação de tensão que propicia a iniciação e propagação de trincas.

Durante a compactação, as partículas dos pós são comprimidas havendo em seguida formação de ligações. Quando ocorre a fratura, as ligações entre essas partículas são quebradas, e as partículas são quebradas como o que acontece durante o crescimento de trincas (Jonsén *et al.*, 2007).

O teste de compressão diametral é um método estabelecido para medir resistência à tração em material frágil. Durante o teste, a carga é aplicada ao longo de um diâmetro induzindo tensões de compressão.

Estas tensões internas resistente à tração agem até a falha. Para evitar que o disco se quebre debaixo de tensão compressiva, a carga deve ser distribuída sobre

um pequeno arco relativo ao diâmetro do material. Durante o teste de compressão diametral, uma trinca é visível na superfície da amostra antes da carga ter alcançado seu valor máximo.

Um método para avaliar a resistência à tração é proposto por Jonsén *et al.*, (2007). O ponto onde a inclinação linear da curva carga-deslocamento transforma para um comportamento não-linear é definido como a carga inicial de trinca (ponto B).

A carga de iniciação de trincas corresponde à resistência à tração para o material. O fato que a carga ainda aumenta é devido ao comportamento coesivo do material. A maneira normal de determinar a resistência à tração (σ_m) por um teste de compressão diametral é através da equação abaixo usando o valor máximo de carga aplicada no material (Ponto C).

$$\sigma_x(0,y) = \frac{2P}{\pi Dt} \quad (4.12)$$

onde: P é a carga aplicada; D é o diâmetro da amostra; t é a altura da amostra.

A tensão que corresponde ao aparecimento inicial de uma trinca na vertical no centro do disco devido ao início da tensão de tração na horizontal, relacionado com o limite da deformação elástica (Ponto B), se refere à tensão de escoamento (σ_e), calculado pela Equação 4.12, levando em consideração a carga aplicada naquele ponto (Jonsén *et al.*, 2007). A magnitude da tensão de escoamento para um metal representa uma medida da sua resistência à deformação plástica.

Os ensaios de compressão diametral foram realizados com velocidade de 0,5 mm/s em uma máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5582. Os corpos de prova foram instrumentados através de uma bigorna de metal duro colocada na superfície do mesmo.

4.9.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise da microestrutura das amostras sinterizadas de WC-10%Co com e sem inibidores de crescimento de grãos foi realizada no microscópio eletrônico Shimadzu, SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF, sendo as imagens geradas a partir de elétrons secundários (SE).

Neste trabalho o MEV foi utilizado para avaliar a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, entre outros.

Nesta análise, as amostras de metal duro foram aderidas em um suporte específico de alumínio através de uma fita carbono dupla face.

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados encontrados neste trabalho, relacionados à preparação e propriedades mecânicas dos materiais. Estes resultados foram obtidos por meio da sinterização em vácuo a diferentes temperaturas, medidas de densificação pelo método de Arquimedes, dureza e tenacidade à fratura com o auxílio da Microscopia Ótica (MO) e ensaios de resistência a compressão.

Através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aumentos de 12000x e 15000x foi gerado micrografias permitindo a avaliação da sinterização, mostrando a homogeneidade do WC e Co nas amostras.

5.1- Densificação

Com o processamento do material, conforme condições estabelecidas no capítulo 4 foram obtidas amostras sinterizadas cujas medidas de densificação foram realizadas como mencionado no item 4.9.1.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram resumidamente a densidade a verde (ρ_v) do compósito WC-10%Co sem e com inibidores, a densidade aparente (ρ_a) e relativa (ρ_r) após a sinterização e a MEA indicando a densificação das amostras sinterizadas.

Tabela 5.1 – Densidade das amostras sem inibidores de crescimento de grão.

Amostras	ρ_v (g/cm³)	ρ_a (g/cm³)	ρ_R (%)	MEA (g/cm³)
Grupo I	8, 43± 0,06	13,02± 0,82	89,19± 0,06	12,79±0,02
Grupo II	8, 45± 0,02	13,03± 0,61	89,27± 0,05	13,32±0,08
Grupo III	8, 53± 0,42	13,13± 0,77	89,93± 0,03	13,46±0,05

Tabela 5.2 – Densidades das amostras com inibidores de crescimento de grão.

Amostras	ρ_v (g/cm³)	ρ_a (g/cm³)	ρ_R (%)	MEA (g/cm³)
Grupo I	8,48 ± 0,37	13,50 ± 0,98	92,5 ± 0,56	13,06 ± 0,03
Grupo II	8,48 ± 0,08	13,60 ± 0,87	93,16 ± 0,75	13,49 ± 0,03
Grupo III	8,47 ± 0,23	13,80 ± 0,68	94,54 ± 0,66	13,72 ± 0,02

As pequenas variações nas densidades a verde ilustradas na Figura 5.1 estão relacionadas à imprecisão do processo de depósito dos pós na matriz de compactação e as variações no processo de calibração da prensa hidráulica, a qual utiliza um marcador analógico.

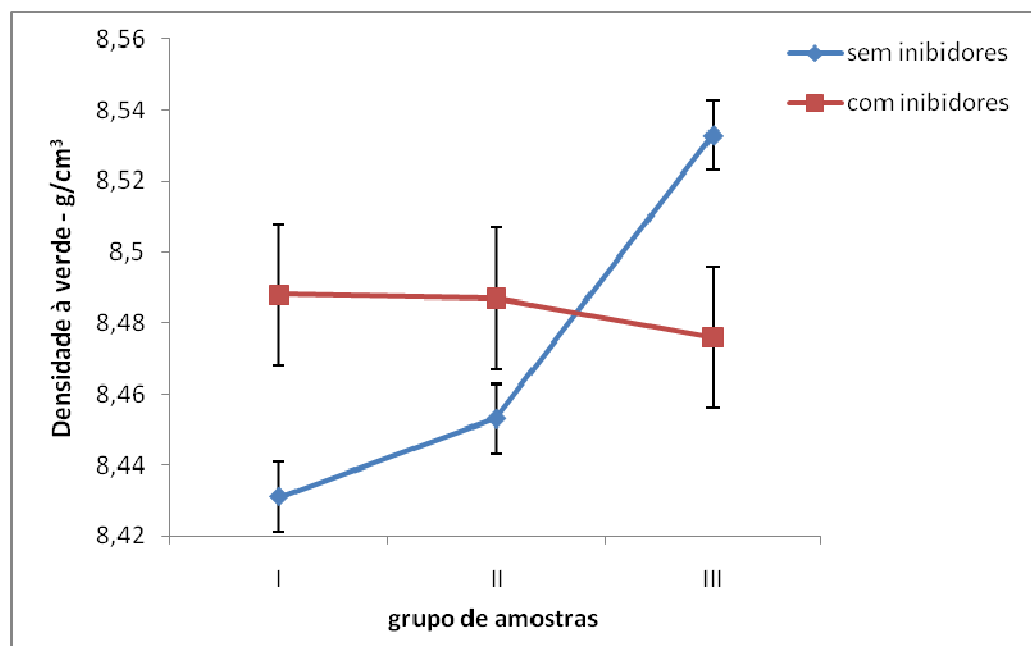


Figura 5.1 – densidade à verde dos grupos de amostras com e sem inibidores de crescimento de grão.

A Figura 5.2 mostra o comportamento da densidade aparente das amostras após a sinterização. Pode-se verificar que houve maior crescimento do grupo II para o grupo III que do grupo I para o grupo II, confirmando a influência da temperatura na densidade dos materiais, principalmente das amostras com inibidores de crescimento de grão.

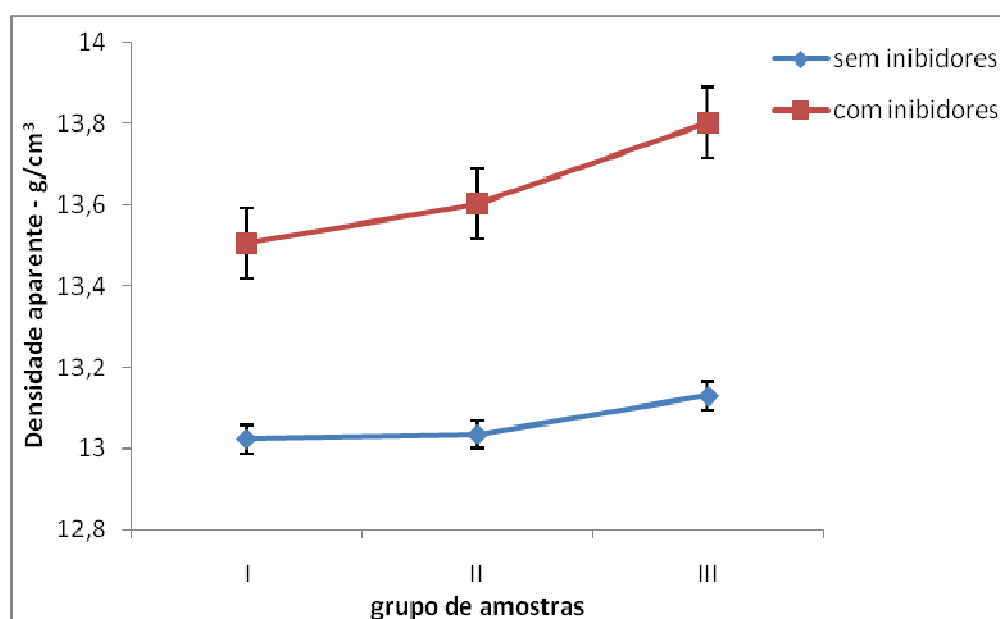


Figura 5.2 – Densidade aparente (ρ_A) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III/1450°C.

A densidade relativa está apresentada na Figura 5.3, onde percebe que para as amostras com inibidores de crescimento de grão, maiores os valores da densidade relativa são obtidos, sendo o melhor resultado para as amostras do grupo III sinterizadas a 1450°C.

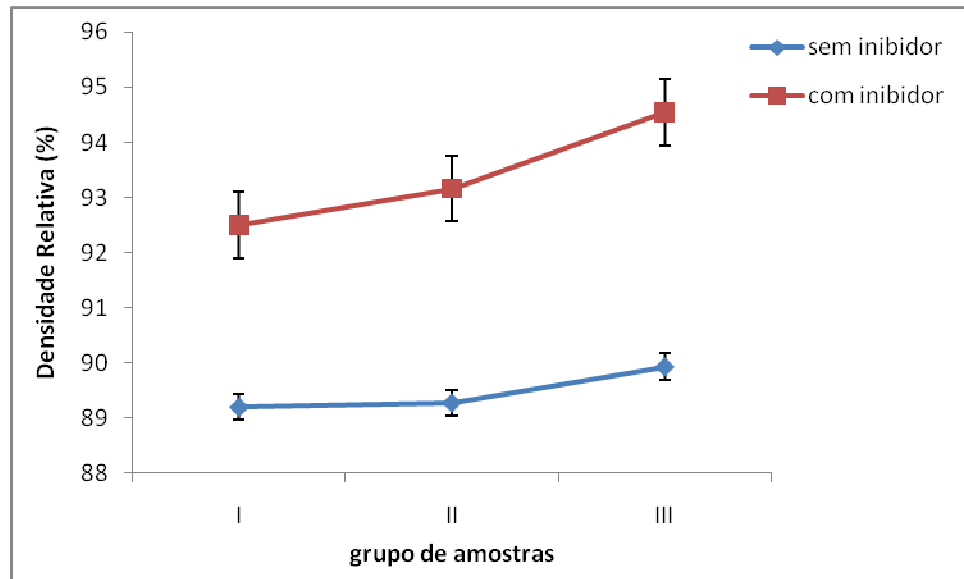


Figura 5.3 – Densidade relativa (ρ_R) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III / 1450°C.

Posteriormente, foi realizado nas amostras sinterizadas o cálculo da Massa Específica Aparente (MEA), conforme detalhado na seção 4.9.1, que indica a densificação alcançada pelas amostras conseguindo avaliar a efetividade da sinterização. O comportamento da densificação é mostrado na Figura 5.4.

Como foi relatado acima, os valores da MEA apresentou níveis satisfatórios de densificação para o metal duro com pó de WC nanométrico em todas as amostras.

As amostras do grupo I apresentaram os menores valores de densificação, mostrando que a temperatura influencia sensivelmente na consolidação deste material, quando comparado às amostras dos grupos II e III que foram realizadas em temperaturas maiores, 1400°C e 1450°C, respectivamente.

Como podem ser observados, os resultados mostraram que a adição dos compostos VC/Cr₃C₂ influenciou positivamente na densificação do carbetto nanométrico cementado WC-10%Co, durante o processo de sinterização, confirmando que ocorre um aumento na densificação mediante o uso dos inibidores de crescimento de grão, podendo este efeito ser intensificado quando a sinterização de pós de WC é na escala nanométrica.

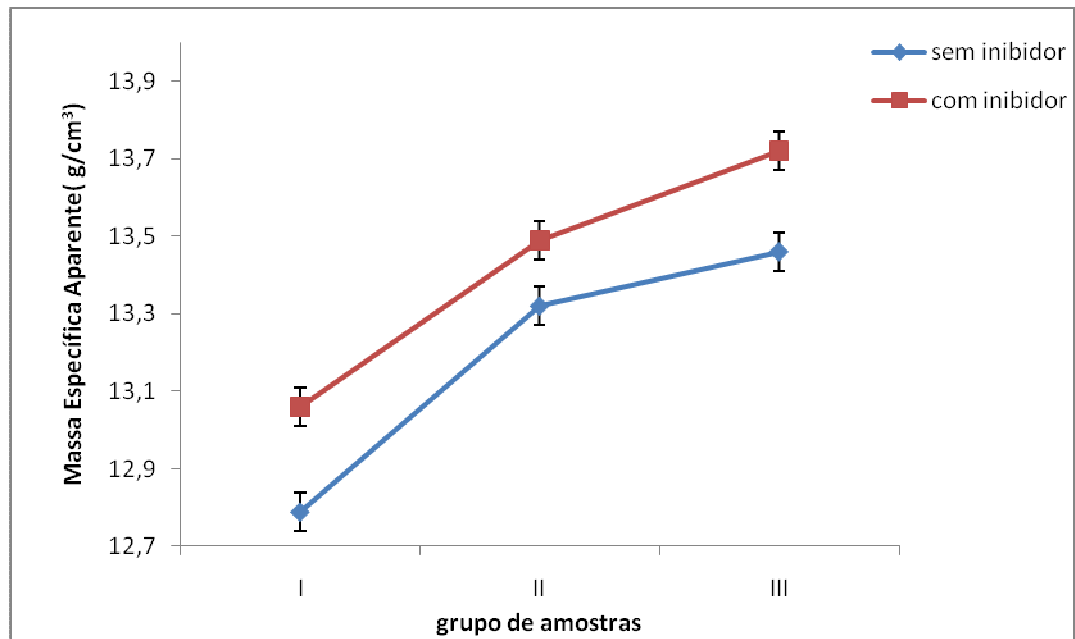


Figura 5.4 – Massa Específica Aparente (MEA) dos grupos de amostras sinterizadas, I/1350°C, II/1400°C e III / 1450°C.

A literatura (Da Silva *et al.*, 2001) relata que os carbetos cementados são sinterizados por fase líquida. Após ser atingida a temperatura do eutético, o Co líquido fluirá para molhar e formar um filme ao redor das partículas sólidas (WC). O filme líquido causa uma tensão superficial, resultando no rearranjo das partículas. Como consequência, uma grande quantidade de porosidade é eliminada do compactado verde. Estas amostras apresentaram uma densificação de 13,46 g/cm³ e 13,72 g/cm³, sem e com inibidores de crescimento de grão, respectivamente.

Na Tabela 5.3 é mostrada a composição nominal e a densificação de vários carbetos sinterizados a partir de pós nanométricos de WC citados no trabalho de Borges *et al.* (2008). De acordo com os resultados de densificação obtidos pelas amostras dos grupos I, II e III, todos estes possuem valores superiores aos apresentados na literatura, o que indica, possivelmente, uma melhor sinterização acompanhada por uma alta densificação.

Tabela 5.3 – Composição nominal e densificação de carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC (Borges *et al.* 2008).

Material	Referência	Densificação
WC-10%Co	Borges, 2007	99,65%
WC-10%Co+0,1%VC/Cr ₃ C ₂ /WC	Gille <i>et al.</i> ,2002	99,85%
WC-10%Co	Rosa <i>et al.</i> ,2002	98%
WC-8%Co e 2%Al	Arenas <i>et al.</i> ,2001	91%

5.2 - Dureza Vickers

As amostras obtidas pela sinterização em vácuo foram submetidas ao teste de dureza Vickers, conforme Tabela 5.4. Observa-se que existe uma variação na dureza entre as amostras sem inibidores – WC-10%pCo das com iibidores - WC (0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂) / 10%pCo, provavelmente devido a efetividade dos inibidores de crescimento de grãos durante a sinterização.

Tabela 5.4 – Dureza Vickers (HV₃₀) das amostras sinterizadas.

Grupos	Parâmetros	Amostras sem inibidores HV₃₀(GPa)	Desvio Padrão		Amostras com inibidores HV₃₀(GPa)	Desvio Padrão
I	1350°C por 1 hora	21,54	1,29		21,16	1,21
II	1400°C por 1 hora	23,53	0,77		24,03	4,06
III	1450°C por 1 hora	20,89	3,04		24,27	0,91

Antes dos ensaios de dureza, as amostras foram preparadas metalograficamente. As Figuras 5.5 mostram algumas indentações em 200x de aumento da impressão deixada pelo penetrador durante o ensaio de dureza Vickers.

Pode-se observar que a impressão deixada pelo penetrador na amostra com inibidor (Figura 5.5.b) é menor que a sem inibidor, pois ofereceu maior resistência à penetração, justificando o resultado substancialmente mais elevado da dureza Vickers.

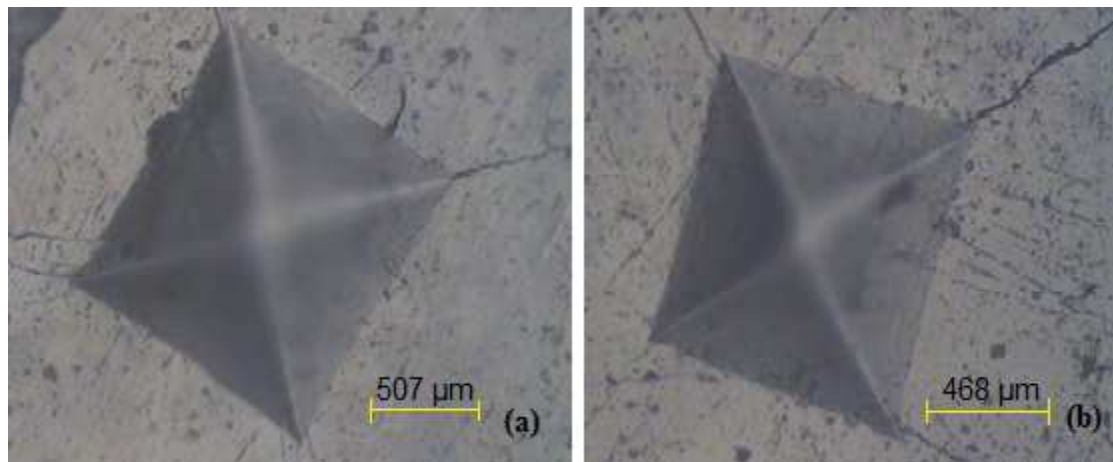


Figura 5.5 – Micrografias óticas com aumento de 200X das indentações das amostras sinterizadas a 1450°C utilizadas nos cálculos de dureza (HV_{30});(a) amostra sem inibidor de crescimento de grão,(b) amostra com inibidor de crescimento de grão.

Segundo Schubert e colaboradores (1998), obtém-se uma dureza elevada quando se tem redução na granulometria do pó, e/ou quando são adicionados inibidores de crescimento de grãos. Isto é comprovado na Figura 5.6, onde se observa uma tendência geral do aumento da dureza das amostras sinterizadas com aditivos inibidores de crescimento de grão (VC/Cr_3C_2) em comparação com as amostras sem inibidores.

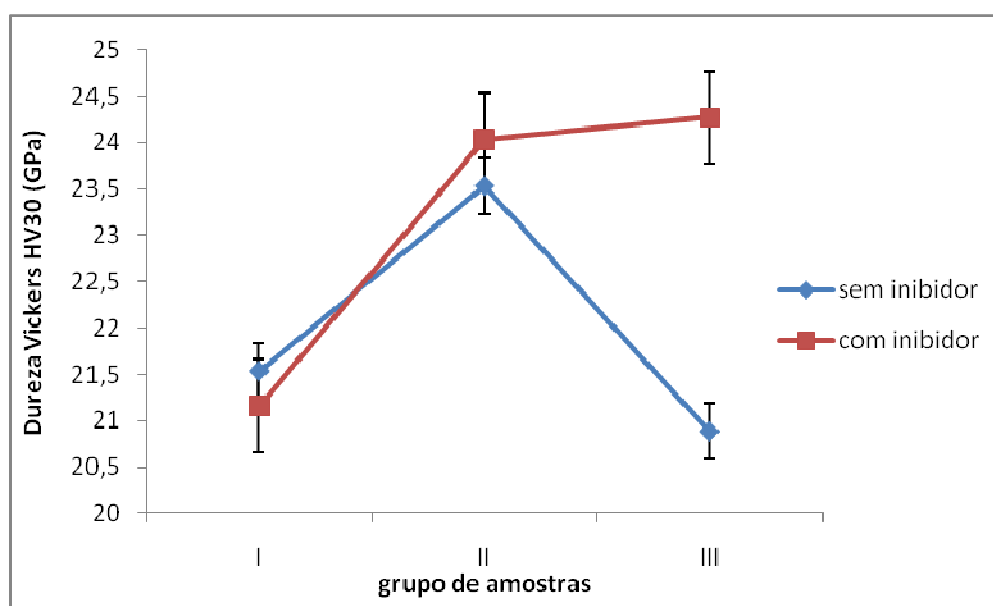


Figura 5.6 – Dureza Vickers das amostras sinterizadas de metal duro.

Pode-se observar que as amostras sem e com inibidores de crescimento de grão apresentaram, respectivamente, dureza em torno de 23,53 GPa e 24,27 GPa, o que apresentou resultados mais elevados do que os valores citados na literatura para metal duro (WC nanométrico) com 10%pCo, conforme Tabela 5.5. Isto pode ter ocorrido devido aos processos de compactação ou parâmetros utilizados de sinterização, sendo estas variáveis responsáveis pela dureza do material e melhor densificação, presumivelmente.

Para as amostras sem inibidores de crescimento de grão, observa-se uma dispersão dos valores de dureza Vickers à medida que aumenta a temperatura de sinterização. As amostras do grupo II/1400°C apresentaram maiores durezas, podendo ser explicado pelo fato de que na temperatura de 1400°C há uma extensiva formação de fase líquida entre W-C-Co, o que aumenta a difusividade do WC. A citada fase líquida pode ser vista adiante na avaliação microestrutural das amostras as quais tiveram sua porosidade diminuída aumentando a densificação e consequentemente a dureza. Em seguida ocorreu uma queda brusca da dureza, provavelmente devido ao crescimento de grão que ocorre face ao aumento de temperatura de sinterização, de 1400°C para 1450°C.

Já as amostras com inibidores de crescimento de grão, apresentaram um aumento quase linear da dureza com o aumento da temperatura devido a presença

dos inibidores de crescimento de grão, confirmando assim uma melhoria nas propriedades do material.

Tabela 5.5 – Composição nominal e dureza Vickers (HV30) de vários carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC (Borges *et al.*, 2008).

Material	Tamanho da partícula de WC	Referência	Dureza (GPa)
WC-10%Co+0,1%VC/Cr ₃ C ₂ /WC	0,1 µm	Gille <i>et al.</i> , 2002	20,10
WC-10%Co/WC+0,2%VC+0,2%Cr ₃ C ₂	127 nm	Borges, 2007	19,10
WC-12%Co	60 nm	Michalski <i>et al.</i> , 2007	22,48
WC-12%Co	80 nm	Bonache <i>et al.</i> , 2010	25
WC-10%Co/WC 0,8	0,8 µm	Torres <i>et al.</i> , 2001	15,50
WC-15%Co/WC+0,8%VC	0,5 µm	Schubert <i>et al.</i> , 1998	19,79
WC-10%Co	0,5 µm	Richter <i>et al.</i> , 1999	15,69
WC-10%Co	-	Shing <i>et al.</i> , 2001	14,20
WC-10%Co/WC 2,5	2,5 µm	Torres <i>et al.</i> , 2001	14,00
WC-8%Co e 2%Al	0,6 µm	Arenas <i>et al.</i> , 2001	12,80
WC-10%Co	-	Rosa <i>et al.</i> , 2002	12,56
WC-10%Co	-	Arenas <i>et al.</i> , 1999	10,80

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

Portanto, as boas propriedades mecânicas face às apresentadas na literatura estão relacionadas ao tamanho de grão da amostra sinterizada e à presença dos inibidores de crescimento de grãos.

5.3- Tenacidade à Fratura

Os valores de tenacidade à fratura foram calculados utilizando os procedimentos descritos no item 4.9.5 e são mostrados na Tabela 5.6.

Em geral, a tenacidade apresenta valores uniformes considerando os valores de cada grupo.

Tabela 5.6 – Tenacidade à Fratura (K_{Ic}) das amostras sinterizadas

Grupos	Parâmetros	Amostras sem inibidores K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$)	Desvio Padrão	Amostras com inibidores K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$)	Desvio Padrão
I	1350°C por 1h	17,95	1,72	21,06	0,95
II	1400°C por 1h	17,04	1,56	17,52	1,76
III	1450°C por 1h	17,03	1,33	17,86	2,01

Levando-se em conta os desvios das medidas, além de termos que considerar que estes valores foram calculados com base no ensaio de dureza, pode-se dizer que os resultados estão aproximadamente entre 17,5 – 21 MPa $m^{1/2}$ - o que estão com valores acima dos apresentados na Tabela 5.7 para metal duro obtidos a partir de pós nanométricos oriundos de diversas literaturas.

Os valores de K_{Ic} para as amostras com inibidores são mais elevados, uma vez que as amostras são mais densas, e a porosidade pode atuar como concentrador de tensões, isto se refletiu nos valores de K_{Ic} .

Outro fato interessante é a relação dos valores de K_{Ic} , para amostras com e sem inibidores, com a temperatura de sinterização. Infelizmente não tivemos condições de fazer investigações sobre este fenômeno, pois precisaríamos realizar microscopia eletrônica de transmissão ou de emissão de campo, com EDS e mapeamento, para a averiguação dos efeitos de interfaces, os quais provavelmente explicam as propriedades mecânicas em metal duro nanoestruturado. Ao menos é o que já foi extensivamente relatado por Gleiter e colaboradores (1992), e posteriormente por Fang e colaboradores (2009).

Tabela 5.7 – Composição nominal e tenacidade à fratura (K_{IC}) de vários carbetos sinterizados, a partir de pós nanométricos de WC (Borges *et al.*, 2008).

Material	Tamanho da partícula de WC	Referência	K_{IC} (MPa$m^{1/2}$)
WC-10%pCo	0,5 μm	Richter <i>et al.</i> , 1999	18,00
WC-9,5%pCo	6-10 μm	Scieszka <i>et al.</i> , 1998	15,90
WC-10%Co+0,1%VC/Cr ₃ C ₂ /WC	0,1 μm	Gille <i>et al.</i> , 2002	11,10
WC-10%Co/WC+0,2%VC+0,2%Cr ₃ C ₂	170 nm	Borges, 2007	15,57
WC-10%Co/WC 0,8	0,8 μm	Torres <i>et al.</i> , 2001	10,50
WC-10%Co	-	Shing <i>et al.</i> , 2001	13,30
WC-10%Co/WC 2,5	2,5 μm	Torres <i>et al.</i> , 2001	15,20
WC-8%Co e 2%Al	0,6 μm	Arenas <i>et al.</i> , 2001	10,50
WC-10%Co	-	Rosa <i>et al.</i> , 2002	14,20
WC-10%Co	-	Arenas <i>et al.</i> , 1999	12,70

Obtiveram-se maiores valores de K_{IC} comparado com a literatura, o que era esperado, pois observando a Figura 5.7, têm-se amostras livres de trincas de processamento. Quando o material apresenta trincas oriundas do processamento, a trinca formada pela indentação (indicada pela seta branca) pode ser amplificada pelas trincas de processamento, cujo somatório será maior do que o comprimento das trincas de indentação, o que se traduz na redução do valor da tenacidade à fratura.

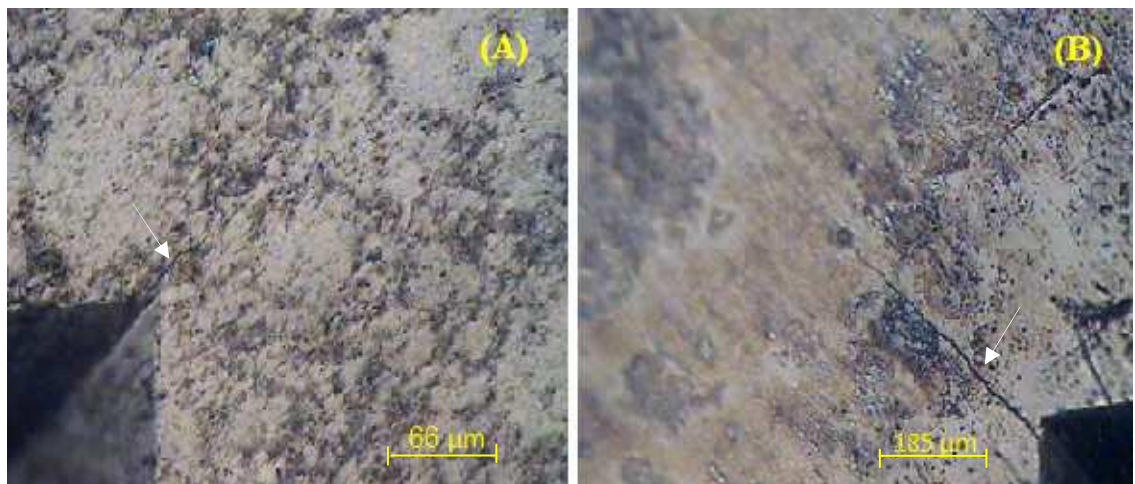


Figura 5.7 – Micrografias óticas com aumento de 320x das trincas utilizadas nos cálculos de tenacidade a fratura das amostras; (A) amostras sem inibidores (B) amostras com inibidores.

De acordo com o gráfico da Figura 5.8 (valores da tabela 5.6), pode-se observar que altos valores de tenacidade à fratura foram conseguidos. Isto pode ser atribuído ao tamanho do grão nanométrico do pó de WC e aos carbetos adicionados (VC e Cr_3C_2).

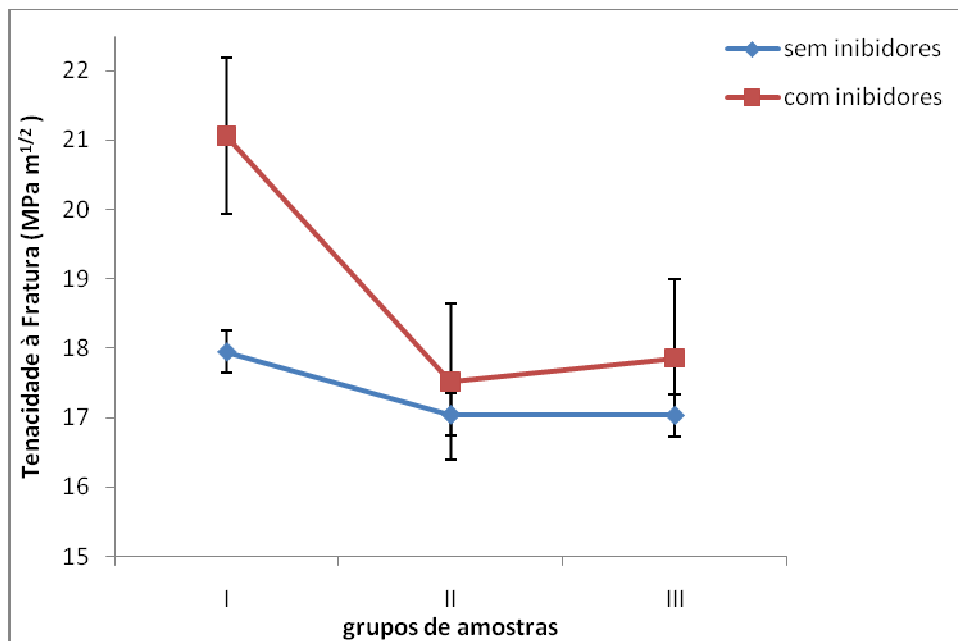


Figura 5.8 – Tenacidade à Fratura das amostras sinterizadas de metal duro.

Nos grupos II e III das amostras com inibidores tem-se uma queda mais intensa nos valores da tenacidade à fratura, possivelmente por causa de defeitos microestruturais (trincas) nas amostras, os quais atuam como fatores de concentração de tensões, diminuindo a tenacidade do material, e K_{IC} se mostra em torno de $18 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

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

Neste caso, então, o grupo III (1450°C) deveria apresentar maiores valores de tenacidade à fratura, mas isto provavelmente não ocorreu devido à formação de fases indesejáveis, as quais atenuam às propriedades mecânicas do metal duro, bem como promove coalescimento dos grãos de WC.

Sabe-se que para os materiais convencionais, a tenacidade à fratura diminui geralmente enquanto sua dureza aumenta; mas para os materiais nanoestruturados pode-se conseguir uma maior tenacidade à fratura do que o esperado para um determinado nível de dureza (Jia et al., 1998). Os materiais com grãos nanométricos possuem maiores áreas específicas de contorno de grão e conseqüentemente mais espaço livre para a fase ligante (Co) percolar. Essa diferença está representada na Figura 5.9, onde se vê a variação da dureza e tenacidade à fratura dos grupos das amostras sinterizadas sem inibidores.

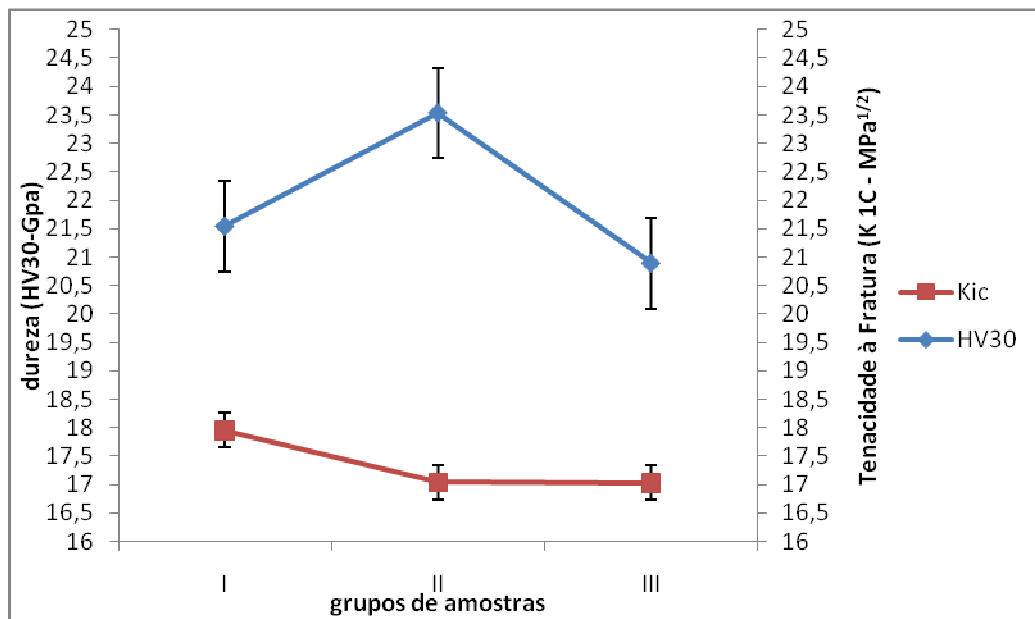


Figura 5.9 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos de amostras sem inibidores.

Desta forma, as amostras sem inibidores que apresentaram as melhores combinações HV e K_{1C} foram às do grupo II (1400°C).

Nas amostras com inibidores têm-se resultados um pouco melhores para a combinação da variação da dureza e tenacidade à fratura como observado na Figura 5.10, tanto para os do grupo II, quanto para os do III. Por uma questão de economia de energia, optou-se por uma temperatura mais baixa, portanto, o grupo II é a melhor combinação também.

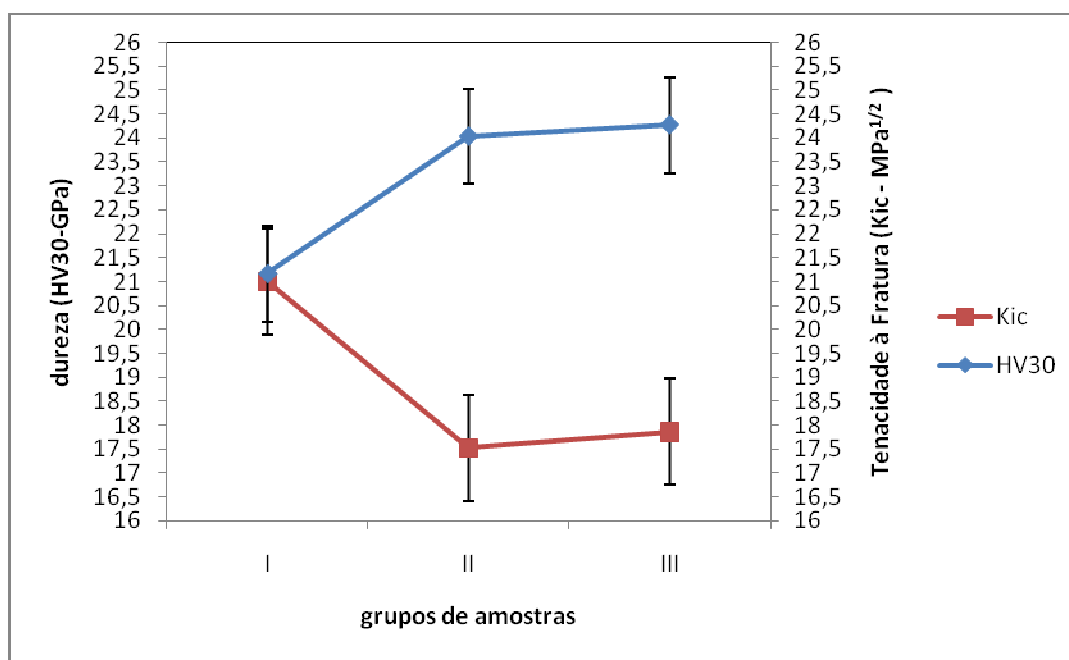


Figura 5.10 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos de amostras com inibidores.

Conclui-se, então, que o uso dos inibidores de crescimento de grão proporciona uma microestrutura mais homogênea ao metal duro (será visto adiante); pois os carbeto aditivos são solúveis na fase ligante (Co), e pode segregar as interfaces de WC/Co reduzindo a energia de interface, diminuindo, assim a força motriz de crescimento de grão; conferindo às amostras dopadas os melhores resultados das propriedades mecânicas, como citado por Upadhyaya (2001).

5.4 – Resistência a Compressão

As amostras sinterizadas de WC-10%Co com e sem inibidores de crescimento de grão, foram ensaiadas e tiveram seus gráficos plotados a partir de valores alcançados durante a compressão diametral, obtendo curvas de força *versus* deformação.

As curvas que descrevem o comportamento mecânico das amostras sinterizadas apresentaram as mesmas características do gráfico apresentado na seção 4.9.6 descrito por Jonsén *et al.* (2007).

Segundo os gráficos de força-deformação, não foram apresentados deformação plástica não-linear. Estes gráficos podem ser vistos no Apêndice B, Figura 1-6. Esta região delimita a extensão de trincas até sua fratura, tendo seu início no ponto de escoamento.

As Propriedades Mecânicas, como tensão de escoamento (σ_e), resistência à compressão (σ_m), provenientes do ensaio de compressão diametral, são apresentados na Tabela 5.8 e 5.9.

Conforme pode ser observado, com exceção das sinterizadas do grupo I/1350°C, as amostras sem inibidores apresentaram mesma tendência que os resultados da dureza Vickers, de forma que atribuímos tal efeito pelo mesmo fenômeno.

Tabela 5.8 – Propriedades Mecânicas para as amostras sem inibidores.

Grupos	σ_e (MPa)	σ_m (MPa)
I	***	***
II	653,8	1503,5
III	413,8	1435,3

Tabela 5.9 – Propriedades mecânicas para as amostras com inibidores

Grupos	σ_e (MPa)	σ_m (MPa)
I	***	***
II	586,3	1224,8
III	740,8	1811,6

As amostras com inibidores de crescimento de grão apresentaram valores de σ_e e σ_m superiores às das amostras sinterizadas sem inibidores. Os valores superiores de σ_e e σ_m podem estar relacionados à resistência do material à deformação plástica, uma vez que as amostras com inibidores apresentaram uma elevada dureza em comparação com as amostras sem inibidores.

O comportamento mecânico para as amostras com inibidores teve uma variação de acordo com a temperatura de sinterização, mas sempre mantendo o mesmo desempenho para σ_e , σ_m .

As amostras sinterizadas do grupo I/1350°C (***) não apresentaram valores característicos para amostras de metal duro, o que pode estar relacionado ao fato das amostras terem sido sinterizadas em uma menor temperatura, ou devido à grande presença de porosidade, os quais, durante a compressão, permitem, supostamente, maior acomodação de deformação plástica, não determinando assim um valor coeso.

Segundo Ferreira e colaboradores (2009), as propriedades elásticas são fundamentais para a determinação de campos de tensão e deformação das ferramentas de corte, sendo assim as amostras sinterizadas com inibidores de crescimento de grão possuem boas propriedades para a produção de ferramentas com propriedades melhoradas. A Tabela 5.10 mostra os valores dos limites de resistência de acordo com a literatura.

Tabela 5.10 – limites de resistência de acordo com a literatura.

Material	Particularidades	σ_m (MPa)	Referência
WC-27%pCo	1 μ m – WC	750	Kursawe et al, 2001
WC-5%pCo	0,5 μ m – WC	1523	Ferreira et al, 2009
WC-15%pCo	1 μ m – WC	1912	Ferreira et al, 2009
WC-10%pCo	Nanopó de WC	2034	Lamim, 2009

Com relação a literatura, os valores aqui obtidos são muito superiores ao encontrado por Kursawe e colaboradores (2001). Isto deve-se ao fato destes últimos terem realizados teor de fase ligante (Co) de 27% em peso, ou seja, 2,7 vezes mais ligante. De forma geral, os resultados obtidos estão condizentes com a literatura.

Não foram encontrados na literatura valores de resistência a compressão para amostras sinterizadas com aditivos VC/Cr₃C₂ que atuam como inibidores de crescimento de grão. Contudo fica evidente que a sinterização de WC-10%pCo com tamanho de grãos nanométricos e inibidores de crescimento de grão promove uma maior resistência ao metal duro.

5.5 - Caracterização Microestrutural e EDS

5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias obtidas por MEV mostram o contraste topográfico, por elétrons secundários (SE), e por elétrons retroespalhados (BSE), das amostras sinterizadas. Os elétrons SE fornecem contraste topográfico da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os elétrons BSE fornecem imagem característica de contraste de fase, de composição e de número atômico.

A distribuição de elementos químicos em diferentes regiões foi determinada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo realizado mapeamento por raios X característicos de W, C e Co.

Sabe-se que os efeitos mais importantes levados em consideração numa análise química quantitativa devido à interferência dos elétrons BSE, densidade, perda de energia, bem como a absorção da radiação pelo sólido, de maneira a chegar numa relação entre as intensidades geradas e consequentemente no valor da concentração são o número atômico (Z), o efeito de absorção (A) e o efeito da fluorescência (F). Estes dados relativos às análises químicas por microanálise no cálculo da composição se encontram no Apêndice A juntamente com a quantificação dos elementos presentes nas amostras sinterizadas de WC-10%Co.

5.5.2 Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1350°C

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

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram as microestruturas das amostras sem e com inibidores, respectivamente, do grupo I sinterizada a 1350°C num aumento de 15000x, revelando poros e aglomerações de partículas de WC - região mais clara, dispersos na matriz de Co - região mais escura.

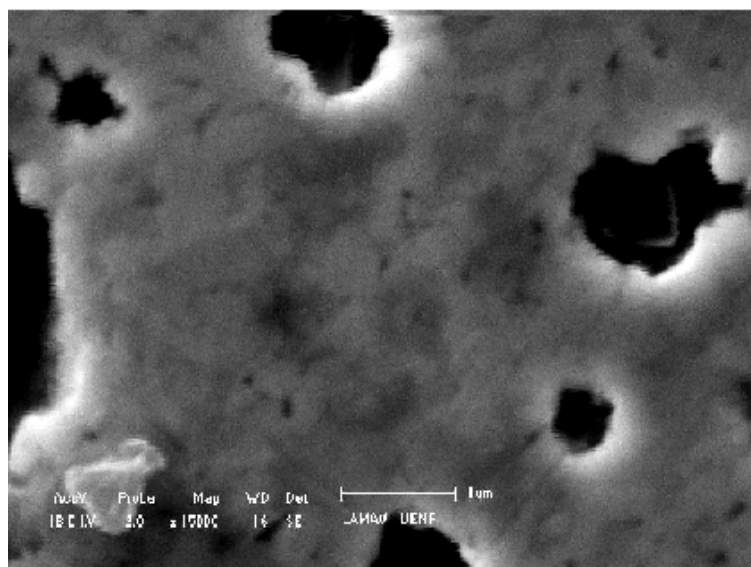


Figura 5.11 – Micrografia (SE) da amostra de WC-10%Co sem inibidor sinterizada a 1350°C.

Na amostra sem inibidor podem-se observar algumas fases que se diferenciam por tonalidades não muito acentuadas.

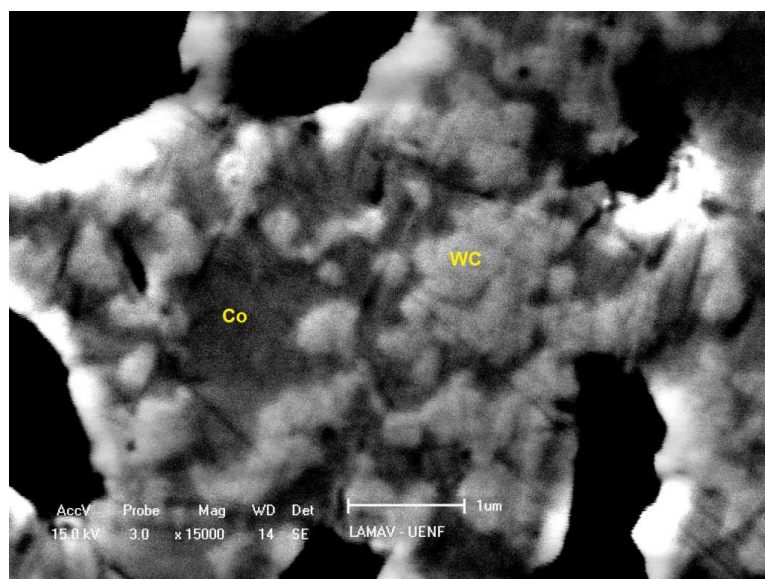


Figura 5.12 – Micrografia (SE) da amostra de WC-10%Co com inibidor sinterizada a 1350°C.

A amostra com inibidor apresentou claramente em sua microestrutura a presença da fase WC revestida pela fase metálica de Co.

As microestruturas das micrografias 5.11 e 5.12 são típicas da passagem do estado de rearranjo, para o de solução – precipitação, conforme pode ser visto na Figura 3.3. Conforme era de se esperar, a microestrutura da Figura 5.12 é mais refinada, face à presença dos inibidores de crescimento de grão.

A Figura 5.13 mostra a microestrutura obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 12000x. Foi realizada a análise por EDS por mapeamento de raios X característicos de W, C e Co, sendo que na Figura 5.14 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X da amostra de WC-10%Co sem inibidor, as quais comprovam a presença dos elementos W(em maior quantidade) C e Co.

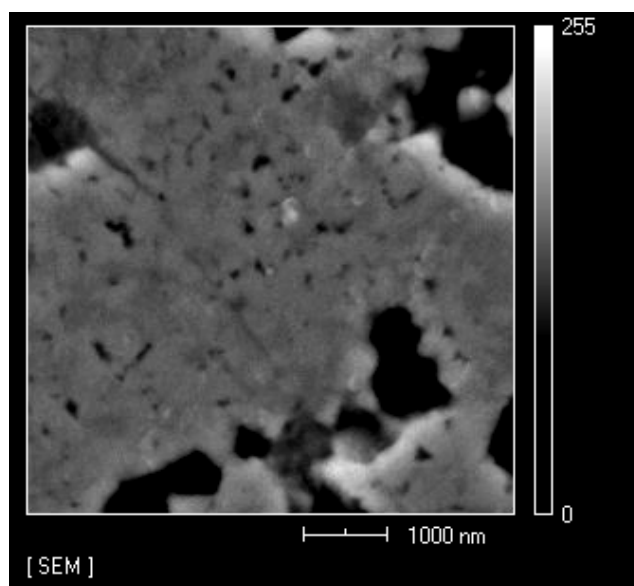


Figura 5.13 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra sem inibidor sinterizada a 1350°C.

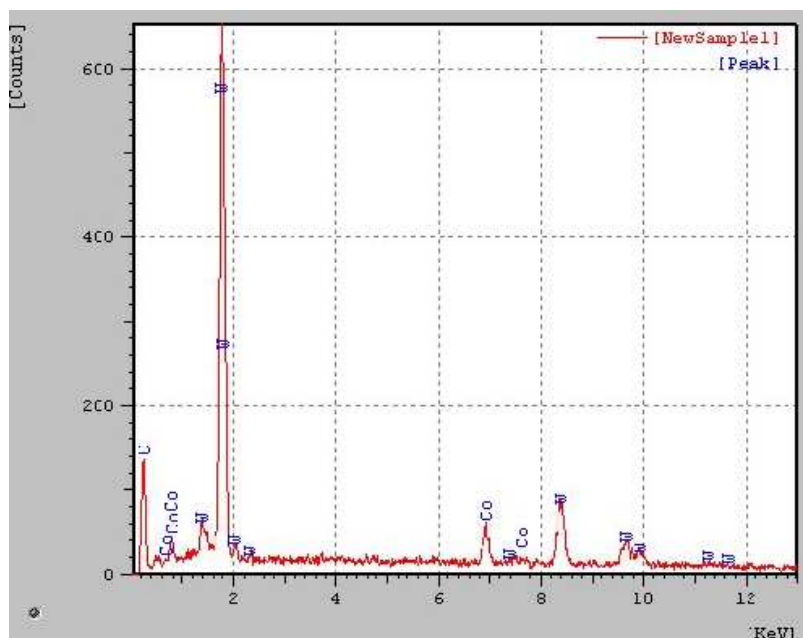


Figura 5.14 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co sem inibidor. (Figura 5.13)

Na Figura 5.15 está apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada da amostra pura de WC-10%Co, observando a dispersão dos elementos, comprovando a grande concentração de WC na amostra.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos W, C e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado. Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem ao W, enquanto as colorações em vermelho e verde são C e Co, respectivamente.

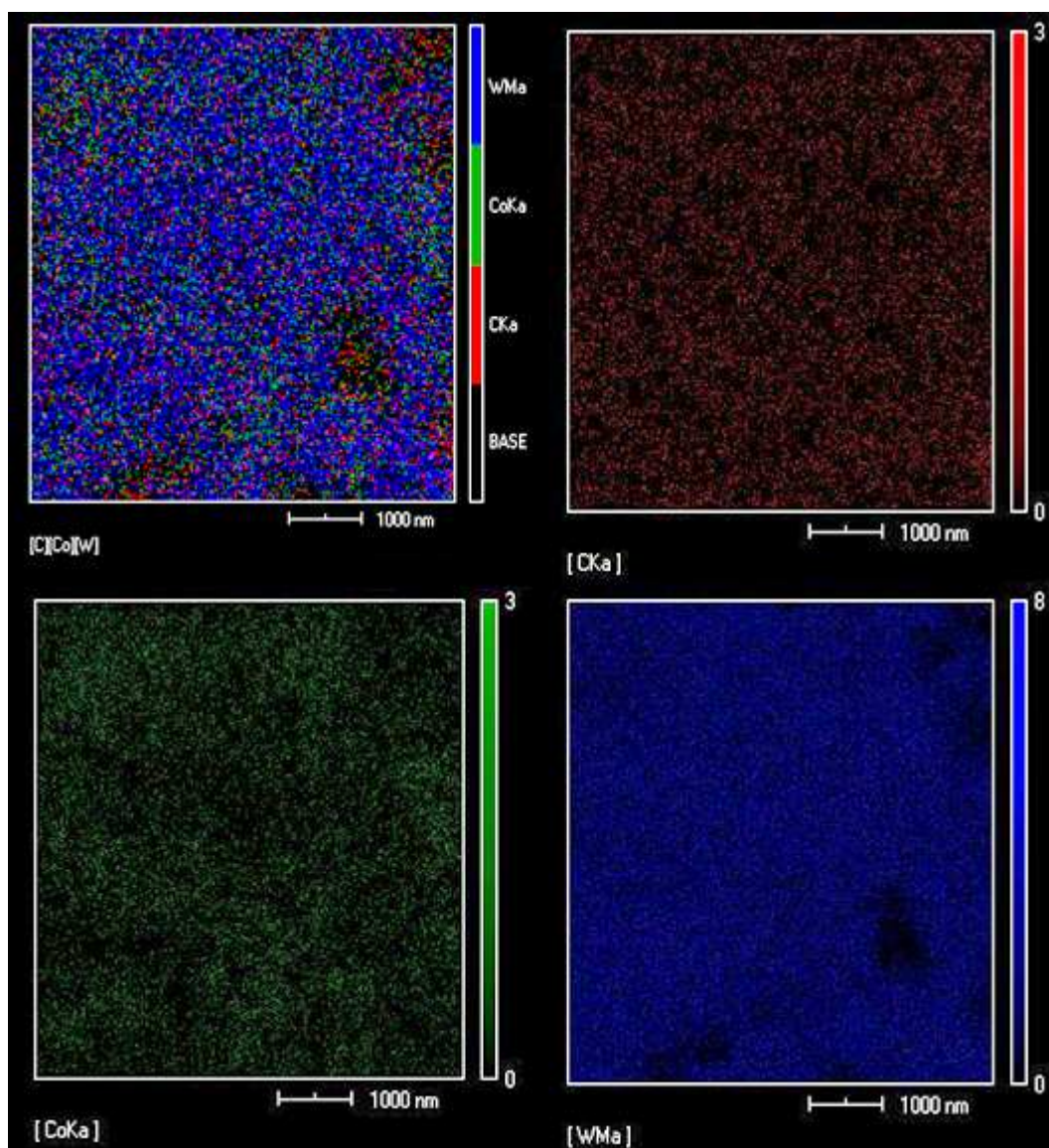


Figura 5.15 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidores sinterizadas a 1350°C(Figura 5.13).

A Figura 5.16 mostra a imagem da microestrutura obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 12000x para a amostra de WC-10%Co com inibidores. Foi realizada a análise por EDS por mapeamento por raios X característicos de W, C e Co, sendo que na Figura 5.17 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X desta amostra, as quais comprovam a presença dos elementos W (em maior quantidade) C e Co.

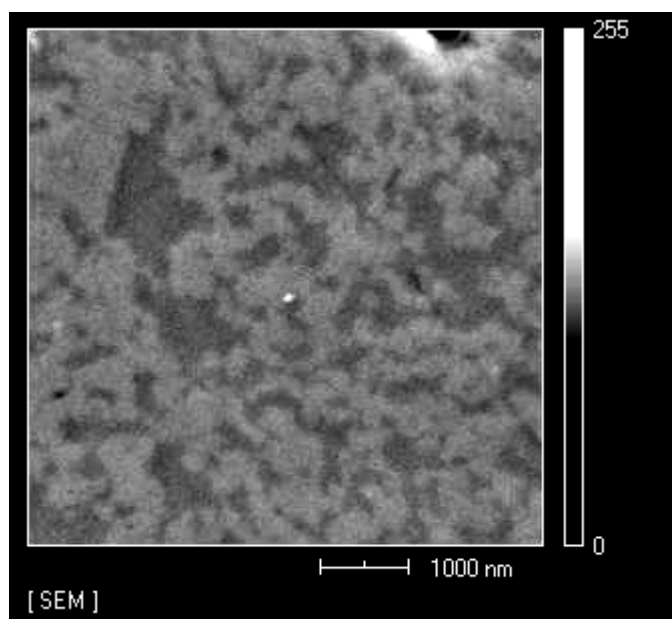


Figura 5.16 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co, da amostra com inibidor, sinterizada a 1350°C.

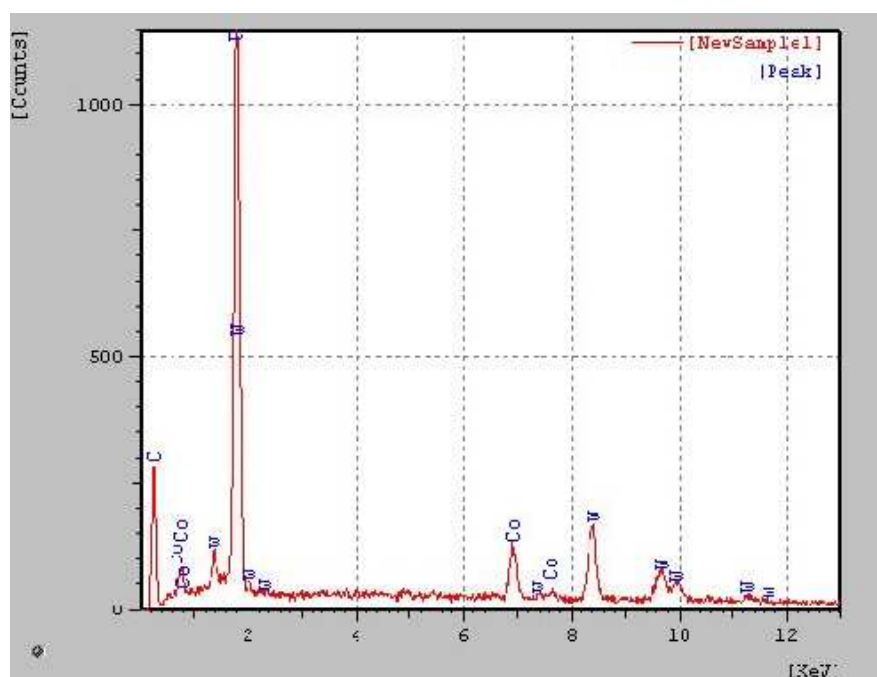


Figura 5.17 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co com inibidor. (Figura 5.16)

Na Figura 5.18 está apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada da amostra dopada de WC-10%Co, observando a dispersão dos elementos, comprovando a grande concentração de WC na amostra.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos W, C e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado. Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem ao W, enquanto as colorações em vermelho e verde são C e Co, respectivamente. Sendo assim, verificou-se a homogeneização entre o Co e W e maior concentração de C em relação à Figura 5.15 – devido a presença de inibidores (VC e Cr_3C_2).

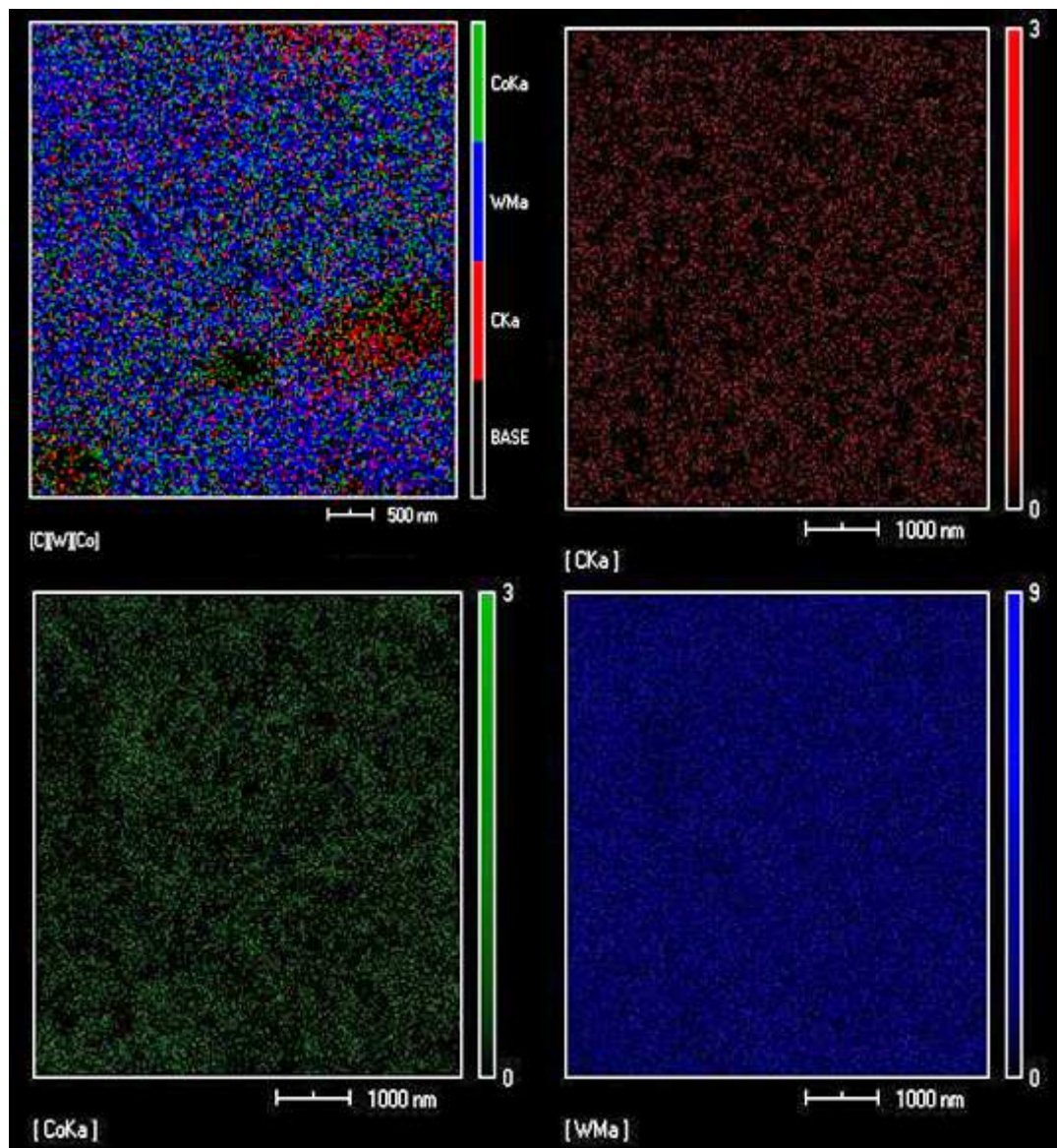


Figura 5.18 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidores sinterizada a 1350°C (Figura 5.16).

5.5.3 Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1400°C

A microestrutura das amostras com e sem inibidores sinterizadas a 1400°C é mostrada na Figura 5.19 e 5.20, revelando poros pequenos e arredondados, indicando a efetividade do processo de sinterização. Aglomeração de partículas de WC - região mais clara, dispersas aleatoriamente, possuindo morfologia arredondada, diferente daquela apresentada pelas amostras sinterizadas a 1350°C e a região mais escura representa a matriz rica em Co.

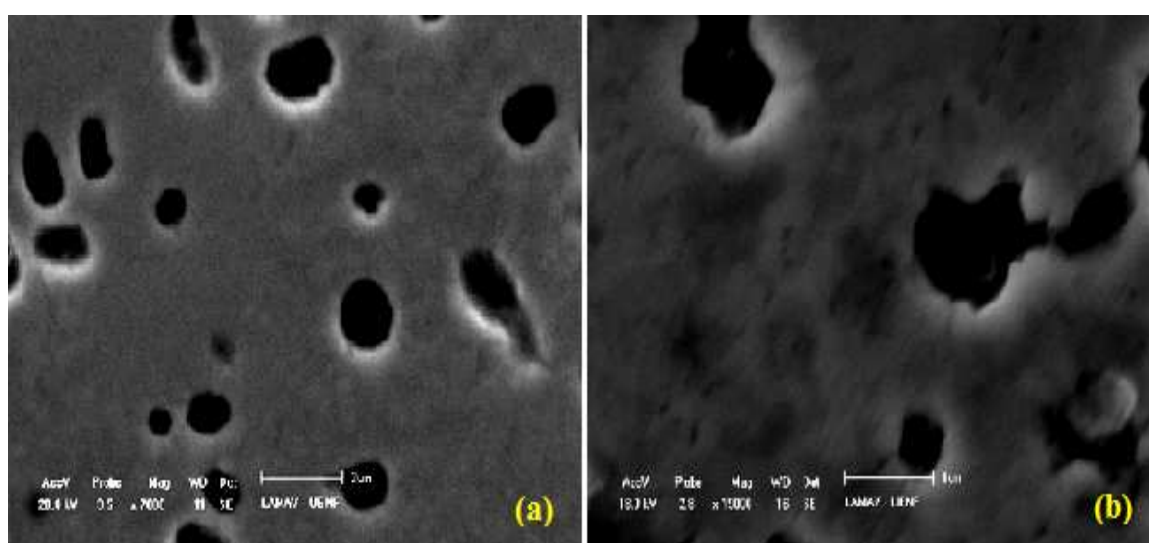


Figura 5.19 – Microestrutura da amostra sem inibidores sinterizada a 1400°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 7000x; (b) ampliação de 15000x.

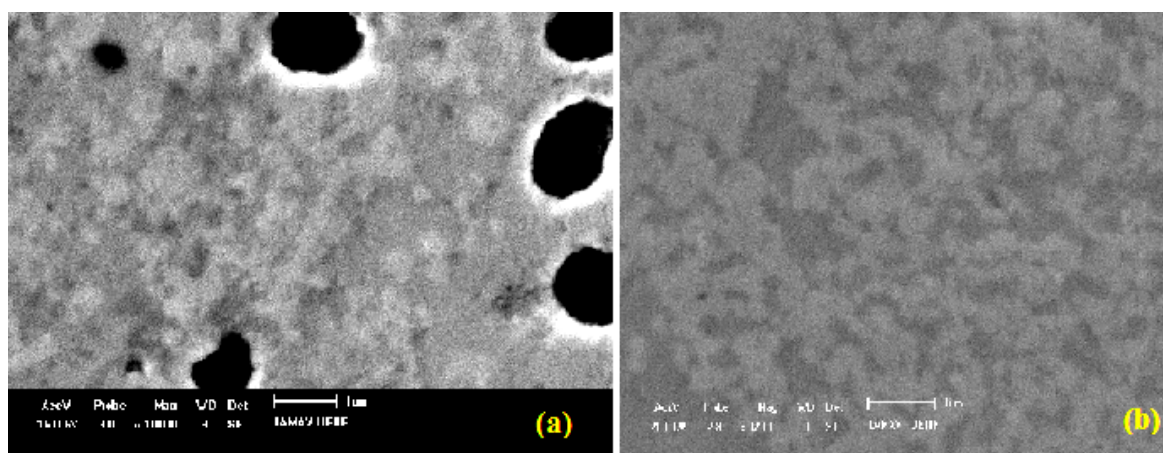


Figura 5.20 – Microestrutura da amostra com inibidores sinterizada a 1400°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 10000x; (b) ampliação de 12000x.

A Figura 5.21 mostra a imagem da microestrutura obtida por MEV em elétrons secundários SE com o aumento de 12000x, referente a amostra de WC-10%Co sem inibidor de crescimento de grão, não sendo possível observar uma imagem com uma boa resolução, sendo assim foi realizada a análise por EDS por mapeamento por raios X característicos de W, C e Co, para analisar a homogeneização da amostra. Na Figura 5.22 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X, as quais comprovam a presença dos elementos W (em maior quantidade) C e Co.

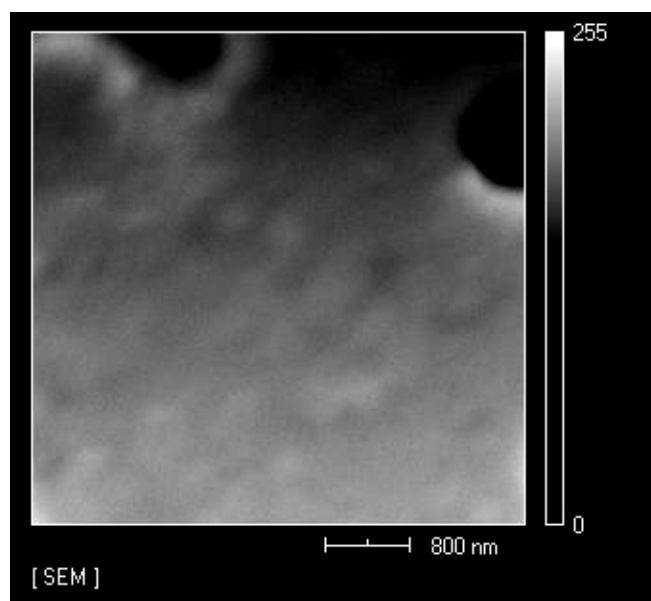


Figura 5.21 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C .

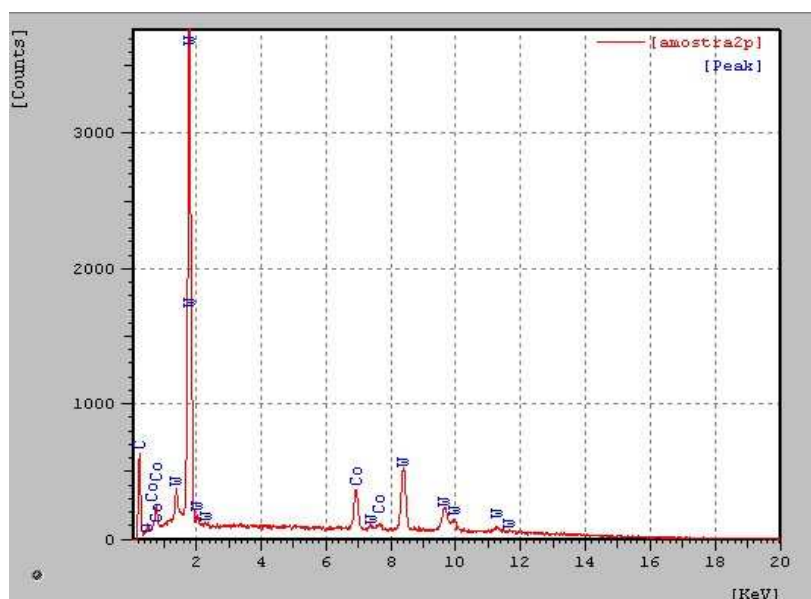


Figura 5.22 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C (Figura 5.20).

Na Figura 5.23 é apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada da amostra pesquisada (Figura 5.21), observando a dispersão dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na amostra.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos W, C e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado, Figura 5.23. Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem a W, enquanto que as colorações em vermelho e verde são C e Co, respectivamente.

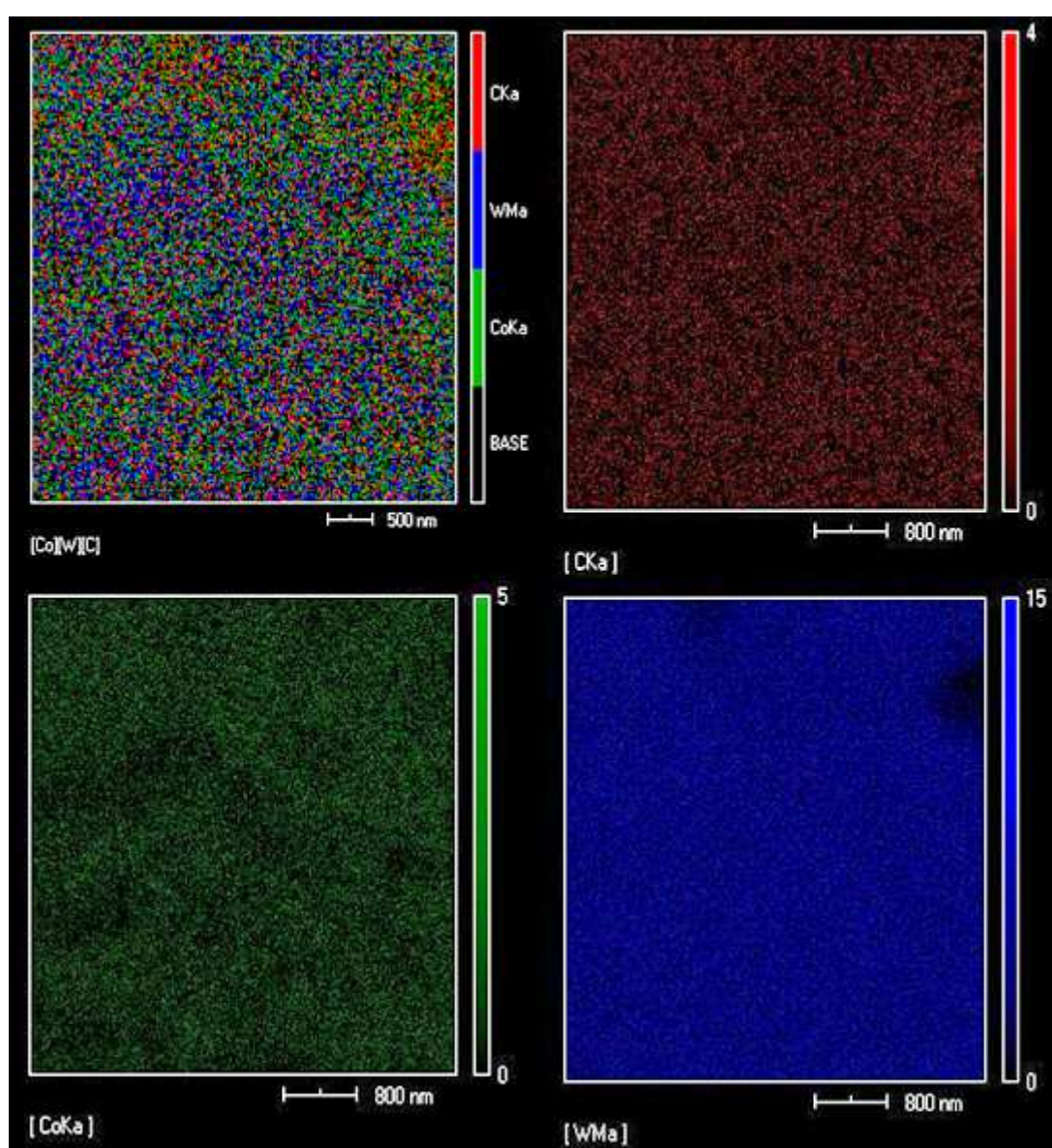


Figura 5.23 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C (Figura 5.21).

Como foi observada, uma microestrutura mais homogênea está sendo apresentada na Figura 5.21, a qual representa uma maior distribuição do Co, quando comparada à microestrutura apresentada pela Figura 5.13. Isto ilustra porque a amostra WC-10%Co sem inibidor sinterizada a 1400°C (grupo II) possui uma microestrutura mais homogênea e maior valor de dureza (23,53 GPa) para uma expressiva K_{1C} (17,04 MPa .m^{1/2}).

A Figura 5.24 mostra a imagem da microestrutura obtida por MEV em elétrons secundários SE com o aumento de 12000x, referente a amostra de WC-10%Co com inibidores de crescimento de grão. Foi realizada a análise por EDS por mapeamento por raios X característicos de W, C e Co, sendo que na Figura 5.25 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X, as quais comprovam a presença dos elementos W (em maior quantidade) C e Co.

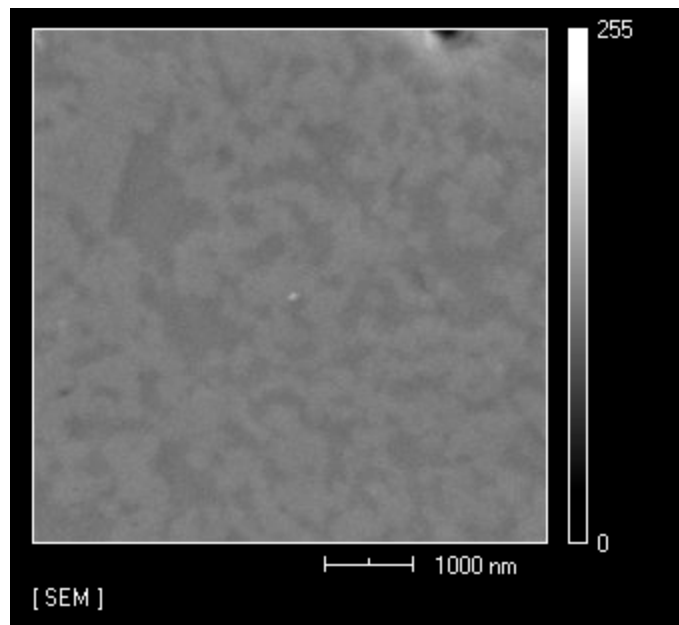


Figura 5.24 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos W, C e Co da amostra com inibidor sinterizada a 1400°C .

A amostra com inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1400°C (Figura 5.24) apresentou em sua microestrutura a fase WC, em grandes proporções, percolada pela fase metálica Co. Nota-se a presença de pequena porosidade, confirmada pela Figura 5.26.

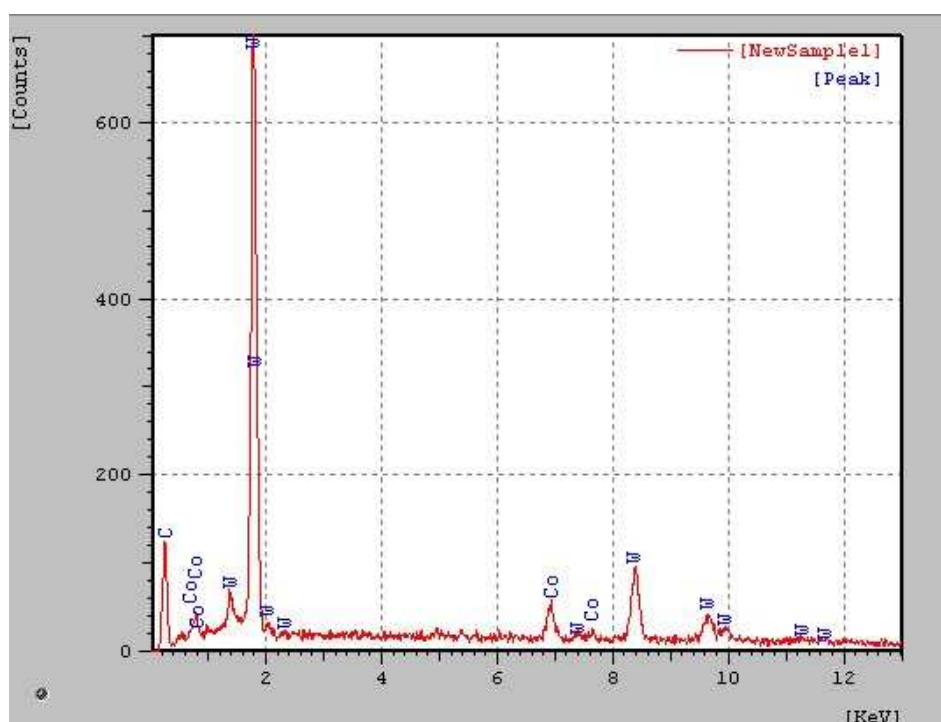


Figura 5.25 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1400°C (Figura 5.24).

Na Figura 5.26 é apresentada a emissão característica de raios X (mapeamento) para a área selecionada da amostra pesquisada (Figura 5.24), observando a dispersão dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na amostra.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos W, C e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado, Figura 5.24. Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem a W, enquanto que as colorações em vermelho e verde são C e Co, respectivamente.

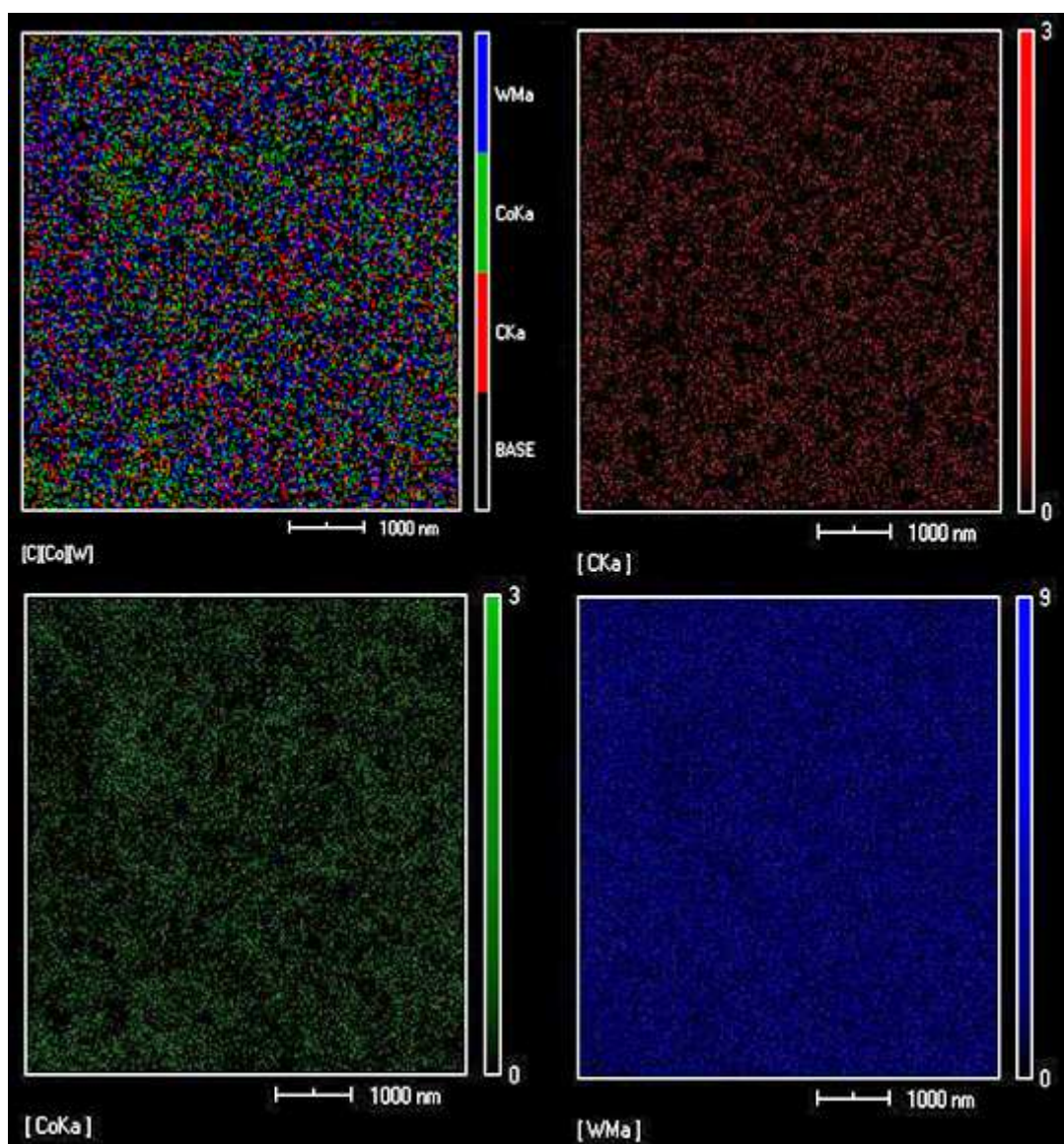
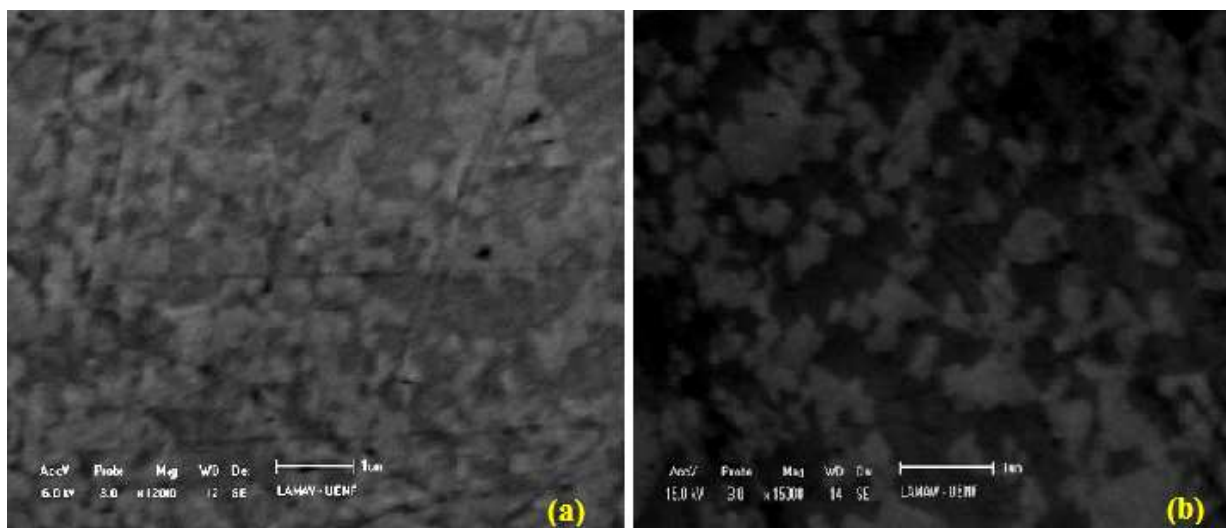


Figura 5.26 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1400°C (Figura 5.24).

5.5.4 Amostras – WC-10%Co sinterizada a 1450°C

A microestrutura das amostras sem e com inibidores sinterizadas a 1450°C é mostrada na Figura 5.27 e 5.28 respectivamente, revelando poucos poros, pequenos e arredondados, indicando a efetividade do processo de sinterização e aglomerações de partículas de WC - região mais clara, dispersas na matriz de Co - regiões mais escuras, de forma aleatória. Os grãos de WC presentes nesta amostra



apresentam morfologia diferente daquelas apresentadas pelas amostras sinterizadas a 1350°C e 1400°C, sendo seus formatos de forma mais definidas.

Figura 5.27 – Microestrutura da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 12000x; (b) ampliação de 15000x.

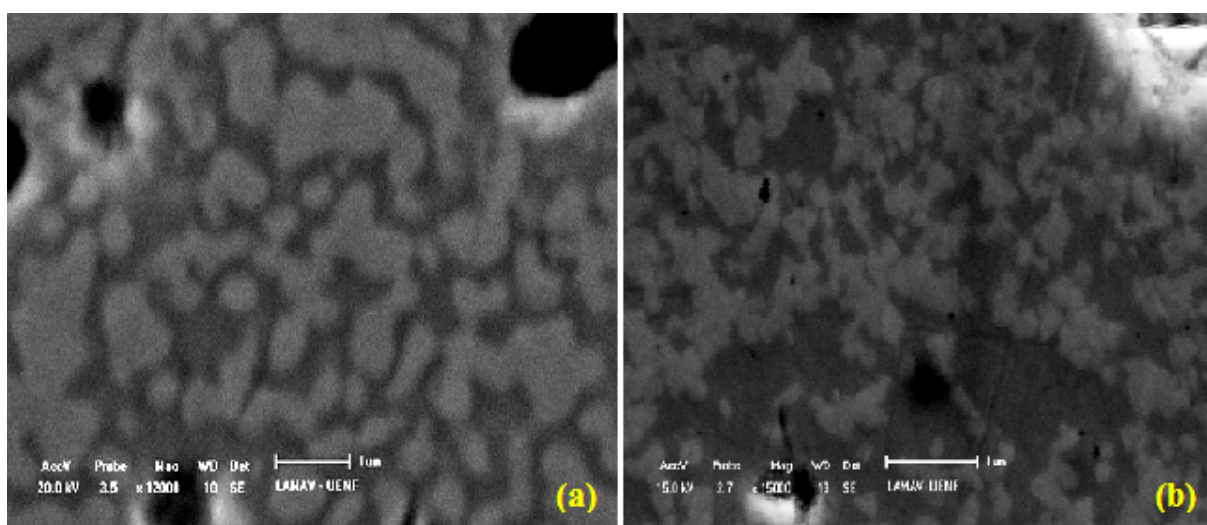


Figura 5.28 – Microestrutura da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C observadas com elétrons SE (a) ampliação de 12000x; (b) ampliação de 15000x.

Observa-se, também, uma microestrutura mais homogênea na Figura 5.27, quando comparado com as Figuras 5.11 e 5.19, as quais podem observar uma maior distribuição do cobalto. Isto ilustra porque a amostra possui uma microestrutura mais homogênea e maior valor de dureza (24,27GPa) para uma expressiva K_{1C} (17,86 MPa.m^{1/2}).

A Figura 5.29 mostra a imagem por MEV em elétrons SE com o aumento de 12000x da amostra de WC-10%Co sem inibidores sinterizada a 1450°C. Nesta região foi realizada a análise de EDS por mapeamento por raios X característicos de C, Co e W, sendo que na Figura 5.30 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X, as quais comprovam a presença dos elementos W (em maior quantidade) C e Co.

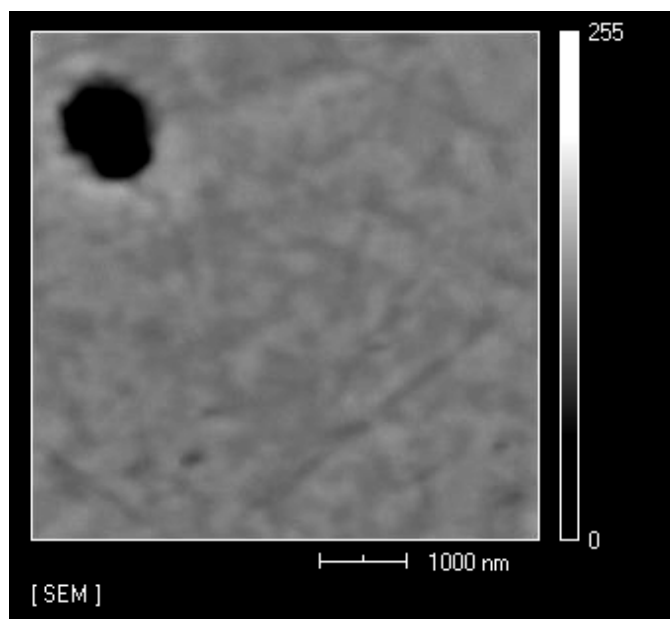


Figura 5.29 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos C, Co e W da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C.

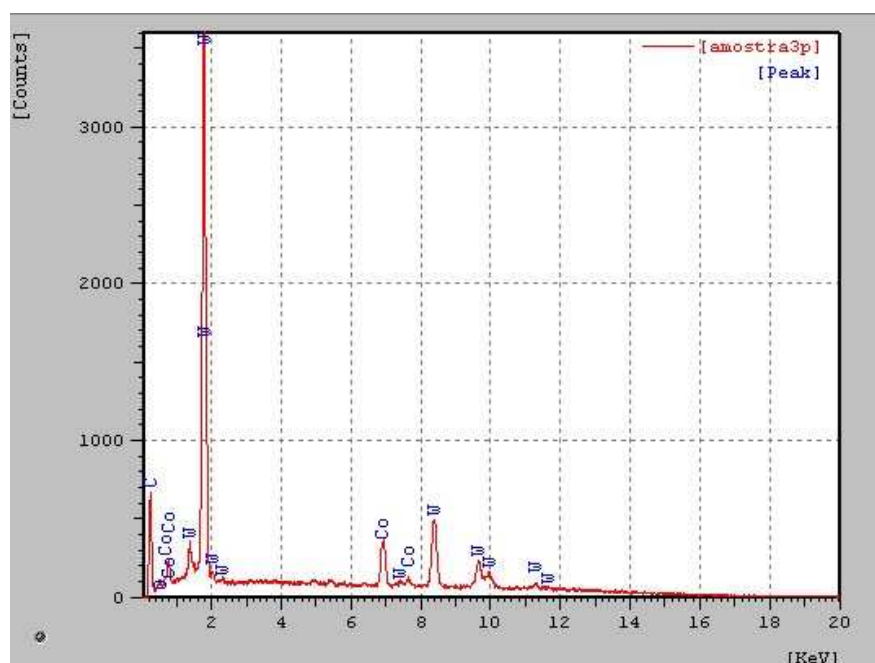


Figura 5.30 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C (Figura 5.29).

Na Figura 5.31 é apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada da amostra pesquisada (Figura 5.29), observando a dispersão dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na amostra.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos W, C e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado, Figura 5.29. Pela sobreposição dos elementos mapeados, pode ser observada a concentração dos elementos de W e Co em regiões distintas, indicando o aumento da quantidade de grãos de WC, enquanto que o C está disperso por toda a amostra.

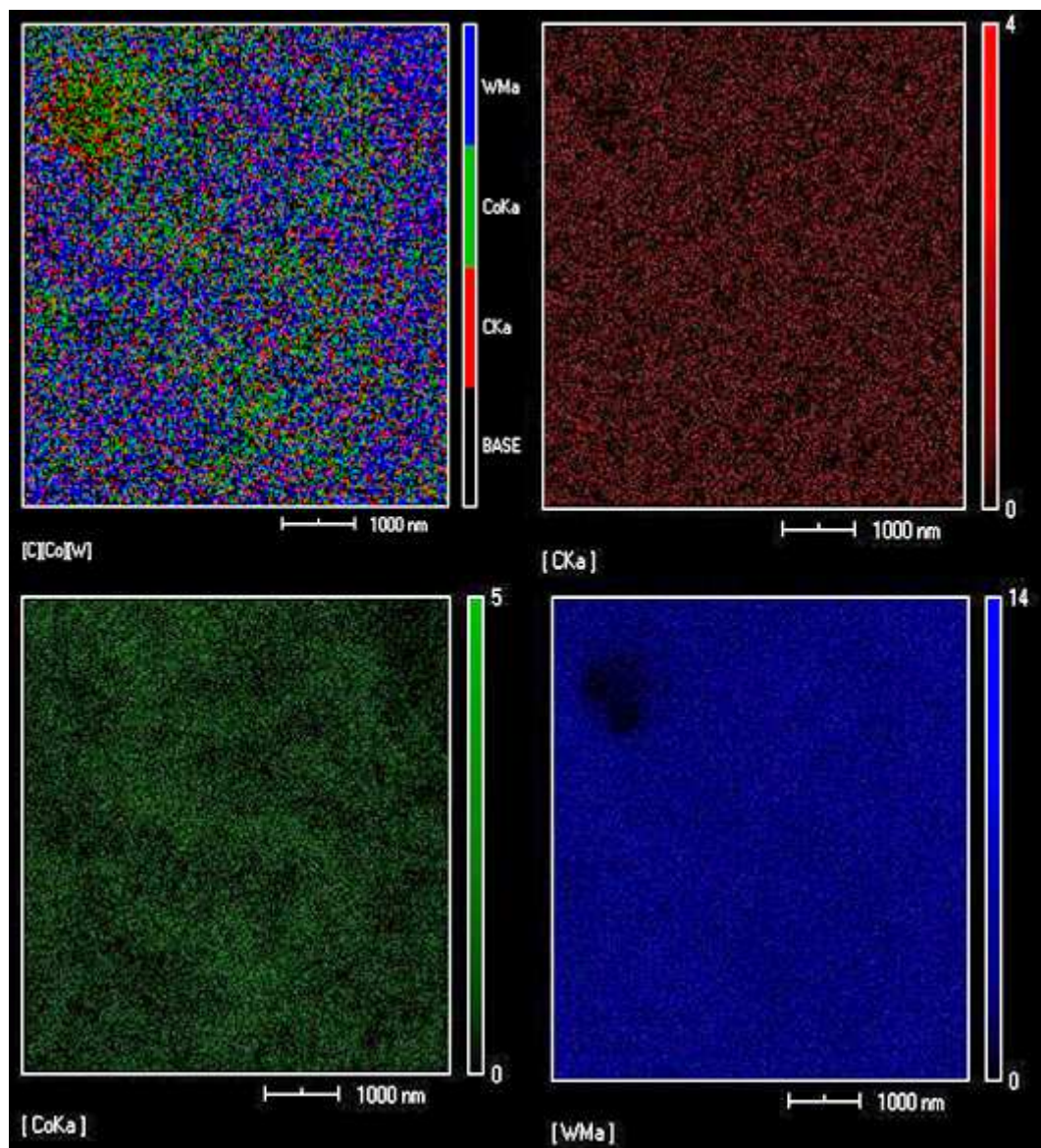


Figura 5.31 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C (Figura 5.29).

A Figura 5.32 mostra a imagem por MEV em elétrons SE com o aumento de 12000x da amostra com inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1450°C . Nesta região foi realizada a análise de EDS por mapeamento por raios X característicos de C, Co e W, sendo que na Figura 5.33 estão apresentados os espectros de emissão característica de raios X, as quais comprovam a presença dos elementos W (em maior quantidade) C e Co.

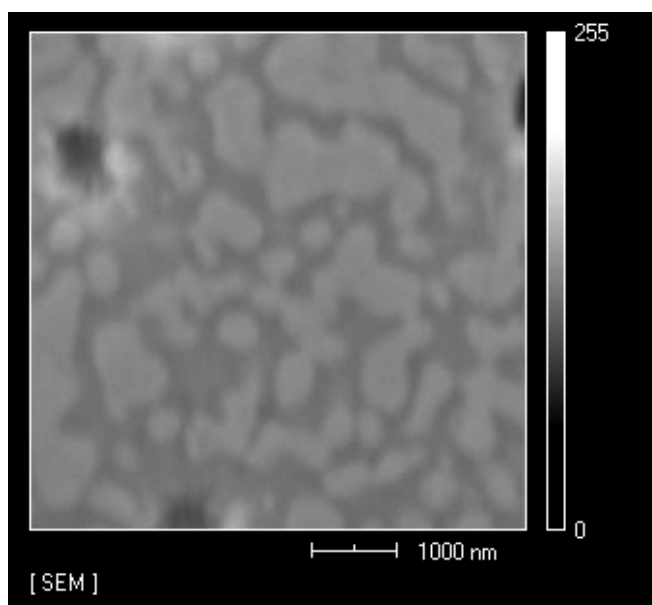


Figura 5.32 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos C, Co e W da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C .

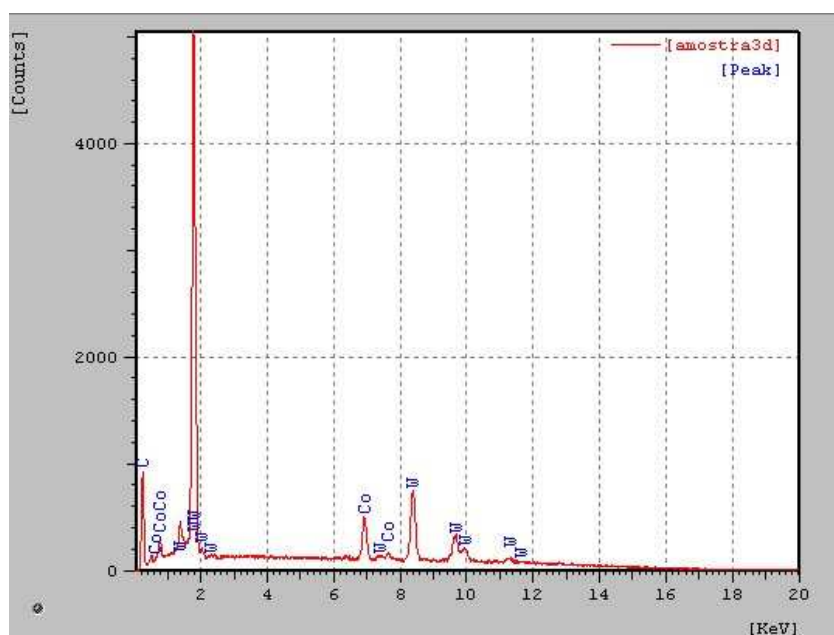


Figura 5.33 – Espectros de emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C (Figura 5.32).

Na Figura 5.34 é apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada da amostra pesquisada (Figura 5.32), observando a dispersão dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na amostra.

Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem a W, enquanto que as colorações em vermelho e verde são C e Co, respectivamente.

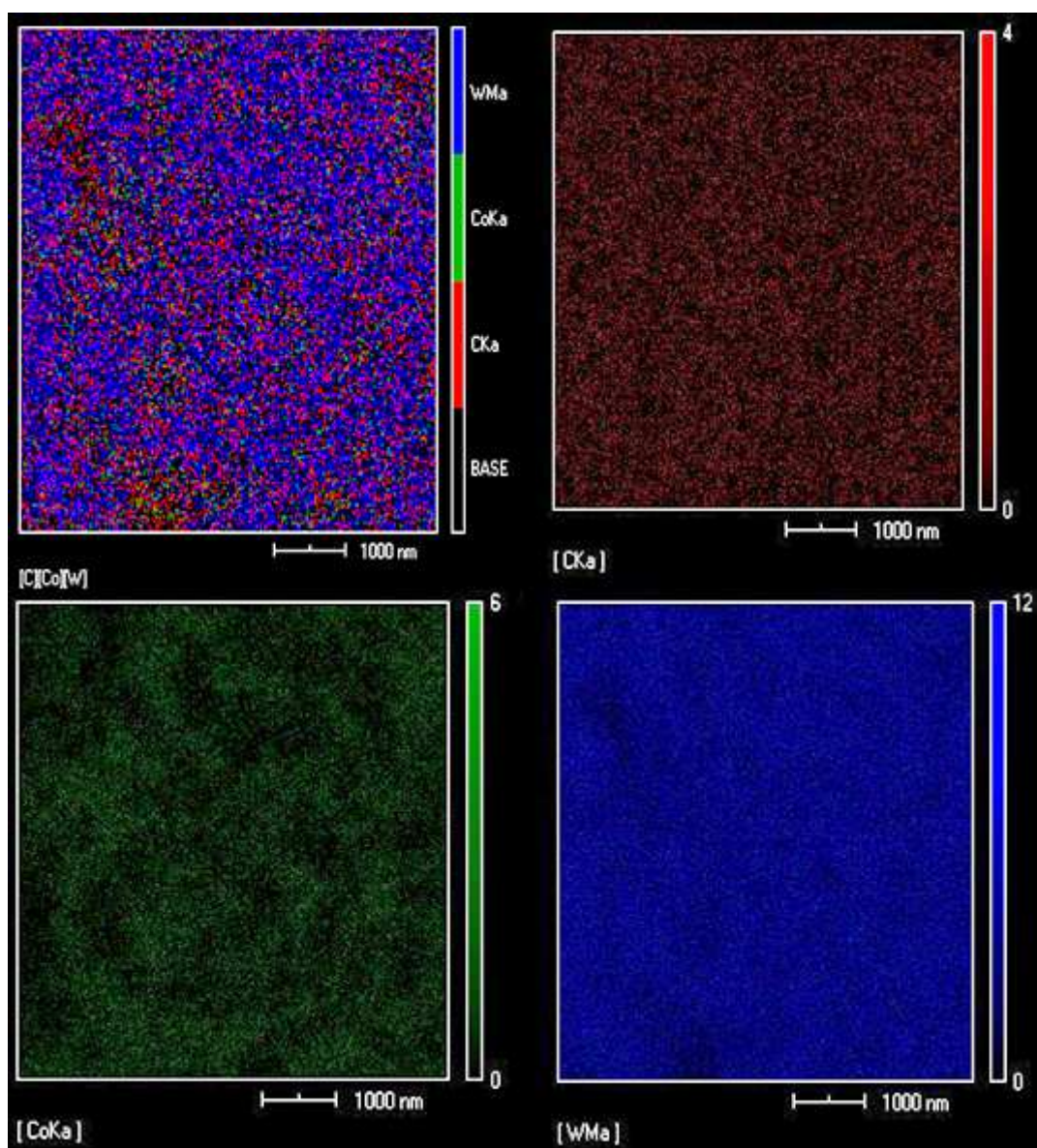


Figura 5.34 – Mapeamento por emissão característica de raios X da amostra com inibidor sinterizada a 1450°C (Figura 5.32).

Muito interessante notar do estado de mapeamento que o carbono aparece em quantidades mais concentradas para as amostras com inibidores, o que é natural, uma vez que estes são carbetos de vanádio (VC) e de cromo (Cr_3C_2).

Outro aspecto de grande significado é que obteve-se elevada homogeneidade dos elementos, e também microestrutural, o que confirma os valores elevados das propriedades mecânicas obtidos.

Capítulo 6- Conclusões

Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, podemos afirmar que a sinterização e caracterização de corpos densos de metal duro (WC-10%pCo), a partir de pós nanométricos de WC, e com inibidores de crescimento de grão (VC/Cr₃C₂), foi realizada com êxito. Sendo assim, apresenta-se a seguir as principais conclusões:

- i. A obtenção dos valores de densificação das amostras sinterizadas, revelou bons resultados, para as amostras sem e com inibidores de crescimento de grão, obtendo-se valores 89,93 e 99,54%, respectivamente;
- ii. Foram alcançados excelentes valores de dureza, o maior valor foi de HV30 = 24,27 GPa. Isto se deve à formação de microestrutura refinada devido à presença de carbetos (VC/Cr₃C₂) inibidores de crescimento de grão;
- iii. Houve um aumento da tenacidade à fratura nas amostras com inibidores em relação às amostras sem inibidores, demonstrando que o uso dos inibidores proporciona uma microestrutura mais refinada e homogênea ao metal duro;
- iv. As amostras com inibidores de crescimento de grãos apresentaram melhores resultados de resistência a compressão, comparados as amostras sem inibidores. Podendo se verificar que as curvas das amostras dos três grupos obedeceram a uma mesma tendência;
- v. A microscopia eletrônica de varredura, aliada a espectroscopia por dispersão de energia com a obtenção de micrografias em aumentos entre 12000x e 15000x para as amostras sinterizadas, revelou uma boa sinterização, e uma distribuição homogênea dos elementos de C, W e Co nas amostras com análises por mapeamento.

Capítulo 7 – Sugestões

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

- ✓ Realizar ataque químico com reagente Murakami para revelar as interfaces dos grãos de WC e realizar TEM e EDS com mapeamento para verificação da localização dos inibidores;
- ✓ Utilização de métodos de metalografia quantitativa para o cálculo do tamanho médio de partícula de WC e espessura do filme de Co;
- ✓ Descrever o mecanismo de inibição dos aditivos VC/Cr₃C₂ na sinterização do metal duro;
- ✓ Confeccionar uma ferramenta de corte com o material em questão e comparar o seu desempenho com os já existentes no mercado.

Referências Bibliográficas

Alibert, C.H. (2001). *Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powders*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, n19, p. 53-61.

Arenas, F.J. (2001). *Densification, Mechanical Properties and Wear Behavior of WC – VC – Co – Al Hardmetals*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, n119, p. 381-387.

Arenas, F.J. (1999). *Influence de VC on the Microestruure and Mechanical Properties of WC – Co Sinterd Cemented Carbides*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. n.17, p.91-97.

Bartha L., Atato P.; Toth A.L.; Porat R.; Berger S.; Rosen A. (2000). *Investigation of hip-sintering of nanocrystalline WC/Co powder*. J. Adv Mater, n.32, p. 23-6.

Bock A., Schubert W.D., Lux B. (2003). *Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides*. Powder Metall Int. v.24(1), p.20-26.

Borges, L.H.F.; Oliveira, H.C.P.; Guimarães, R.S.; Kobayashi, T.; Filgueira, M. (2008). *Pressure aided Sintering of Ultrafine Powders of WC with Addition of Co*. Materials Science Forum. Vol. 591-593, p.308-313.

Borges, L.H.F. (2007). *Sinterização Termobárica e por Fase Líquida da Liga de Metal duro WC-10%pCo usando pós nanométricos de WC*. Dissertação de Mestrado. PPGECEM/CCT/UENF, p.111.

Brito F. I. G.; Medeiros K. F.; Lourenço J. M. (2007). *Um Estudo Teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó*. Holos, Ano. 23, n.3 p.204-211.

Brookes, K.J.A. (1995). *Half a century of Hardmetals*. Metal Powder Reporter, p.22-28.

Callister, W. D. Jr. (2002). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC, 5ed. Rio de Janeiro – RJ. 578p.

Costa, A.C.B. (2003) *Simulação de medidas de granulometria de WC em ligas de metal duro*. Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p. 5-11.

Da Silva, A.G.P., Schubert W. D., Lux B. (2001). *The Role of Binder Phase in the WC-Co Sintering*. *Materials Research*, Vol. 4, nº. 2, 59-62.

Fang, Z.Z. (1994). *Powder processing sintering and fracture toughness of sintered WC-Co using Nanocarb powder by Nanodyne*. Unpublished data :1994.

Fang, Z.; Maheshwari, P.; Wang X.; Sohn H. Y.; Griffo, A.; Riley, R. (2005). *An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders*. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*.

Fang Z.Z. , Wang X., Taegong Ryu, Hwang K. S., Sohn, H.Y. (2009) *Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review*. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27: 288-299.

Ferreira, J.A.M.; Pina Amaral, M.A.; Antunes, F.V.; Costa, J.D.M (2009). *A study on the mechanical behaviour of WC/Co hardmetals*. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 27, p.1-8.

Friedrich, D. N. (2009). *Engenharia – Materiais de Ferramentas* [on line] Querap – O portal do conhecimento. Disponível em:

<http://querap.com.br/conteudo.php?mmenu=2&smenu=12&cod=6> [Capturado em 05 de maio de 2009]. delmontenf@hotmail.com.

Garcia, A.; Spim J. A.; Santos C. A.; (2000). *Ensaaios dos Materiais*. LTC Editora Rio de Janeiro – RJ- p. 165-176.

German, R. M. (1992). *Power Metallurgy Science*. MPIF. Princeton, New Jersey, Secod Edition.

Gille, G.; Szesny, B.; Dreyer, K.; Berg, H.; Shmidt, J.; Gestrich, T.; Leitner, G. (2002) *Submicron and ultrafine Grained Hardmetals for microdrills and metal cutting inserts*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. V.20, p.3-22.

Gleiter H. (1992). *Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives*. Nanostruct Mater.,n.1,p.1-19.

Gomes, U. U. (1995). *Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações*. UFRN, Editora Universitária.

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

Huang S. G., Vleugels J., Li L., Van der Biest O. (2005). *Experimental investigation and thermodynamic assessment of the V-W-C system*. J Alloy Comp. 395: 68-74.

Hugosson W. H., Engqvist H.(2003). *The connection between the electronic structure and the properties of binderless tungsten carbides*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 21: 55-61.

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

Jonsén, P.; Häggblad, H.A.; Sommer, K. (2007) *Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test*. Powder Technology. n.176. p. 148-155.

Kim C. S.(2004) *Microstructural-Mechanical Property Relationships in WC-Co Composites*. PhD Thesis, University Pittsburgh, USA, p.214.

Kursawe S.; Pott Ph.; Sockel H.G.; Heinrich W.; Wolf M. (2001). *On the influence of binder content and binder composition on the mechanical properties of hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v.19, p. 335-340.

Lamim J.D. (2009). *Sinterização e caracterização de ligas de metal duro contendo cobalto e titânio usando pós nanométricos de WC*. Dissertação de Mestrado, UENF.

Lay S, S. Hamar- Thibault, A. Lackner (2002) *Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC-Co cermets by HREM and EELS*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. n°20, p. 61-69.

Lin, C.G.; Kny, E.; Yuan, G.S.; Djuricic, B. (2004). *Microstructure and properties of ultrafine WC-0,6%VC-10%Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering*. Journal of Alloys and Compounds v. 383(1-2), p. 98-102.

Michalski, A.; Siemiaszko, D. (2007). *Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, n.25, p. 153-158.

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

Park, S.J.; Cowan, K.; Johnson, J.L.; German, R.M. (2007). *Grain size measurement methods and models for nanograined WC-Co*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, v.26, p.152-163.

Rodrigues, M.F. (2006). *Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo*. Dissertação de mestrado. PPGECEM/CCT/UENF, p.99.

Roebuck, B. (1995). *Terminology, Testing, Properties, Imaging and Models for Fine Grained Hardmetals*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials v.13, p.265-279.

Romanova, N., Chekulaev P., Dusev V., Lifshitz T, Kurdov M. (1972) *Sintered Metal*

Carbides. Mir Publishers. Moscow, p. 332.

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

Sadangi, R.K.; Mc Candlish L.E.; Kear B. H.; Seegopaul P. (1999). *Grain growth inhibition in liquid phase sintered nanophase WC/Co alloys*. Int. J. Powder Metall. V.35(1), p. 27-33.

Sánchez, J.M.; Ordóñez, A.; González, R. (2005). *HIP After Sintering of Ultrafine WC-Co Hardmetal*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v.23, p.193-198.

Scussel H.J., (1992). *Friction and Wear of Cemented Carbides*. ASM Handbook, vol.18, ASM International, p. 795.

Schubert W.D. (2000). *In: 2000 International conference on tungsten hard metals and refractory alloys*. Annapolis, MD, USA.

Schubert, W.D., Neumeister H., Kingler G., Lux B. (1998) Hardness to Toughness Relationship of Fine Grained WC-Co Hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 16: 133-142.

Shi, X. L.; Shao, G. Q.; Duan, R. Z. Lin, H.H. (2005). *Mechanical Properties, Phases and Microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6,29Co nanocrystalline composite powder*. Materials Science Engineering A 392, p.335-339.

Shing, T.L. (2001). *The Effect of Ruthenium Addition on the Hardness, Toughness and Grain Size of WC-Co*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v.19, p. 41-44.

Torres, Y., Casellas D., Anglada M., Llanes L. (2001). *Fracture Toughness Evaluation of Hardmetals: Influence of Testing Procedure*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v.19, p.27-34.

Torres. C.S; Schaeffer, L. (2009). *Sinterização do compósito metal duro WC-Co*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. V.4, p.58-63.

Upadhyaya, G.S. (2001). *Materials Science of Cemented Carbides – An Overview*. Materials and Design. v.22, p.483-489.

Voigt, K.; Kipperer, K.; Pitonak, R. (2005) *Nano-Technology enters the Hardmetal Industry*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v. 23, p.143-145.

Wang X.; Fang, Z.Z.; Sohn, H.Y. (2008). *Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v 26(3), p. 232-241.

Xiong, Z.; Shao, G.; Yan,L.(2007) *Ultrafine Hardmetals prepared by WC-10wt.%Co Composite Powder*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v.26, p.242-250.

Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. (2000). *High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC-Co compound*. Science and Tecnology of Advanced Materials. v.1, p.97-104.

Yao, Z.; Stiglich, J. J.; Sudarshan, T. S. (2003). *Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)*. Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1. Fairfax, VA 22031.

Zhang, F.L.; Wang C. Y.; Zhum M. (2003). *Nanostructured WC/Co composite Powder Prepared By high energy Ball Milling*. Scripta Materialia, v. 49, p. 1123-1128.

Zhao, S.X.; Song, X.Y.; Zhang, J.X.; Liu, X. M. (2008). *Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC-Co alloy*. Materials Science A., n°473.

APÊNDICE A: QUANTIFICAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS UTILIZANDO A MICROANÁLISE POR MAPEAMENTO

Tabela 1 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co sem inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1350°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.13.

<i>Análise Composicional</i>							
<i>Elemento</i>	<i>Intensidade</i>	<i>% peso</i>	<i>% atômica</i>	<i>Valor-K</i>	<i>Z</i>	<i>A</i>	<i>F</i>
C	2,132	29,720	83,812	0,01163	0,92309	3,82456	1,00000
Co	0,801	8,296	4,768	0,01221	1,01096	1,04464	0,88890
W	1,152	61,984	11,420	0,06907	1,24910	0,98891	1,00388
Total		100,000	100,000	0,09291			

Tabela 2 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co com inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1350°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.16.

<i>Análise Composicional</i>							
<i>Elemento</i>	<i>Intensidade</i>	<i>% peso</i>	<i>% atômica</i>	<i>Valor-K</i>	<i>Z</i>	<i>A</i>	<i>F</i>
C	2,164	26,710	81,816	0,01181	0,91867	3,42128	1,00000
Co	0,843	8,293	5,177	0,01289	0,99580	1,03288	0,86902
W	1,220	64,997	13,007	0,07376	1,22791	0,99338	1,00356
Total		100,000	100,000	0,09846			

Tabela 3 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co sem inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1400°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.20.

Análise Composicional							
Elemento	Intensidade	% peso	% atômica	Valor-K	Z	A	F
C	5, 231	23, 685	68, 341	0,02853	0,92284	4,04436	1,00000
O	0, 772	7, 137	15, 460	0,00721	0,92576	4,80741	1,00000
Co	2, 454	7, 906	4, 649	0,03738	1,01150	1,05028	0,89519
W	3, 696	61, 272	11, 550	0,22257	1,25015	0,98669	1,00356
Total		100,000	100,000	0,29569			

Tabela 4 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co com inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1400°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.23.

Análise Composicional							
Elemento	Intensidade	% peso	% atômica	Valor-K	Z	A	F
C	1,968	26,018	81,887	0,01074	0,91726	3,97541	1,00000
Co	0,716	6,657	4,270	0,01090	0,98974	1,04989	0,88410
W	1,408	67,325	13,843	0,08370	1,21926	0,98995	1,00281
Total		100,000	100,000	0,10534			

Tabela 5 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co sem inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1450°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.28.

Análise Composicional							
Elemento	Intensidade	% peso	% atômica	Valor-K	Z	A	F
C	5,511	25,094	72,503	0,03006	0,92249	3,86467	1,00000
O	0,673	5,108	11,079	0,00517	0,92530	4,55590	1,00000
Co	2,433	8,107	4,774	0,03692	1,00996	1,04451	0,88888
W	3,563	61,691	11,644	0,21277	1,24792	0,98866	1,00365
Total		100,000	100,000	0,28492			

Tabela 6 – Análise química quantitativa da amostra de WC-10%Co com inibidor de crescimento de grão sinterizada a 1450°C, referente a microanálise por mapeamento usando a correção pelo método ZAF, para a Figura 5.31.

Análise Composicional							
Elemento	Intensidade	% peso	% atômica	Valor-K	Z	A	F
C	5,053	26,558	81,888	0,02757	0,91833	4,20815	1,00000
Co	2,171	7,770	4,883	0,03307	0,99426	1,05808	0,89587
W	3,612	65,672	13,229	0,21664	1,22570	0,98838	1,00369
Total		100,000	100,000	0,27728			

APÊNDICE B: GRÁFICOS DE FORÇA VERSUS DEFORMAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DO ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL PARA AS AMOSTRAS SINTERIZADAS SEM E COM INIBIDORES DE CRESCIMENTO DE GRÃO.

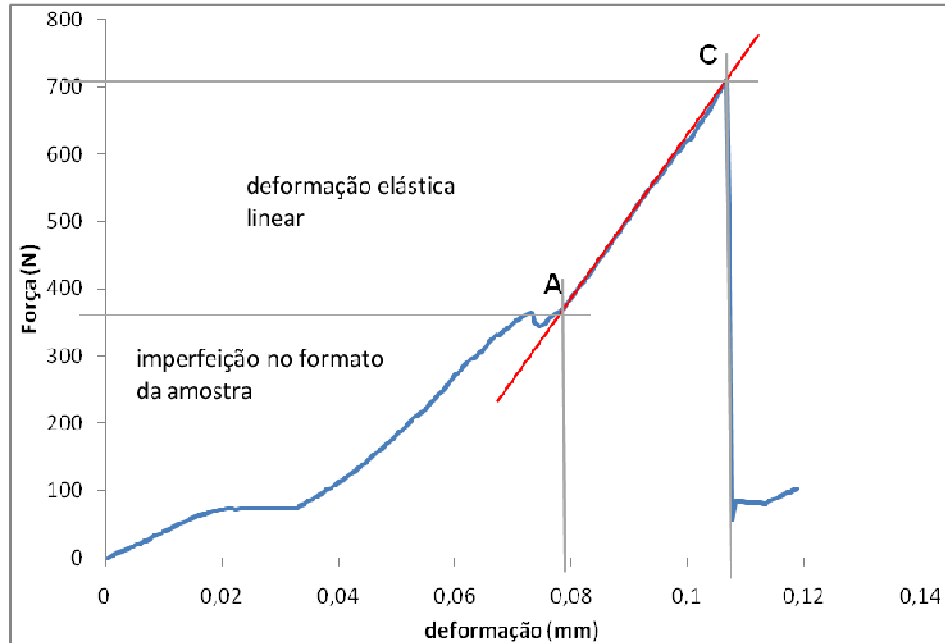


Figura 1 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra sem inibidor sinterizada a 1350°C.

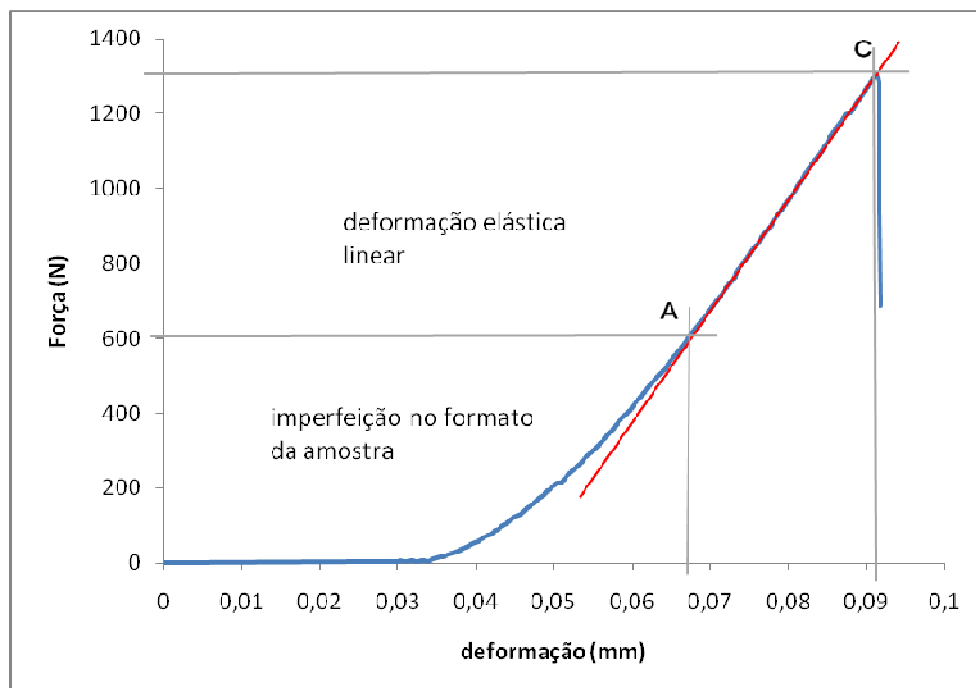


Figura 2 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra sem inibidor sinterizada a 1400°C.

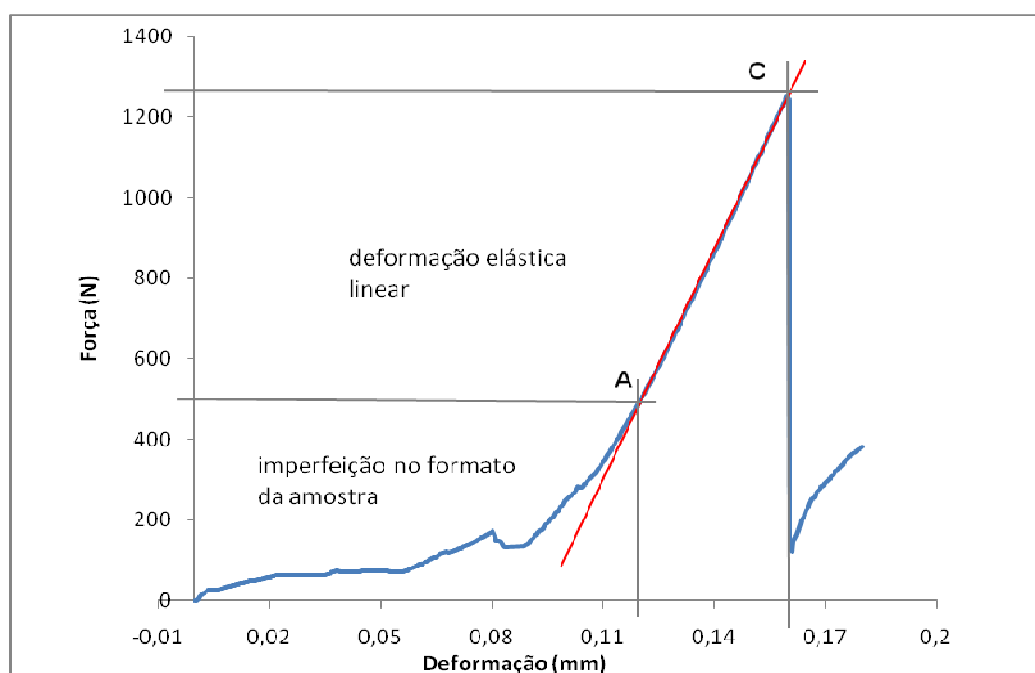


Figura 3 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra sem inibidor sinterizada a 1450°C.

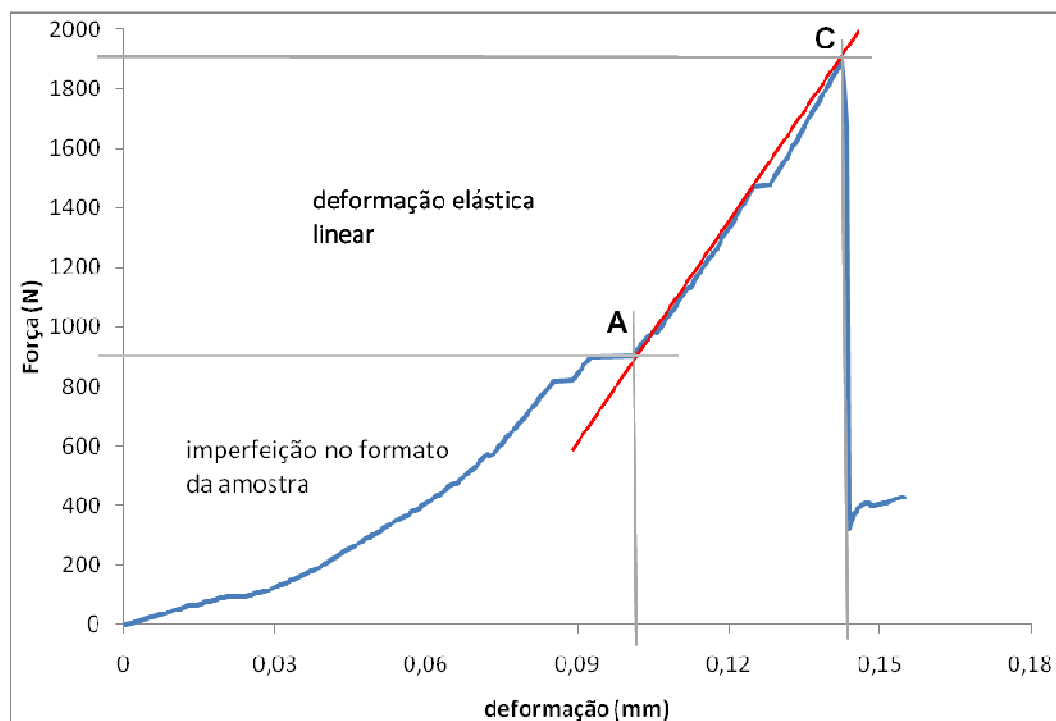


Figura 4 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra com inibidor sinterizada a 1350°C.

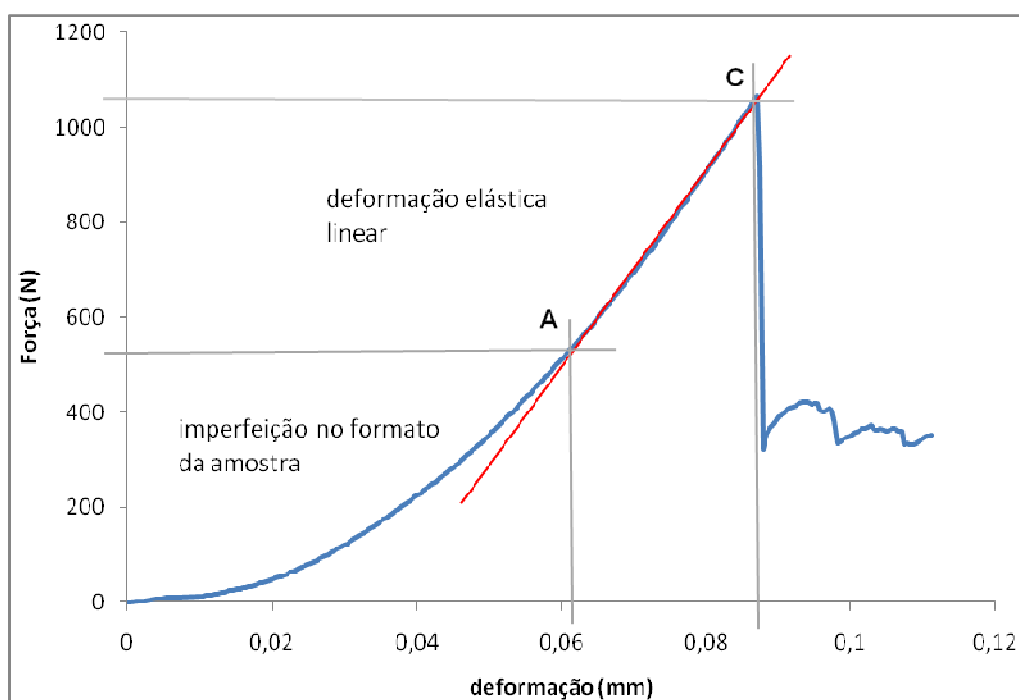


Figura 5 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra com inibidor sinterizada a 1400°C.

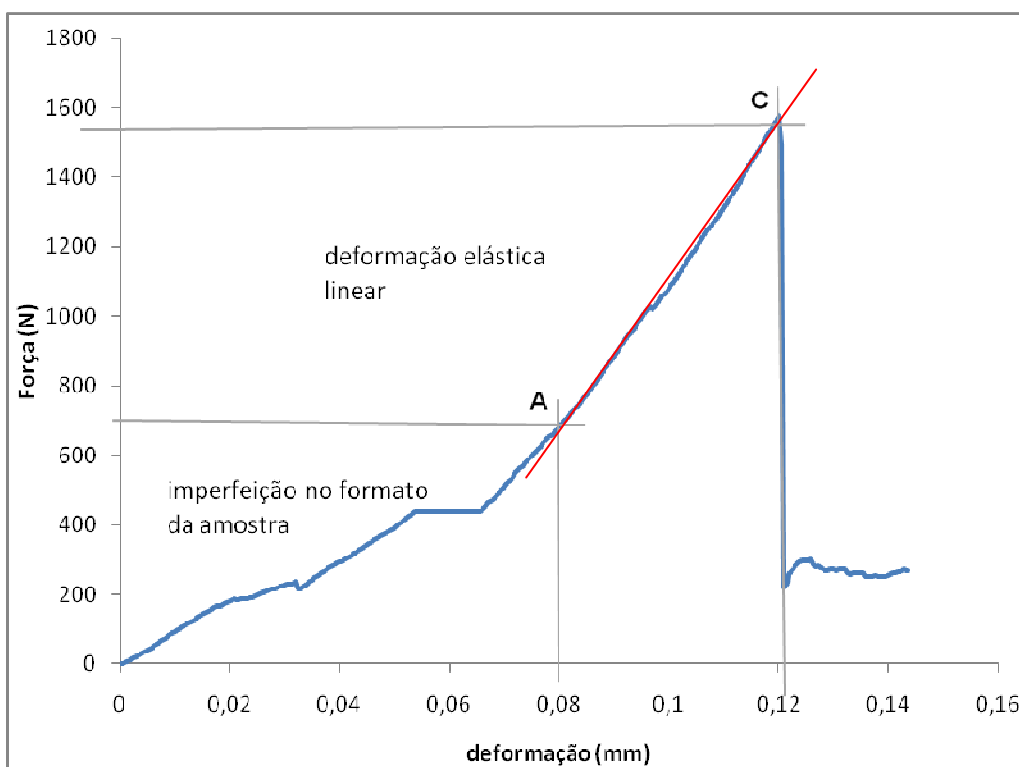


Figura 6 – Curva de Força *versus* Deformação para a amostra com inibidor sinterizada a 1450°C.