

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO
DE LIGAS DE METAL DURO WC-Co E WC-Fe-Ni-Co
VIA PLASMA PULSADO**

ANGÉLICA DA CUNHA DOS SANTOS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JANEIRO – 2016

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO
DE LIGAS DE METAL DURO WC-Co E WC-Fe-Ni-Co
VIA PLASMA PULSADO**

ANGÉLICA DA CUNHA DOS SANTOS

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia,
da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção de título de Doutor
em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof. D.Sc. Ana Lúcia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

38/2016

Santos, Angélica da Cunha dos

Estudo da cinética de sinterização em estado sólido de ligas metal duro WC-Co e WC-Fe-Ni-Co via plasma pulsado / Angélica da Cunha dos Santos. -- Campos dos Goytacazes, 2016.

ix, 132 f. : il.

Tese (Doutorado 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, 2016.

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 127-132.

1. CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO 2. SPARK PLASMA SINTERING 3. CARBETO DE TUNGSTÊNIO 4. METAL DURO RECICLADO 5. LIGAS DE METAL DURO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD

620.1892

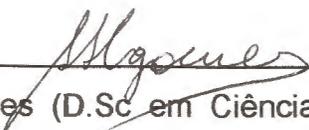
**ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO
DE LIGAS DE METAL DURO WC-Co E WC-Fe-Ni-Co
VIA PLASMA PULSADO**

ANGÉLICA DA CUNHA DOS SANTOS

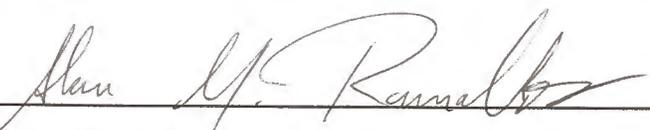
Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia,
da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção de título de Doutor
em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 26/01/2016.

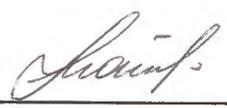
Comissão Examinadora:



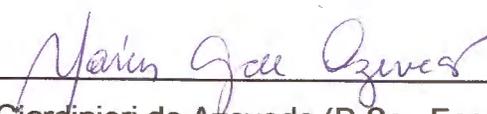
Prof. Uílame Umbelino Gomes (D.Sc. em Ciências – Universidade Estadual de
Campinas-UNICAMP) - UFRN



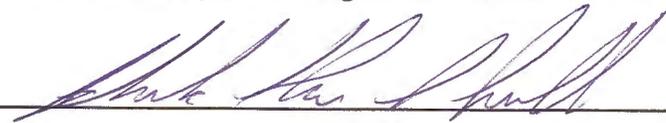
Prof. Alan Ramalho (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais - UENF) – IFF



Profª. Lioudmila Aleksandrovna Matlakova (PhD. em Ciência dos Materiais Metálicos e Tratamentos Térmicos - Instituto de Metalurgia de A. A. Baikov da Academia de Ciências da URSS, Rússia) – UENF



Profª. Márcia Gardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia Química - UFRJ) - UENF.



Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD. Engenharia Mecânica - Texas A. M. University) – UENF (Presidente da Banca)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Adilson Elias (in memorian) e Alcinéa Cabral, que antes de mim tiveram o sonho da Educação e acreditaram que era possível. À eles, todo o meu amor, carinho e gratidão.

Em especial, ao meu irmão William Cabral que foi meu suporte, minha motivação, minha inspiração. Que caminha ao meu lado por essa e outras vidas e vê em mim uma grande capacidade de superar os desafios.

As minhas irmãs que me incentivaram e me deram suporte.

Ao meu amor, Angelus Giuseppe, que representa sempre a calma no meu mar.

A todos que me apoiaram e que acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e professora, **Ana Lúcia Diegues Skury**, que me acompanhou em toda a trajetória acadêmica. Agradeço os ensinamentos, o carinho e a amizade.

A professora **Lioudmila Matlakova**, que me acompanhou em toda a trajetória acadêmica e que, com pequenos gestos e poucas palavras, me fez acreditar que era possível.

A professora **Márcia Giardinieri de Azevedo**, que esteve presente ao longo desse tempo. Acreditou no valor dessa pesquisa e me motivou de forma entusiástica.

Ao professor **Sérgio Neves Monteiro**, que será sempre um “Mestre” em toda a minha formação acadêmica e que representa brilhantemente a nossa área. A ele, todo o meu carinho e admiração.

As bolsistas de iniciação científica **Raphaelly Valiengo** e **Joice Medeiros** que se empenharam nas suas atividades com muita responsabilidade.

Ao técnico **Sílvio Mendes**, pela dedicação no suporte das análises metalográficas e de dureza e pela seriedade com que desempenha o seu trabalho.

Ao técnico **Michel Picanço**, pelo trabalho de sinterização na SPS.

Ao técnico **Gabriel Valeriolete**, por realizar as análises de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao professor **Victor Hugo Santos**, LENEP (Laboratório de Engenharia de Exploração de Petróleo) UENF, pelas análises de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X.

A todos os professores do LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados), UENF.

A **CNPQ/CAPES** pelo apoio a pesquisa.

A **Deus** por me conceder a vida e a oportunidade de concretizar mais essa etapa.

*“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo
para a vitória é o desejo de vencer!”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

Spark Plasma Sintering (SPS) é uma técnica de sinterização que consolida estruturas constituídas por pós pela aplicação simultânea de pressão e temperatura. Essa técnica densifica estruturas em temperaturas inferiores e tempos mais curtos do que técnicas convencionais de sinterização. Foram usadas nessa pesquisa ligas de WC comercial e WC-Co reciclado (obtidos a partir da moagem de pastilhas de corte descartadas) com ligantes Co e Fe-Ni-Co. O objetivo principal foi investigar o efeito da taxa de aquecimento sobre a taxa de densificação do WC comercial e do WC-Co reciclado e a formação de sua estrutura em amostras sinterizadas na SPS. A pesquisa foi executada em dois blocos. O bloco 1 analisou o efeito da taxa de aquecimento sobre a taxa de densificação da liga WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co. O bloco 2 investigou a formação da estrutura da liga WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co e da liga WC-Co reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co. Para a caracterização foram realizadas análises de densidade, dureza e metalografia combinada com microscopia óptica, eletrônica e EDX, além de análise e tratamento das curvas de deslocamento do pistão de compactação do equipamento de SPS. Os resultados indicam que a SPS é uma técnica que produz estruturas quase densas, em estado sólido, com ligantes Co e Fe-Ni-Co e pó de WC comercial devido ao efeito combinado de aquecimento rápido e pressão uniaxial. Densidades relativas acima de 99% foram obtidas com a liga WC-Co em SPS em 1200°C, independentemente da taxa de aquecimento. As durezas das ligas com os ligantes Co e Fe-Ni-Co foram comparáveis e independentes da taxa de aquecimento usada. Constatou-se que a taxa de aquecimento influencia fortemente a taxa de contração das estruturas das ligas de todas as composições testadas. Quanto maior a taxa de aquecimento, maior a taxa de contração. As ligas preparadas com WC-Co reciclado e com ambos os ligantes apresentaram dureza comparável entre si e entre aquelas das ligas preparadas com WC comercial, apesar das ligas com WC-Co reciclado apresentarem densidades ligeiramente inferiores. Os resultados de dureza e de densidade sugerem que a rota de SPS para os pós de WC-Co reciclado é um processamento atraente, do ponto de vista ambiental e econômico.

Palavras-Chave: Cinética de Sinterização em Estado Sólido, Spark Plasma Sintering, Carbetos de Tungstênio, Metal Duro Reciclado, Ligas de Metal Duro.

ABSTRACT

Spark Plasma Sintering (SPS) is a sintering technique that densifies powder structures simultaneously applying heat and pressure. It consolidates structures at lower temperatures and in shorter times than traditional sintering techniques. Alloys of commercial WC powder and recycled WC-Co powder (produced by milling of discarded cutting inserts) with Co and Fe-Ni-Co powders as binders were used in this work. The main objective is the investigation of the effect of the heating rate on the shrinkage rate of alloys prepared with commercial WC and recycled WC-Co and on the formation of their structures using SPS. The work is presented in two parts. In part I, the effect of the heating rate on the shrinkage rate of alloys prepared with commercial WC and two binders (Co and Fe-Ni-Co) was investigated. In part II, the evolution of the structure of alloys prepared with commercial WC and binders Co and Fe-Ni-Co and recycled WC-Co and binders Co and Fe-Ni-Co during SPS was investigated. The following characterization techniques were used: density measurement, hardness measurement, optical and electronic metallography, XRD, XRF and EDS, and the displacement curves produced by the SPS machine. The results point that SPS is able to produce almost dense structures in solid state with the Co and Fe-Ni-Co binders and the commercial WC powder due to the combined effect of heat and pressure. Relative densities over 99% were attained for the WC-Co alloy sintered at 1200°C, independent of the heating rate. The alloys with both binders and hard powders exhibited comparable hardness for all heating rates, in spite the alloys prepared with the recycled WC-Co powder have slightly lower density. However, the heating rate has strong influence on the shrinkage rate of the alloys of all compositions investigated. The higher the heating rate, the faster the structures shrink. The results of density and hardness suggest that SPS is an attractive route from the economic and environmental point of view to recycle hard metal discharged cutting inserts and drills.

Key words: Kinetics of solid state sintering, spark plasma sintering, tungsten carbide, recycled hard metal, hard metal alloys.

SUMÁRIO

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

Resumo	viii
Abstract	xi
Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Objetivos.....	3
1.2	Justificativa.....	3
1.3	Originalidade.....	4
Capítulo 2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	O Metal Duro Baseado em WC.....	5
2.1.1	Definição e Breve Histórico.....	5
2.1.2	Propriedades e Aplicações.....	7
2.2	Ligantes Usados.....	11
2.2.1	Estabilidade Termodinâmica.....	13
2.2.1.1	Cobalto (Co) como Ligante.....	13
2.2.1.2	Níquel (Ni) e Ferro (Fe) como Ligantes.....	16
2.2.1.3	A Liga Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co) como Ligantes.....	18
2.3	Sinterização sem Pressão do Metal Duro.....	22
2.3.1	Sinterização em Estado Sólido.....	23
2.3.2	Taxa de Densificação do Metal Duro.....	25
2.3.3	Sinterização em Fase Líquida.....	27
2.4	A Técnica SPS.....	29
2.5	SPS de Metal Duro.....	33

2.6	Metal Duro Reciclado.....	35
Capítulo 3	Metodologia.....	38
3.1	Considerações Iniciais.....	38
3.2	Fases de Execução da Pesquisa.....	39
3.3	Equipamentos e Materiais Utilizados.....	41
3.3.1	Equipamentos.....	41
3.3.2	Materiais.....	41
3.4	Descrição das Matérias Primas.....	42
3.5	Procedimento Experimental.....	44
3.5.1	Técnicas de Caracterização das Matérias Primas.....	44
3.5.2	Preparação dos Pós das Matérias Primas.....	44
3.5.2.1	Carbeto de Tungstênio (WC), Cobalto (Co) e Liga de Fe-Ni-Co.....	44
3.5.2.2	WC-Co Reciclado.....	44
3.5.3	Preparação da Mistura dos Pós para Sinterização.....	45
3.5.4	Sinterização Spark Plasma Sintering (SPS) dos Pós.....	46
3.5.5	Caracterização dos Compactos Sinterizados.....	51
3.5.5.1	Densidade Relativa.....	51
3.5.5.2	Difração de Raios X (DRX).....	53
3.5.5.3	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF).....	54
3.5.5.4	Preparação Metalográfica.....	55
3.5.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.5.5.6	Dureza.....	58
3.5.5.7	Microscopia Confocal a Laser.....	59

Capítulo 4	Resultados e Discussão.....	61
4.1	Caracterização das Matérias Primas – DRX e MEV.....	61
4.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	61
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.2	Bloco 1 – O Efeito da Taxa de Aquecimento.....	65
4.2.1	Sobre a Densidade.....	65
4.2.2	Sobre a Dureza.....	67
4.2.3	Sobre a Estrutura Sinterizada.....	68
4.2.3.1	Estruturas WC-Co.....	69
4.2.3.2	Estruturas WC-Fe-Ni-Co.....	74
4.2.4	Sobre a Taxa de Densificação.....	79
4.3	Bloco 2 – A Evolução da Estrutura de Sinterização.....	84
4.3.1	A Densidade.....	84
4.3.1.1	WC-Co e WC-Fe-Ni-Co.....	84
4.3.1.2	WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co.....	85
4.3.2	A Dureza.....	87
4.3.2.1	WC-Co e WC-Fe-Ni-Co.....	87
4.3.2.2	WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co.....	89
4.3.3	A Evolução da Estrutura com a Temperatura de Sinterização.....	91
4.3.3.1	Liga WC-Co.....	91
	A) Temperatura de 800°C.....	91
	B) Temperatura de 1000°C.....	93
	C) Temperatura de 1200°C.....	95
4.3.3.2	Liga WC-Fe-Ni-Co.....	96
	A) Temperatura de 800°C.....	96
	B) Temperatura de 1000°C.....	98

	C) Temperatura de 1200°C.....	99
4.3.3.3	Liga WC reciclado-Co.....	100
	A) Temperatura de 800°C.....	100
	B) Temperatura de 1000°C.....	103
	C) Temperatura de 1200°C.....	105
4.3.3.4	Liga WC reciclado-Fe-Ni-Co.....	108
	A) Temperatura de 800°C.....	108
	B) Temperatura de 1000°C.....	109
	C) Temperatura de 1200°C.....	111
4.4	Taxa de Densificação das Estruturas com Diferentes Carbetos e Ligantes.....	112
4.5	Modelo de Sinterização por SPS em Estado Sólido.....	114
4.5.1	WC-Co e WC-Fe-Ni-Co.....	114
4.5.2	WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co.....	117
4.5.3	Comparação entre a Estrutura Sinterizada por SPS e a Estrutura Sinterizada Convencionalmente.....	120
Capítulo 5	Conclusões.....	123
Capítulo 6	Sugestões.....	125
	Referências Bibliográficas.....	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Dureza e tenacidades de diferentes materiais duros. Adaptado de Prakash (2014). HSS: aço rápido; PCD: diamante policristalino; CBN: nitreto de boro cúbico; MD: metal duro.....	8
Figura 2.2	Curvas de dureza HV30 do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).....	9
Figura 2.3	Curvas de tenacidade à fratura do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).....	10
Figura 2.4	Curvas de resistência ao desgaste abrasivo do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).....	10
Figura 2.5	Níveis de dureza e faixas de teor de ligante e tamanho de grão adequado para as diferentes aplicações de metal duro. Adaptado de Prakash (2014).....	11
Figura 2.6	Seção isotérmica em 1350°C do diagrama W-C-Co calculado. Adaptado de Petersson (2004).....	14
Figura 2.7	Seção isoplética 10%p Co do diagrama W-C-Co no intervalo entre 5,2 e 5,8%pC. Adaptado de Petersson (2004).....	15
Figura 2.8	Seção isoplética com 10%p Ni do diagrama de fases W-C-Ni. Adaptado de Prakash (1993).....	16
Figura 2.9	Seção isoplética em 10%p Fe do diagrama ternário W-C-Fe. Adaptado de Prakash (1993).....	17
Figura 2.10	Seção isoplética do diagrama W-C-Fe-Ni-Co calculado com 5%Fe-10%Ni-5%Co. A linha tracejada identifica a composição estequiométrica. Adaptado de Uhrenius, Pastor, & Pauty (1997)....	20
Figura 2.11	Seção isoplética do diagrama W-C-Fe-Ni-Co calculado com 10%Fe-5%Ni-5%Co. A linha tracejada identifica a composição estequiométrica. Adaptado de Uhrenius, Pastor, & Pauty (1997)....	21

Figura 2.12	Etapas da sinterização de metal duro WC-Co em estado sólido segundo o modelo proposto por Milner e colaboradores. a) Condição inicial, b) Co começa a se espalhar pelas partículas de WC vizinhas, c) e d) um aglomerado WC-Co se forma, e) um esqueleto de aglomerados se forma na estrutura, f) um detalhe do encaixe de partículas em um aglomerado WC-Co (da Silva, 1996).....	24
Figura 2.13	Curvas de taxa de contração de ligas WC-10%pCo com aquecimento alternando rampas e patamares para mostrar que a taxa de contração depende da taxa de aquecimento. Resultado de Da Silva (1996).....	25
Figura 2.14	Curvas de contração parcial de ligas WC-10%pCo sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento. Resultado de Da Silva (1996).....	26
Figura 2.15	Curva de contração linear e de temperatura para SPS de liga WC-10%Co sob pressão de 100MPa. Resultado de Cha, Hong, & Kim (2003).....	27
Figura 2.16	Configuração da amostra na matriz de compactação (a) e da matriz na prensa de sinterização (b). Adaptado de Da Rocha (2015).....	30
Figura 3.1	Diagrama dos blocos temáticos de experimentos realizados na pesquisa.....	38
Figura 3.2	Fluxograma de execução da pesquisa.....	40
Figura 3.3	Esquema de um Moinho Atritor (Janot e Guérard, 2005).....	45
Figura 3.4	Preparação da mistura de WC-10%Co, com almofariz e pistilo cerâmico.....	46
Figura 3.5	Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado - Setor de Materiais de Alta Dureza do LAMAV – UENF.....	46
Figura 3.6	Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi_a=30,0\text{mm}$; $b=15,0\text{mm}$; $C=30,0\text{mm}$. Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi_a=15,0\text{mm}$; $b=30,0\text{mm}$ (Adaptado de Junior, 2014).....	48
Figura 3.7	a) e b) Matriz e pistões de grafite; c) Montagem do sistema de	

	sinterização no interior da SPS.....	48
Figura 3.8	Medição do diâmetro (a) e espessura (b) de um compacto sinterizado.....	51
Figura 3.9	Difratômetro de Raios X, marca Bruker, modelo D2 Phaser (LENEP).....	53
Figura 3.10	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, marca Bruker, modelo S2 Ranger (LENEP).....	54
Figura 3.11	Suporte do equipamento ED-XRF preenchido com o pó de WC Reciclado.....	54
Figura 3.12	a) Corte de uma amostra de WC-10%Co no Miniton, com disco diamantado de precisão; b) Embutimento da amostra; c) Amostra embutida; d) Microscópio Neophot.....	56
Figura 3.13	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/LAMAV/UENF),	57
Figura 3.14	Microdurômetro, marca Shimadzu, modelo HMV-2T E (LAMAV/UENF).....	59
Figura 3.15	Microscópio Confocal a Laser (LAMAV/CCT/UENF).....	60
Figura 4.1	DRX do pó de cobalto comercial (Somente a fase Co-HCP foi identificada).....	61
Figura 4.2	DRX do pó de WC comercial (Somente a fase WC foi identificada).....	62
Figura 4.3	DRX do pó de WC reciclado (Somente as fases WC e Co HCP foram identificadas).....	62
Figura 4.4	DRX do pó da liga Fe-Ni-Co (As fases austenita e martensita foram identificadas, indicando ser um pó pré-ligado).....	63
Figura 4.5	Partículas do pó comercial de WC.....	63
Figura 4.6	MEV do pó de Co comercial usado. a) Pó formado por aglomerados de partículas. b) Ampliação dos aglomerados, exibindo as	

	partículas primárias.....	64
Figura 4.7	MEV do pó de WC reciclado, exibindo a distribuição de tamanho de partículas (a) e EDS deste pó, com os picos característicos de W e Co (b).....	64
Figura 4.8	Imagem de partículas do pó da liga Fe-Ni-Co, com aumento de 100x (a) e de seu EDS (b), mostrando os picos dos elementos Fe, Ni e Co presentes.....	65
Figura 4.9	Densidades relativa e aparente das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes taxas de aquecimento.....	66
Figura 4.10	Dureza Vickers (2kg) das ligas WC-10%pCo e WC-10%pFe-Ni-Co sinterizadas em 1200° e aquecidas com diferentes taxas.....	68
Figura 4.11	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Ligantes com tom cinza mais escuro (pontos).....	69
Figura 4.12	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Detalhe de Poros (retângulo) e partículas alongadas (setas).....	69
Figura 4.13	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Algumas partículas de ligante alongadas e alinhadas perpendicularmente à direção de compactação podem ser vistas (setas). Poros são vistos nas vizinhanças (retângulos).....	70
Figura 4.14	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Detalhe de região afastada de partículas de ligante. Poros podem ser vistos entre as partículas. Regiões de tonalidade de cinza pouco mais escura indicam provável presença de ligante entre as partículas de WC (setas).....	70
Figura 4.15	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Aumento de 100x.....	72
Figura 4.16	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Aumento de 540x.....	72

Figura 4.17	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Detalhe de região afastada de partículas de ligante. Poros podem ser vistos entre as partículas. Regiões de tonalidade de cinza pouco mais escura indicam provável presença de ligante entre as partículas de WC.....	72
Figura 4.18	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Aumento de 100x.....	73
Figura 4.19	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Aumento de 540x.....	73
Figura 4.20	Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Detalhe de região afastada de partículas de ligante. Poros podem ser vistos entre as partículas, em tonalidade escura. Regiões de tonalidade de cinza média denotam a presença de Co entre as partículas de WC, em tons mais claros.....	73
Figura 4.21	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Partículas alongadas e alinhadas de ligante em uma estrutura razoavelmente densa (cinza escuro).	74
Figura 4.22	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Distribuição de ligante entre partículas não facetadas de WC (indicado na seta) e alguns poros isolados (indicado no retângulo).....	75
Figura 4.23	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Distribuição de ligante entre partículas de WC.....	76
Figura 4.24	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Grãos de WC facetados e poros entre as partículas.....	77
Figura 4.25	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Camada de alta densidade na borda inferior da amostra (indicada na seta, corresponde a toda a	

	região cinza claro).....	77
Figura 4.26	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C, com rampas de aquecimento. Distribuição das partículas de Fe-Ni-Co.....	78
Figura 4.27	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C, com rampas de aquecimento. Distribuição das partículas de Fe-Ni-Co entre as partículas de WC e o facetamento de alguns grãos de WC (setas).....	79
Figura 4.28	Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pCo sinterizada com baixa taxa de aquecimento.....	80
Figura 4.29	Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pCo sinterizada com rampas de aquecimento.....	80
Figura 4.30	Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com alta taxa de aquecimento.....	82
Figura 4.31	Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com baixa taxa de aquecimento.....	82
Figura 4.32	Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com rampas de aquecimento.....	83
Figura 4.33	Densidades relativa e aparente das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.....	85
Figura 4.34	Densidade aparente das ligas WC Reciclado-Co e WC Reciclado-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.....	86
Figura 4.35	Densidade aparente de todas as ligas sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.....	87
Figura 4.36	Dureza Vickers HV2 das amostras preparadas com WC comercial e os ligantes Co e a liga Fe-Ni-Co, sinterizadas em diferentes	88

	temperaturas e aquecidas com alta taxa.....	
Figura 4.37	Dureza Vickers HV2 das ligas preparadas com WC reciclados e os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas com alta taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas.....	89
Figura 4.38	Dureza Vickers HV2 das ligas preparadas com WC comercial e WC reciclado, com os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas com alta taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas.....	90
Figura 4.39	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C, mostrando grandes partículas de Co dispersas entre as partículas de WC.....	91
Figura 4.40	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C. Ao redor das partículas de Co, regiões de textura diferentes podem indicar espalhamento de ligante.....	92
Figura 4.41	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C. Ao redor da partícula de Co, há uma camada escura formada pelo recobrimento das partículas de WC pelo Co que se espalha sobre elas (indicado nas setas).....	93
Figura 4.42	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C. Partículas dispersas de Co podem ser vistas (indicadas nas setas).....	94
Figura 4.43	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C. As partículas de WC (cinza claro) ao redor das partículas de Co estão envolvidas por uma camada de Co (cinza escuro).....	94
Figura 4.44	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C.....	95
Figura 4.45	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1200°C. Poros em torno de partículas de Co. Aumento de 2000x.....	95
Figura 4.46	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1200°C. Poros entre partículas de WC que não são envoltas por Co. Aumento de 2000x.....	95
Figura 4.47	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C.	96

	Estrutura rugosa e porosa.....	
Figura 4.48	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Aglomerados WC-Fe-Ni-Co interconectados.....	97
Figura 4.49	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Detalhe dos aglomerados WC-Fe-Ni-Co.....	98
Figura 4.50	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Aglomerados em estágio avançado de conexão.....	99
Figura 4.51	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co (setas) sinterizada em 1000°C. Poros isolados formados entre partículas de WC (retângulos).....	99
Figura 4.52	Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Poros isolados formados entre partículas de WC.....	100
Figura 4.53	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 800°C. Partículas de ligante dispersas entre as partículas do pó de WC reciclado.....	101
Figura 4.54	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 800°C. Arranjo espacial das partículas de WC reciclado e partícula de ligante.....	102
Figura 4.55	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 800°C. Arranjo espacial de partículas e estrutura interna das partículas de WC reciclado.....	103
Figura 4.56	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Arranjo mais compacto de partículas.....	104
Figura 4.57	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Encaixe de partículas na estrutura.....	104
Figura 4.58	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Partículas de WC reciclado se acomodam, fechando o espaço vazio entre elas.....	105

Figura 4.59	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C. Partículas de WC reciclado se acomodando para fechar poros.....	106
Figura 4.60	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C. Partículas de WC reciclado, de tonalidade mais clara, com regiões de tonalidade mais escura que podem ser de ligante ou outros constituintes do pó de WC reciclado.....	106
Figura 4.61	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C. Regiões de aspectos diferentes mostrando a diversidade de componentes desta liga.....	107
Figura 4.62	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Distribuição e arranjo de partículas de WC reciclado e de ligante na estrutura.....	108
Figura 4.63	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Grande partícula de Fe-Ni-Co em destaque.....	108
Figura 4.64	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Visão geral da estrutura sinterizada.....	109
Figura 4.65	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Partículas de WC reciclado envoltas por ligante Fe-Ni-Co	110
Figura 4.66	- Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Finos de moagem e poros entre partículas grandes de WC reciclado.....	110
Figura 4.67	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Grande monocristal de WC sendo coberto por ligante.....	111
Figura 4.68	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Poros residuais nos contornos das grandes partículas de WC reciclado.....	111

Figura 4.69	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Acomodação das partículas de WC e porosidade residual.....	112
Figura 4.70	Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Detalhe dos poros residuais no entorno das partículas de WC reciclado.....	112
Figura 4.71	Curva de contração linear SPS da amostra WC reciclado-Co sinterizada até 1200°C com alta taxa de aquecimento e pressão de 80MPa.....	113
Figura 4.72	Curva de contração linear SPS da amostra WC reciclado-Fe-Ni-Co sinterizada até 1200°C com alta taxa de aquecimento e pressão de 80MPa.....	113
Figura 4.73	Modelo de sinterização SPS de misturas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co. As partículas grandes em tonalidade cinza clara representam o ligante. As demais partículas representam o WC.....	115
Figura 4.74	Curvas de contração e taxa de contração do modelo de densificação de ligas WC-ligante por SPS.....	116
Figura 4.75	Modelo de sinterização SPS de misturas WC Reciclado-Co e WC Reciclado-Fe-Ni-Co. As partículas grandes em tonalidade cinza clara representam as partículas de WC reciclado. As regiões de tonalidade mais escura representam o ligante.....	118
Figura 4.76	Curvas de contração e taxa de contração do modelo de densificação de ligas WC Reciclado-ligante por SPS.....	120
Figura 4.77	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada convencionalmente em 1400°C por 60 minutos. Poros onde antes eram partículas de Co (da Silva, 1996).....	121
Figura 4.78	Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada convencionalmente em 1400°C por 60 minutos. Distribuição de Co entre partículas de WC facetadas (da Silva, 1996).....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Descrição das especificações técnicas dos pós.....	43
Tabela 3.2	Mistura dos pós usados na pesquisa.....	45
Tabela 3.3	Características técnicas do Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS).....	47
Tabela 3.4	Parâmetros do processo de sinterização SPS.....	49
Tabela 3.5	Descrição das amostras sinterizadas.....	50
Tabela 3.6	Densidade da água em função da Temperatura (Mazali, 2009).....	52
Tabela 4.1	Densidades relativa e aparente das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.....	66
Tabela 4.2	Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento, até 1200°C.....	67
Tabela 4.3	Densidades relativa e aparente das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas.....	84
Tabela 4.4	Densidade aparente das ligas de WC reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas.....	85
Tabela 4.5	Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes temperaturas e alta taxa de aquecimento.....	88
Tabela 4.6	Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes temperaturas e alta taxa de aquecimento.....	89

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A sinterização é um processo de consolidação de partículas cuja força motriz é a diminuição da energia livre superficial do sistema resultando em um corpo denso. A sinterização convencional do metal duro é feita sem o auxílio de pressão, em temperaturas nas quais há a presença de uma fase líquida. Esse processo serve como base para o modelo proposto nessa pesquisa para a sinterização do metal duro via Sinterização por Plasma Pulsado (SPS). Será dado foco na sinterização que ocorre antes da formação da fase líquida, denominada sinterização em fase sólida.

A SPS é uma técnica de sinterização capaz de densificar estruturas constituídas por pós em temperaturas relativamente baixas e tempos mais curtos do que técnicas convencionais de sinterização, aplicando simultaneamente pressão e temperatura. SPS usa pulsos de corrente e pressão uniaxial simultaneamente. Em materiais metálicos, a corrente que atravessa o material produz aquecimento direto por efeito Joule. Em materiais isolantes, o aquecimento do material acontece por transferência de calor da matriz de compactação até a amostra. Diversos processos são apontados como responsáveis por ativar o processo de sinterização. São eles: passagem da corrente elétrica, efeito de limpeza da superfície do material, fusão local de material causado pela incidência de faísca elétrica, presença de plasma, aquecimento rápido e efeito de pressão de compactação. Com exceção dos dois últimos fatores, todos os demais estão ausentes quando se sinteriza materiais não condutores. A existência de plasma nos poros entre as partículas é motivo de controvérsia e jamais foi demonstrada. Restam o rápido aquecimento e o efeito da pressão (Groza & Zavaliangos, 2000) e (Munir, Anselmi-Tamburini, 2006).

A pressão de compactação em alta temperatura é um conhecido fator promotor de densificação por escoamento plástico. A SPS causa rápido aquecimento, seja por efeito Joule diretamente pelo material sob sinterização, caso ele seja condutor elétrico, seja por condução de calor desde as resistências

elétricas, se o material for isolante elétrico. O efeito do rápido aquecimento da amostra sobre a taxa de sinterização não é claro, uma vez que diversos estudos não apontam uma relação direta entre a densidade final das amostras e a taxa de aquecimento empregada na sinterização. Por outro lado, o tamanho de grão parece depender da taxa de aquecimento, uma vez que maiores taxas de aquecimento resultam em menor tamanho de grão (Munir, Anselmi-Tamburini, 2006). O fato é que a razão da alta densificação encontrada na técnica de SPS permanece incompreendida.

Da Silva (1996) relatou que a taxa de densificação de ligas de metal duro sem uso de pressão dependia da taxa de aquecimento, embora a densidade final das amostras pouco variasse. Este efeito resultava do menor tempo total de sinterização que tinham as amostras sinterizadas com maior taxa de aquecimento. O autor concluiu que o metal duro poderia ser densificado em estado sólido a valores próximos a 90% de sua densidade teórica sem uso de pressão em poucos minutos, desde que aquecidas rapidamente. As estruturas, contudo não apresentavam a mesma homogeneidade daquelas sinterizadas em fase líquida. Havia algum crescimento de grão, mas inferior àquele verificado na sinterização em estado líquido convencional.

Macedo (2002) mostrou que o ligante Co pode se espalhar sobre a superfície de WC, em temperaturas abaixo daquela em que uma fase líquida ocorre, como uma fina camada. A superfície do substrato sequer precisa estar livre de camada óxida, como se pensava antes.

Os trabalhos de (da Silva, 1996) e (Macedo, 2002) indicam que a SPS é uma técnica que poderia densificar uma estrutura de WC-Co em poucos minutos, em estado sólido, devido ao efeito combinado de aquecimento rápido e pressão uniaxial, não havendo necessidade de atmosfera especial de sinterização, como na sinterização convencional, que usa vácuo como meio de sinterização, na maioria das vezes.

Essa pesquisa investigou o efeito do rápido aquecimento existente na SPS sobre a taxa de densificação e sobre a estrutura de ligas de WC comercial e WC-Co recicladas com ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas em estado sólido. Os resultados de densificação e os ensaios de durezas entre as ligas de WC comercial e WC-Co reciclado foram comparados, assim como as taxas de contração em cada

intervalo de temperatura. A metalografia revelou o aspecto da estrutura e como este evoluiu durante o processo de sinterização. As curvas de deslocamento do pistão forneceram informações sobre como o processo de sinterização contribuiu com a densificação da estrutura.

1.1 - Objetivo

O objetivo principal deste estudo foi investigar o efeito da taxa de aquecimento sobre a taxa de densificação das ligas de WC comercial e WC-Co reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co na sinterização em estado sólido utilizando a SPS. Os mecanismos de formação da estrutura na SPS também foram analisados.

Os objetivos específicos são:

- Investigar como se comporta a taxa de sinterização em função da taxa de aquecimento.
- Investigar como varia a densidade e a dureza das ligas de metal duro em função da taxa de aquecimento na sinterização.
- Investigar a formação da estrutura das ligas de metal duro WC comercial com ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas por SPS com alta taxa de aquecimento.
- Investigar a formação da estrutura das ligas de metal duro WC-Co reciclado com ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas por SPS com alta taxa de aquecimento.

1.2 - Justificativa

Aplicada ao metal duro, a SPS possibilita sinterizar estruturas em estado sólido porque é uma técnica que permite a sinterização de materiais com alta densidade e em curtos intervalos de tempo. A sinterização convencional por fase líquida de metal duro permite grande crescimento de grão de WC devido à alta temperatura de sinterização e ao longo tempo de sinterização empregado.

Com o uso da SPS, pode-se sinterizar em estado sólido, impedindo a migração de material, e em tempos curtos, evitando o crescimento de grãos. O uso simultâneo de pressão elimina poros estruturais de composições com menor quantidade de fase ligante. Essa pesquisa se justifica, pois o efeito do rápido aquecimento da amostra sobre a taxa de sinterização não é claro.

Além disso, na pesquisa é utilizado o pó de metal duro reciclado/reaproveitado (WC-Co). Esse pó corresponde ao produto da moagem de alta energia de ferramentas de corte de metal duro descartadas, com composições e granulometrias diferentes. Não apresenta uma composição controlada e definida, porém são compósitos consolidados da fase carbetos e de ligante. É composto de vários materiais, em baixa concentração, com alto valor comercial como o cobalto, níquel, tântalo, nióbio, sendo a maior concentração de tungstênio. A composição final da liga reciclada depende da origem das ferramentas reaproveitadas. O seu uso na pesquisa se justifica devido ao baixo custo de investimento e reaproveitamento direto dos materiais de composição.

1.3 - Originalidade

A originalidade da pesquisa se baseia na:

- Investigação da influência da taxa de densificação da estrutura de metal duro em função da taxa de aquecimento na Sinterização por Plasma Pulsado (SPS), em estado sólido. Para essa finalidade foram usadas duas ligas e dois ligantes: WC comercial e WC-Co reciclado, e Co e Fe-Ni-Co.
- Utilização de WC-Co reciclado/reaproveitado moído para a sinterização em estado sólido. Uma das proposições dessa pesquisa é verificar a possibilidade de incluir o metal duro descartado e moído, ainda sem tratamento para a separação dos componentes (sem processo de reciclagem), para empregá-lo diretamente numa nova sinterização, porém, em estado sólido. Dessa forma, pode-se reaproveitar o WC-Co, reduzir a quantidade de ligantes ou dispensar o uso de novos ligantes.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O Metal Duro Baseado em WC

2.1.1 - Definição e Breve Histórico

Metal duro é o termo usado tradicionalmente para denominar materiais baseados em carbetos de tungstênio (WC), com ou sem ligante. O termo carbetos cementados é usado mais especificamente para metal duro com ligante (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014). Apesar do nome, o material não é metal, nem suas composições são ligas, como costumam ser chamadas. Estritamente falando, o metal duro enquadra-se na definição típica de um material compósito. Sua estrutura é formada por uma matriz metálica tenaz e por uma fase dispersa dura. As propriedades finais resultam da combinação das propriedades de seus integrantes.

Uma patente registrada em 1923 em nome da empresa OSRAM marca o nascimento do metal duro, assim como ele é conhecido e fabricado atualmente. A patente registra um material de composição WC-6%pCo, obtido a partir da mistura dos pós de WC e de Co, da prensagem da mistura dos pós e da sinterização do corpo prensado acima da temperatura ternária. Este método de preparação é utilizado até hoje (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014).

Rapidamente, mudanças de composição foram introduzidas com o uso de novos carbetos, especialmente o carbetos de titânio (TiC), em parcial ou completa substituição do WC. Esta mudança conduziu ao desenvolvimento dos *cermets*, combinação de cerâmica e metal. Esses materiais são baseados na solução sólida (Ti,Mo)(C,N) tendo como materiais ligantes níquel (Ni) e molibdênio (Mo) (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014). A presença de Mo ou carbetos de Molibdênio (MoC) melhoram a molhabilidade da fase ligante no

carbonitreto. Na estrutura final têm-se grãos de uma fase dura consistindo de um núcleo rico em carbonitreto de Ti e Mo, e uma região periférica empobrecida de N (Rudy, 1973).

Estas “ligas” de *cermet* foram empregadas principalmente no Japão. Lá foram desenvolvidas máquinas automatizadas de usinagem que trabalhavam com menor vibração e com maior velocidade. Os *cermets* apresentam maior resistência ao desgaste, mesmo em alta temperatura, de que o metal duro. Em máquinas que trabalham com menor vibração, sua tenacidade inferior não chega a comprometer seu desempenho de usinagem (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014).

O desenvolvimento da técnica de deposição química de vapor, conhecida por CVD, foi responsável por mais outro importante salto do desempenho do metal duro. Com a técnica, conseguiu-se reduzir o surgimento de crateras nas arestas de corte das ferramentas de usinagem, que é um importante mecanismo de desgaste de ferramentas de corte baseadas em metal duro, quando aplicadas na usinagem de materiais que geram cavaco longo (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014). O CVD só veio a se firmar para revestir ferramentas de metal duro, quando da introdução das pastilhas de corte intercambiáveis. Até então, as pastilhas de usinagem eram brasadas em suportes de aço. Sempre que a aresta perdia o corte, a pastilha era retirada do suporte e levada para ser reafiada, e depois novamente brasada no suporte. Essa prática era repetida até que a pastilha não tivesse mais tamanho para ser reutilizada. A afiação de pastilhas deu origem a uma próspera indústria especializada no procedimento. Como era impossível reafiar pastilhas recobertas com camadas duras, o uso de pastilhas revestidas foi inicialmente reduzido (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014).

As pastilhas intercambiáveis são mecanicamente fixadas em uma haste por meio de um grampo fixador. Com isso podem ser facilmente trocadas. Além dessa facilidade, as pastilhas intercambiáveis são projetadas com várias arestas de corte. Quando uma aresta perde o fio, o operador retira o grampo, gira a pastilha no suporte, na posição de outra aresta, e recoloca o grampo. Esta operação é feita em curto tempo pelo próprio operador. Essa vantagem viabilizou a aceitação dos revestimentos duros em pastilhas de metal duro (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014).

Atualmente, revestimentos de TiC, Ti(C,N), alumina e diamante podem ser feitos por CVD. A técnica é a mais utilizada para revestimento, porém a temperatura de trabalho é elevada, geralmente superior a 1000°C. Isto causa problemas na estrutura do substrato e potencializa as tensões térmicas originadas pelas diferenças do coeficiente de dilatação térmica entre o recobrimento e o substrato. Além disso, a atmosfera necessária ao CVD deve ser finamente controlada. Por conter H₂ e TiCl₄ para depositar TiC, o CH₄ deve ser usado para balancear o teor de carbono do substrato. Carência de CH₄, faz com que se precipite a quebradiça fase carbeto eta na superfície do substrato, enquanto que excesso do gás causa precipitação de grafite na superfície do substrato, prejudicando a adesão (Ettmayer, Kolaska, & Ortner, 2014).

2.1.2 - Propriedades e Aplicações

Metal duro encontra aplicação quando há necessidade de um material que combine resistência ao desgaste, tenacidade e resistência mecânica em altas e baixas temperaturas (Prakash, 2014).

As principais aplicações do metal duro são em operações de usinagem e operações que requerem resistência ao desgaste. Metal duro encontra aplicação na usinagem de materiais metálicos, plásticos, madeira, matrizes de compactação de pós, de estampagem, de laminação, forja e de trefilação. Também é aplicado na fabricação de bits para mineração (perfuração de poços e desgaste de rochas), bicos de jateamento de areia, de corte por jato de água, ferramentas médicas e dentárias, caixas de relógios e pulseiras resistentes ao desgaste, facas para corte de plástico, tecidos, papel, guia-fios, selos entre partes móveis e ponteiros de máquinas de terraplanagem, entre muitas outras aplicações.

Esse material encontra uso em tão variadas aplicações por sua capacidade de ajuste de suas propriedades segundo a demanda. As propriedades podem ser ajustadas por meios de Prakash (2014):

- Tipo de ligante: Alguns ligantes são mais resistentes à corrosão.
- Quantidade de ligante: Pode variar entre 2 e 30% em peso. Quanto maior a quantidade de ligante, maior a tenacidade.

- Tipo de carbeto: Em aplicações que envolvem usinagem de metais, costuma-se adicionar TiC e TaC para aumentar a dureza a quente e a resistência à fluência.
- Tamanho de grão da fase dura: Pode variar entre pouco mais de 100 nanômetros a dezenas de micrometros. Quanto mais finos os grãos de carbeto, maior é a dureza.

A Figura 2.1 exibe a localização dos diferentes tipos de metal duro com respeito à dureza e tenacidade, em comparação a outros materiais duros, com aplicações semelhantes. Nota-se a ampla região ocupada pelos diferentes tipos de metal duro, denotando como ele pode ser ajustável em propriedades.

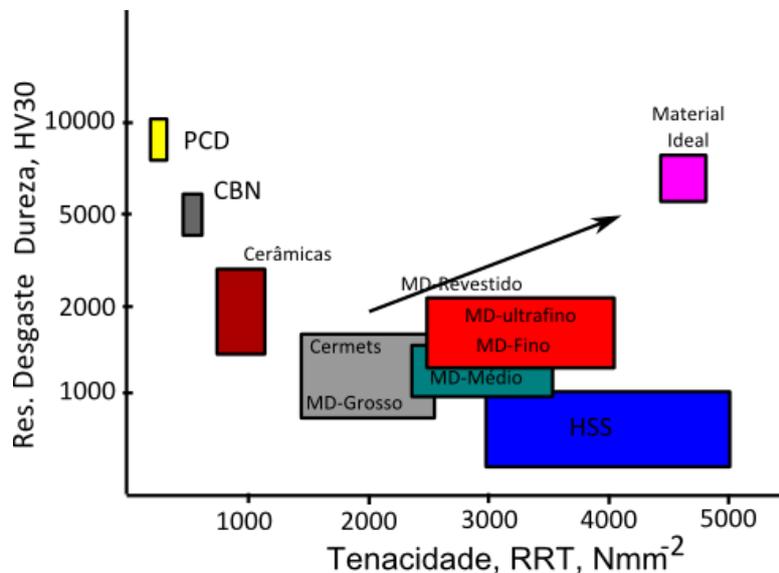


Figura 2.1 - Dureza e tenacidades de diferentes materiais duros. Adaptado de Prakash (2014). HSS: aço rápido; PCD: diamante policristalino; CBN: nitreto de boro cúbico; MD: metal duro.

As principais características/propriedades do metal duro são (Prakash, 2014):

- **Resistência à compressão:** Varia entre 4 e 8GPa, um dos maiores valores dentre os materiais. Por isso, é usada como material de construção de bigornas para síntese de diamante.
- **Resistência à tração:** embora inferior à resistência à compressão, valores típicos em torno de 2,4GPa podem ser encontrados em metal duro

processado por prensagem (HIP) à quente ou por SinterHIP (sinterização convencional seguida por HIP). A resistência à tração é medida em testes de flexão.

- **Dureza:** Medida nas escalas Vickers (HV) e Rockwell (HRA), a dureza pode variar entre 1000 e 2000 HV30 ajustando-se tamanho de grão do WC e teor de Co. A Figura 2.2 exhibe o comportamento da dureza em função do teor de Co na liga para diferentes tamanhos de grão. Nota-se a faixa de dureza que se pode obter por ajustes da composição e da microestrutura. Com a redução do tamanho de grãos a dureza aumenta, mantendo-se constante o teor de cobalto.

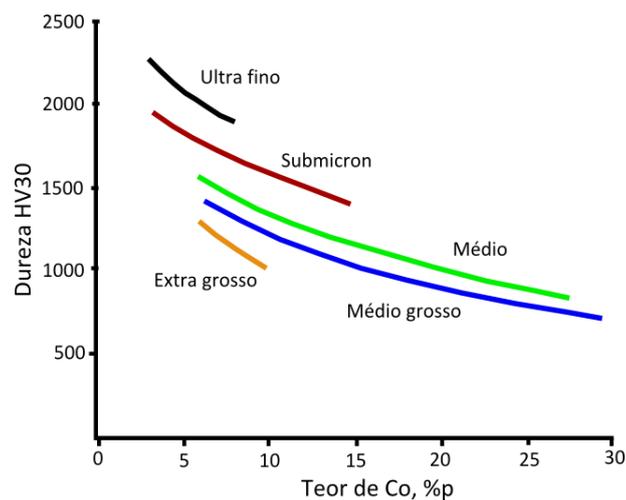


Figura 2.2 - Curvas de dureza HV30 do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).

- **Tenacidade à fratura:** Geralmente determinado por meio da medida das trincas formadas nos vértices de indentações do penetrador Vickers, uma vez que criar trincas de formato e comprimentos controlados e conhecidos em metal duro é bastante difícil. Os valores podem variar na faixa entre 7-25 MPam^{1/2}, enquanto, para comparação, a de cerâmicas geralmente não ultrapassam 10MPam^{1/2}. A tenacidade à fratura é importante para aplicações em que choques mecânicos e vibrações estejam presentes. Esta propriedade pode ser ajustada por meio de variação do teor de ligante e do tamanho de grão, como mostra a Figura 2.3.

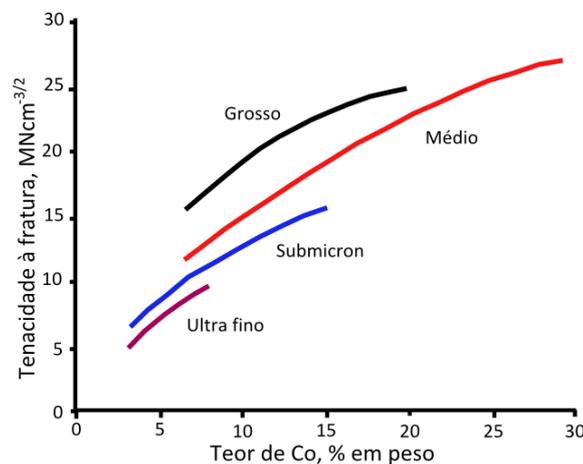


Figura 2.3 - Curvas de tenacidade à fratura do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).

- **Resistência ao desgaste:** é o nome genérico usado para designar a resistência que o material oferece aos diversos mecanismos de desgaste existentes nas mais diferentes condições de serviço. Mecanismos físicos, químicos, térmicos e mecânicos produzem gradativa perda de massa no material e combinações de propriedades como dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura desempenham papel importante na resistência ao desgaste. A Figura 2.4 exibe a dependência que a resistência ao desgaste por abrasão tem em relação ao teor de ligante, para diferentes tamanhos de grão do WC. Saliente-se que a dureza aumenta com a diminuição do tamanho de grão.

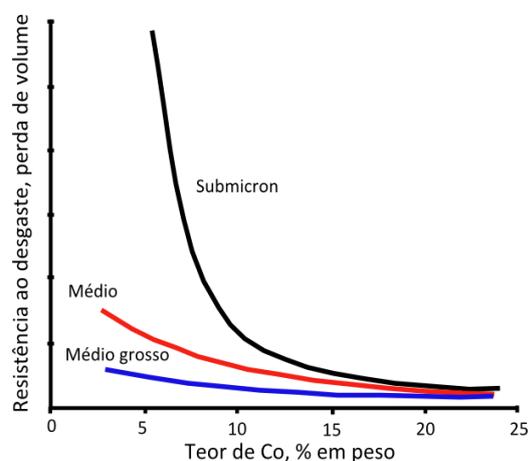


Figura 2.4 - Curvas de resistência ao desgaste abrasivo do metal duro em função do teor de ligante para diferentes faixas de tamanho de grão. Adaptado de Prakash (2014).

Como visto, a correta manipulação da estrutura do metal duro através da escolha dos tipos de carbeto utilizados, do teor de ligante e do refinamento dos grãos de carbetos permite grande variação das propriedades, fazendo com que o material se adeque a uma gama de aplicações. A Figura 2.5 exibe regiões de teor de Co e tamanho de grão do carbetos que produzem propriedades adequadas a diferentes aplicações.

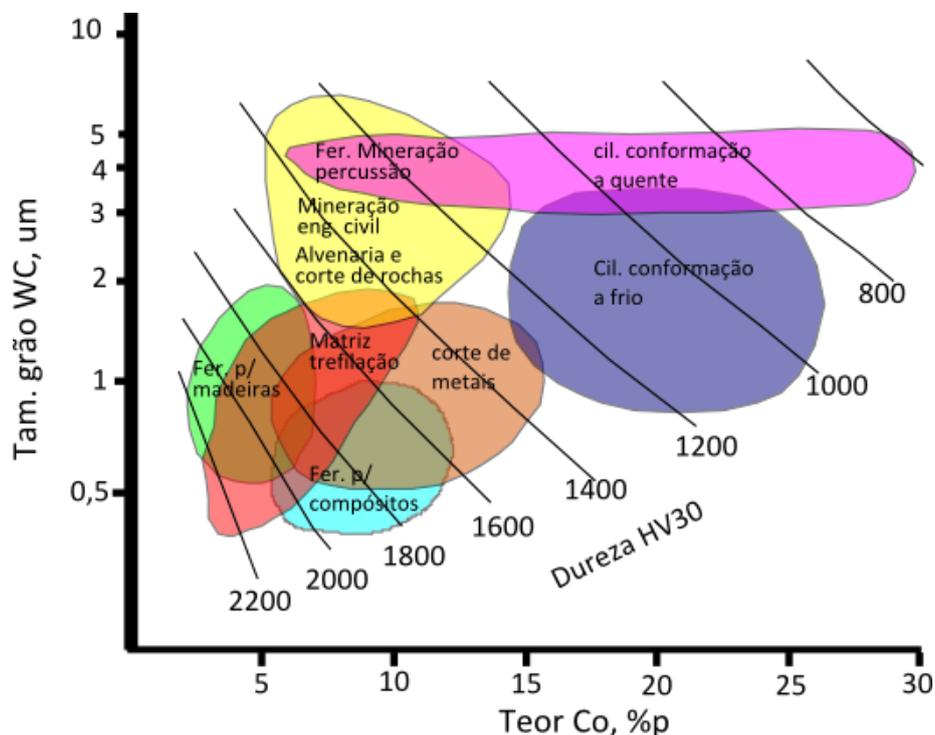


Figura 2.5 - Níveis de dureza e faixas de teor de ligante e tamanho de grão adequado para as diferentes aplicações de metal duro. Adaptado de Prakash (2014).

2.2 - Ligantes Usados

O composto metal duro combina a tenacidade de uma fase matriz metálica e a dureza de uma fase dispersa cerâmica. A fase matriz, também chamada ligante, não contribui apenas com a tenacidade. Ela também deve possuir outras características que melhore as propriedades e facilite o processamento do material. No caso específico do metal duro, o ligante deve exibir, ao máximo, as seguintes características (Prakash, 2014), (da Silva, 1996), (Penrice, 1987):

- **Molhabilidade e adesão com a fase dispersa:** o ligante deve molhar o melhor possível a fase dispersa, pois esta propriedade é importante para que a fase ligante envolva completamente as partículas dispersas, durante a sinterização, e melhore a adesão entre ambas as fases.
- **Reação que permita surgimento de fase líquida:** Metal duro é tradicionalmente sinterizado na presença de uma fase líquida. É favorável ao processamento que esta fase líquida surja em temperatura inferior à temperatura de fusão do ligante, por meio de uma reação entre ligante e fase dispersa. Nesse caso, a fase ligante atua também como fase fundente (da Silva, Schubert, & Lux, 2001).
- **Solubilidade:** A ocorrência de solução está ligada à adesão e ao molhamento. A fase ligante deve dissolver a fase dispersa, mas o inverso não é desejável. A solubilidade do carbetos no ligante está ainda relacionada ao crescimento de grão do carbetos pelo processo de solução/precipitação, conhecido por Ostwald Ripening (Kursawe, Pott, Sockel, Heinrich, & Wolf, 2001). O crescimento de grão diminui a dureza da liga. Portanto, é geralmente indesejado. Para o controle do crescimento de grão, costuma-se adicionar outros carbetos, em teores abaixo de 2%p, como carbetos de cromo e de vanádio. Portanto, a fase ligante deve ser ainda capaz de dissolver os carbetos inibidores de crescimento de grão (Wittmann, Schubert, & Lux, 2002).
- **Estabilidade termodinâmica:** Esta característica será tratada mais adiante. Ela significa que as fases ligante e dispersa devem ser as únicas presentes na estrutura final do material. Portanto, as duas fases não podem reagir para dar origem a outras fases indesejadas.

Cobalto é o ligante mais usado em metal duro, pois é aquele que exibe as melhores características. No entanto, por razões tais como flutuações de preço, incertezas de fornecimentos causadas por instabilidade política na região das reservas de minério de cobalto, por ser tóxico e possuir baixa resistência a corrosão resultam em esforços contínuos na pesquisa de novos ligantes. Além disso, em certos nichos, quando se requer resistência à corrosão, Ni é escolhido como ligante, e em corte de madeira, Fe é algumas vezes escolhido (Prakash, 2014).

2.2.1 - Estabilidade Termodinâmica

Durante a sinterização, a fase ligante dissolve carbono e tungstênio, e outros metais refratários de demais carbeto, se presentes. Dependendo da composição original do carbeto, da quantidade de carbono adicionado, e da atmosfera de sinterização, o teor de carbono da liga pode se deslocar para valores que provoca a precipitação de fases indesejadas, tais como carbeto *eta* (η) quando há carência de carbono, e de grafite quando há excesso de carbono. Por essa razão, há necessidade de controlar o teor de carbono das matérias primas e a atmosfera de sinterização.

2.2.1.1 – Cobalto (Co) como Ligante

Cobalto leva vantagem sobre os demais ligantes também no controle de carbono. A medição da magnetização de saturação do Co pode ser usada para inferir o teor de carbono na liga. Esta é uma técnica não destrutiva e rápida de ser usada. O Co é ferromagnético em temperatura ambiente e sua magnetização de saturação depende bastante do teor de tungstênio dissolvido em sua rede cristalina e quase não depende do teor de C dissolvido. O teor de W, por sua vez, varia inversamente ao teor de C dissolvido. Portanto, ao medir a magnetização de saturação da fase ligante Co, tem-se uma indicação do teor de W dissolvido no Co, que é inverso ao teor de C dissolvido. Com isso, se a magnetização de saturação da fase ligante na liga sinterizada cai pouco, em comparação ao valor do Co puro, há pouco W dissolvido. Logo haverá muito carbono dissolvido, com conseqüente precipitação de grafite. Caso a queda da magnetização de saturação seja exagerada haverá muito W dissolvido. Logo haverá pouco carbono e a conseqüente precipitação de carbeto *eta*. Se o valor da magnetização de saturação estiver em dado intervalo intermediário, não haverá fases indesejáveis na estrutura. Com isso, tem-se um ensaio não destrutivo para o controle de qualidade de produtos (Roebuck, Almond, & Cottenden, 1984).

A Figura 2.6 exibe a seção isoterma de 1350°C do diagrama ternário W-C-Co calculado por Petersson (2004). As fases desejadas na microestrutura do metal duro em temperatura ambiente são Co_{ss} (ss-solução sólida) e a fase WC.

Durante a sinterização em fase líquida, as fases desejadas são WC e a fase líquida rica em Co. A seção isotérmica mostra que o campo de equilíbrio destas fases é bastante estreito. E torna-se mais estreito para ligas mais pobres em Co. Caso haja excesso de carbono, tem-se precipitação de grafite na microestrutura. Se houver carência de carbono, ocorre precipitação do carbeto M_6C , que é quebradiço. Portanto, é importante que o teor de carbono seja controlado na liga. Isto é feito por meio do controle de carbono do pó de WC, de adições de negro de fumo e do controle da atmosfera de sinterização.

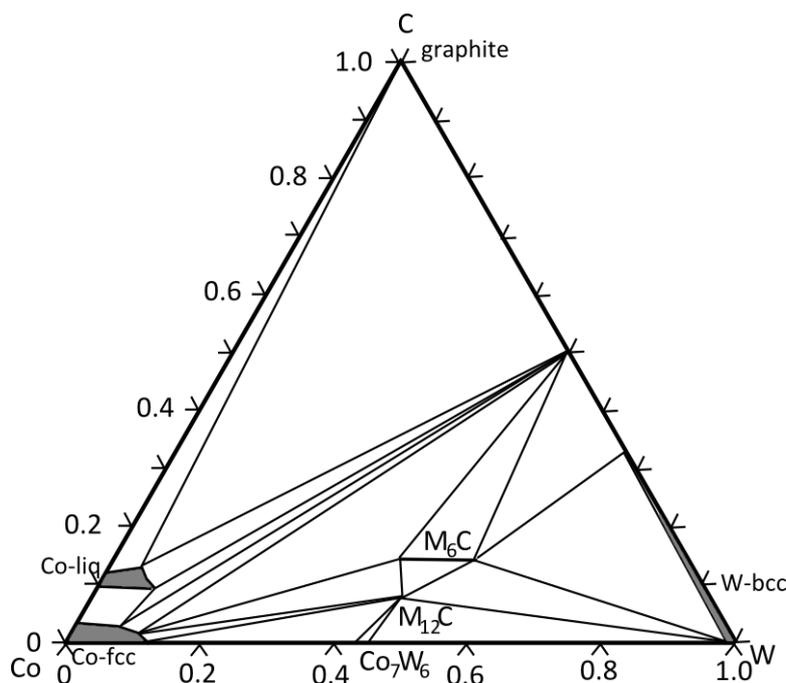


Figura 2.6 - Seção isotérmica em 1350°C do diagrama W-C-Co calculado. Adaptado de Petersson (2004).

Durante a sinterização, tanto o Co_{SS} quanto o líquido rico em Co dissolvem W e Co. Como pode ser visto na seção isotérmica, quanto maior o teor de W dissolvido no Co-líquido quanto no Co-fcc, menor o teor de C dissolvido, e vice-versa. A quantidade de W e C dissolvidos é importante, visto que isso leva ao crescimento de grão do WC por meio do processo de dissolução dos grãos menores de WC na fase ligante, seguida de precipitação de W e C nos grãos de WC maiores. Isto leva ao desaparecimento dos grãos menores e ao crescimento dos grãos maiores.

A fase líquida responsável pela sinterização do material em fase líquida ocorre devido a uma reação eutética ternária. A seção isoplética para 10% em peso de Co, mostrada na Figura 2.7, ilustra a fase líquida.

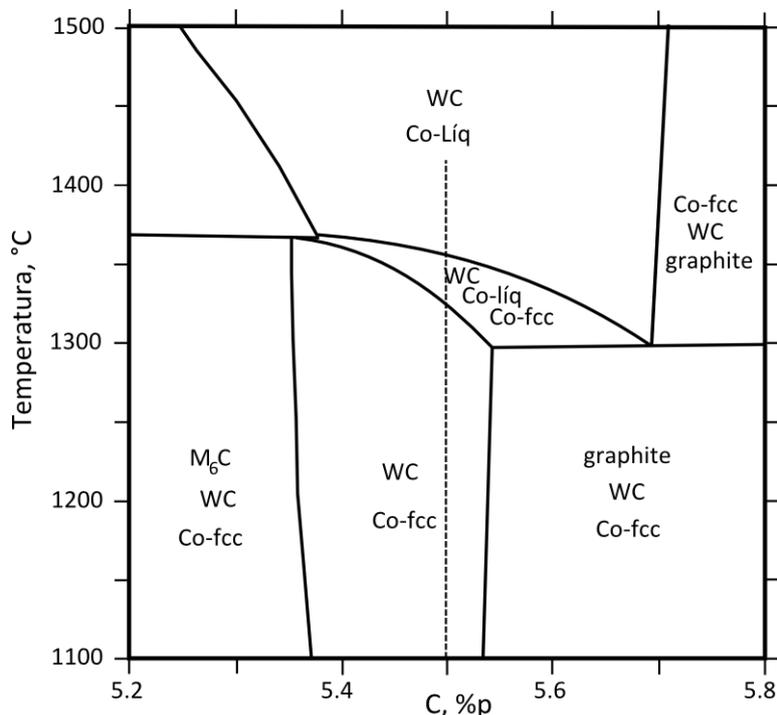


Figura 2.7 - Seção isoplética para 10%p Co do diagrama W-C-Co no intervalo entre 5,2 e 5,8%pC. Adaptado de Petersson (2004).

Segundo este diagrama, a fase líquida surge a cerca de 1300°C, porém com um teor de carbono tal que levaria à precipitação de grafite na microestrutura em baixa temperatura. Para evitar isso, a liga deveria ter teor de carbono que a colocasse no campo de equilíbrio das fases WC+Co-fcc. Note que a liga de composição estequiométrica, marcada pela linha tracejada vertical situa-se no campo de duas fases. Por segurança, a liga deveria ser ligeiramente subestequiométrica. Neste campo, a formação da fase líquida ocorre em temperaturas superiores a 1300°C que dependem do teor de carbono da liga. Quanto menor o teor de carbono, maior a temperatura de formação do líquido.

Para sinterizar em fase líquida, deve-se escolher uma temperatura tal que garanta que todo o líquido possível para aquela composição seja formado. Porém, não deve ser muito superior a esta para evitar problema de crescimento exagerado de grão de WC. Em caso de sinterização em estado sólido, o teor

de carbono da liga deve estar dentro do intervalo do campo de equilíbrio das fases WC e Co-fcc. Do contrário haveria precipitação de grafite ou de carbeto M_6C .

2.2.1.2 – Níquel (Ni) e Ferro (Fe) como Ligantes

A Figura 2.8 ilustra uma seção isoplética para 10%p Ni do diagrama de fases W-C-Ni, calculado para a liga com 10%p Ni (Prakash, 1993). A linha tracejada identifica o teor de carbono da liga estequiométrica.

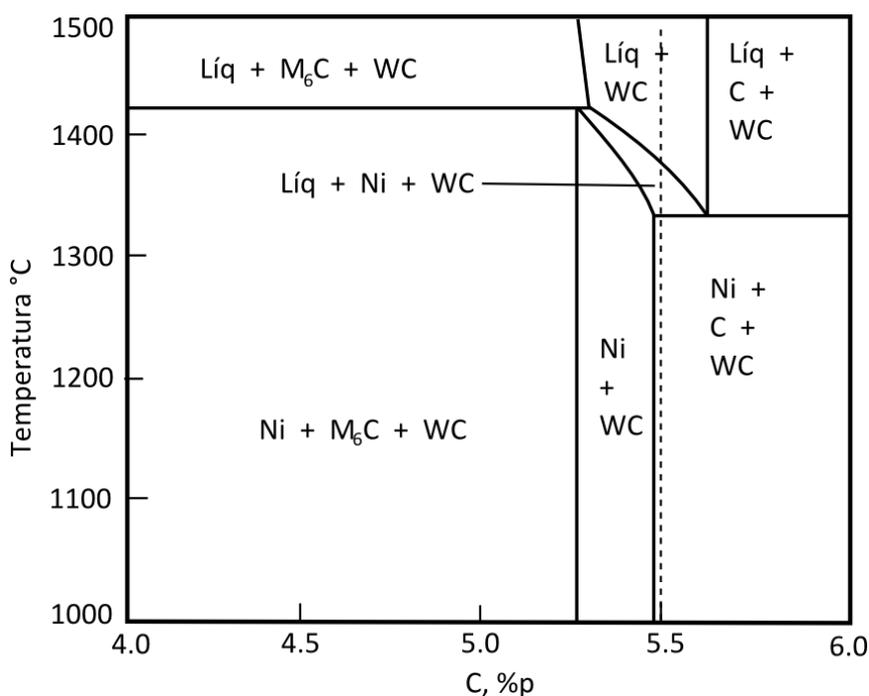


Figura 2.8 - Seção isoplética para 10%p Ni do diagrama de fases W-C-Ni. Adaptado de Prakash (1993).

Apesar das semelhanças com o diagrama W-C-Co, algumas diferenças são importantes:

- A temperatura eutética ternária (temperatura mínima para formação de fase líquida) é superior àquela do sistema com Co.
- O campo de equilíbrio das fases desejáveis WC e Ni situa-se mais à esquerda da composição estequiométrica. Isto significa que a liga deve ser bastante subestequiométrica para apresentar as fases desejadas.

- Para ligas no campo das fases desejadas, a temperatura de aparecimento da fase líquida é bastante superior à temperatura de sinterização do metal duro com Co. Como o Ni possui pressão de vapor superior à do Co, isto traz problemas com evaporação do ligante durante a sinterização com vácuo. Além disso, a temperatura mais alta contribui para crescimento de grão do WC.
- A largura do campo das duas fases desejadas é maior do que ocorria com o diagrama com Co. Isto significa que o controle de carbono não precisa ser tão rígido quanto ocorria com o Co como ligante.

A Figura 2.9 exibe a seção isoplética do diagrama ternário W-C-Fe calculado para a liga com 10%p Fe (Prakash, 1993).

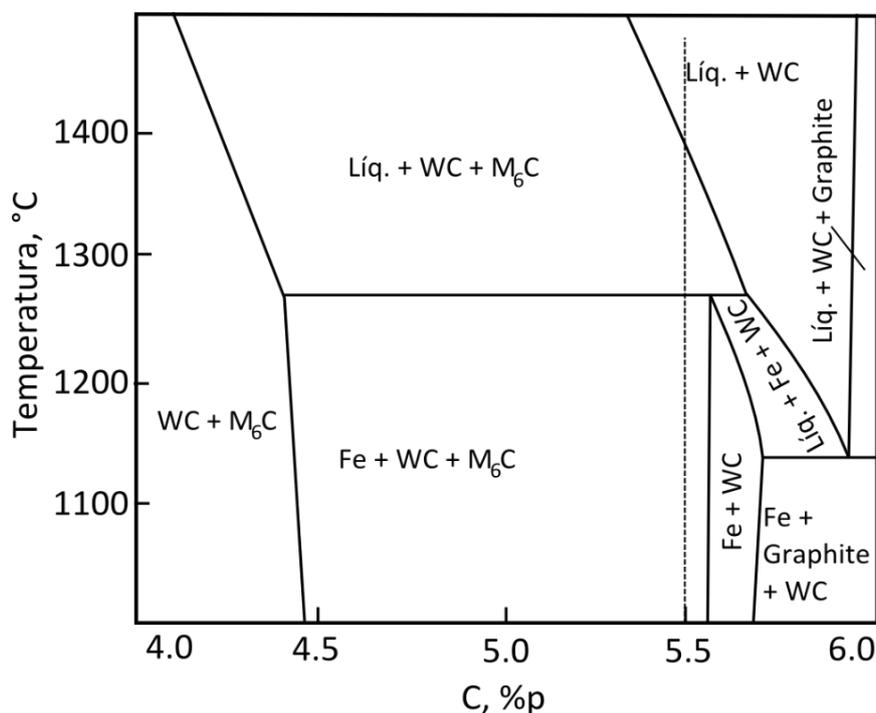


Figura 2.9 - Seção isoplética para 10%p Fe do diagrama ternário W-C-Fe. Adaptado de Prakash (1993).

As características mais importantes deste diagrama, seguindo a linha aplicada aos diagramas anteriores e ao contexto deste trabalho, são:

- A temperatura eutética ternária é a menor dos três sistemas mostrado até agora. Isto implica em temperatura de sinterização em fase líquida inferior, o que pode ajudar a controlar o crescimento de grão de WC durante sinterização.
- O campo de equilíbrio das fases Fe e WC desejáveis situa-se à direita da composição estequiométrica, marcada pela linha tracejada vertical. Isto significa que a liga de metal duro com Fe como ligante deve trabalhar com composição superestequiométrica, para estar no campo de equilíbrio desejável.
- A largura do campo de equilíbrio de duas fases é o mais estreito de todos. Portanto, o controle do teor de carbono na liga é mais difícil.

2.2.1.3 - A Liga Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co) como Ligante

Na patente registrada por Schroeter já previa o uso de outros ligantes. Contudo, na prática, Co tornou-se o ligante dominante. Um dos motivos era o difícil controle do teor de carbono da liga durante a sinterização, sem o qual fases indesejadas como grafite e fase η surgem na estrutura. Para evitar o surgimento dessas fases, o teor de carbono da liga deve se situar em uma faixa da largura do campo de equilíbrio das fases WC e solução sólida do ligante. Esta faixa é também chamada de janela de carbono (Colmenares, 2011).

A largura da janela de carbono não é o único fator a ser observado no controle de carbono. Devem ser considerados ainda a posição da janela em relação à estequiometria da liga e a extensão do campo de equilíbrio de três fases: WC+Líquido+M₆C.

- A posição da janela de carbono:** Uma liga estequiométrica é aquela que é formulada apenas com pós de puro WC e do ligante. Esta é a liga mais fácil de ser preparada, visto que requer apenas os dois pós e a manutenção deste teor de carbono durante a sinterização. Em uma liga estequiométrica WC-10%p Co, por exemplo, o teor de carbono é 5,5% p C.

Na Figura 2.7, do diagrama W-C-Co, vê-se que a composição estequiométrica está dentro da janela de carbono. Na Figura 2.8, do diagrama W-C-Ni, vê-se que a janela de carbono está à esquerda da estequiometria. Significa que para apresentar as fases desejadas, a liga deve ser subestequiométrica, a liga estequiométrica deve perder carbono durante a sinterização. Na Figura 2.9, do diagrama W-C-Fe, vê-se que a janela de carbono está à direita da estequiometria. Significa que carbono deve ser adicionado aos pós de WC e de Fe.

- ii. **A extensão do campo de três fases WC+Líquido+fase η :** Durante a sinterização, considerando os períodos de aquecimento, isoterma e resfriamento, o ideal é que as fases solução sólida, líquido e WC apareçam na microestrutura. Outras fases que surgirem em alguma dessas etapas podem permanecer após a sinterização. Pode-se acompanhar as fases que surgem durante a sinterização para uma liga dentro da janela de carbono nos três diagramas exibidos nas Figuras 2.7 a 2.9.

No diagrama com Co como ligante, a liga, em baixa temperatura, possui as fases WC+Co-fcc. Logo depois, um líquido se forma, quando se penetra no campo WC+Co-fcc+líquido. Então, com o aumento da temperatura, a fase Co-fcc desaparece e tem-se apenas WC+líquido. No resfriamento, a sequência inversa ocorre. Somente se a liga tiver teor de carbono quase no limite esquerdo da janela (deficiência em carbono), a liga pode apresentar a fase η na microestrutura, ao penetrar no campo de equilíbrio das fases WC+líquido+M₆C. No diagrama de Ni como ligante, ocorre praticamente o mesmo descrito para o diagrama com Co.

Com o Fe como ligante, o extremo direito do campo de equilíbrio das fases WC+líquido+M₆C avança para direita até quase cobrir o campo de equilíbrio das fases Fe+WC. Ou seja, mesmo tendo uma composição dentro da janela de carbono, a liga pode apresentar fase η durante a sinterização. Isto significa que para evitar o surgimento da fase η , a liga deve ter um teor de carbono em um intervalo muito estreito, difícil de ser encontrado na prática.

As ligas tendo Co como ligante geralmente apresentam propriedades mais atraentes do que aquelas com ligantes alternativos (Guilemany, Sanchiz,

Mellor, Llorca, & Miguel, 1993). Além do mais, como visto, o controle de carbono é mais difícil. No entanto, uma combinação entre ligantes pode atenuar diversos problemas e tornar o ligante competitivo em comparação ao Co. Destes ligantes alternativos, a liga Fe-Ni-Co parece ser a mais promissora (Schubert, Fugger, Wittmann, & Useldinger, 2015), visto que a combinação de ligantes ameniza as deficiências antes encontradas nos ligantes alternativos puros. Com essa liga, as propriedades são mais próximas daquelas com o Co como ligante e o ajuste do teor de carbono é mais fácil de ser feito. Entretanto, a liga com Co ainda é superior em propriedades.

As Figuras 2.10 e 2.11 exibem seções isopléticas dos diagramas de equilíbrio calculados quaternários W-C-Fe-Ni-Co para uma quantidade de ligante de 20%p, segundo Uhrenius, Pastor, & Pauty (1997). Na Figura 2.10 a composição do ligante é 5%Fe-10%Ni-5%Co. Na Figura 2.11, a composição é 10%Fe-5%Ni-5%Co.

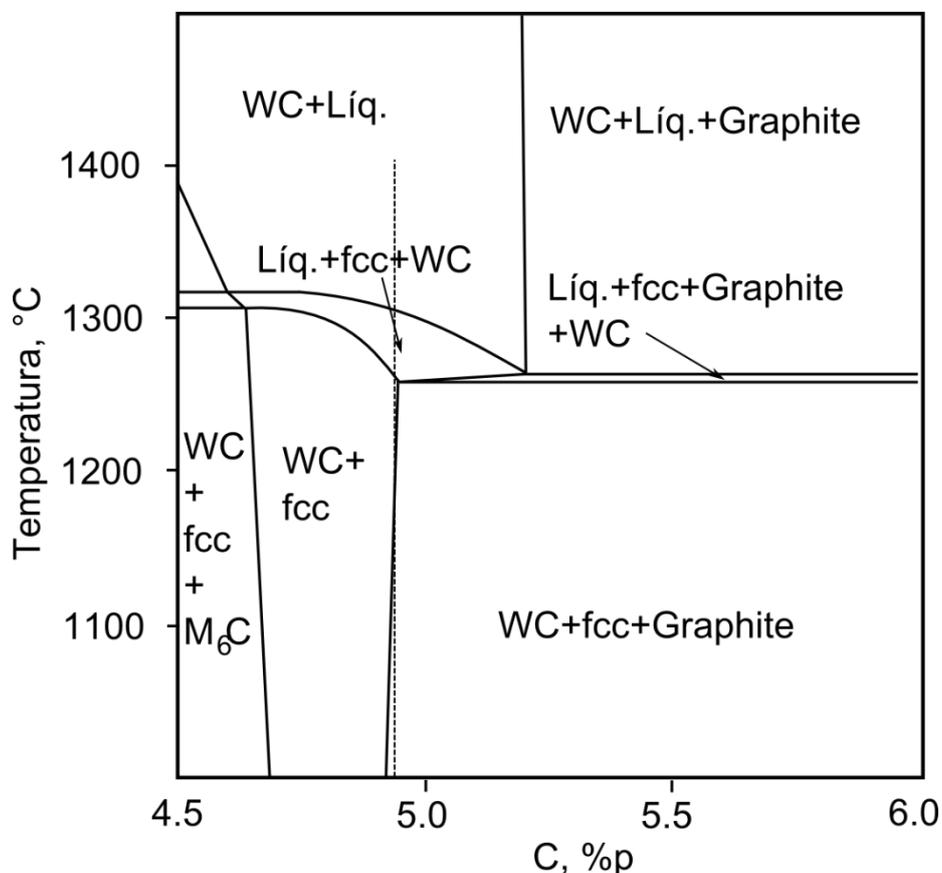


Figura 2.10 - Seção isoplética do diagrama W-C-Fe-Ni-Co calculado com 5%Fe-10%Ni-5%Co. A linha tracejada identifica a composição estequiométrica. Adaptado de Uhrenius, Pastor, & Pauty (1997).

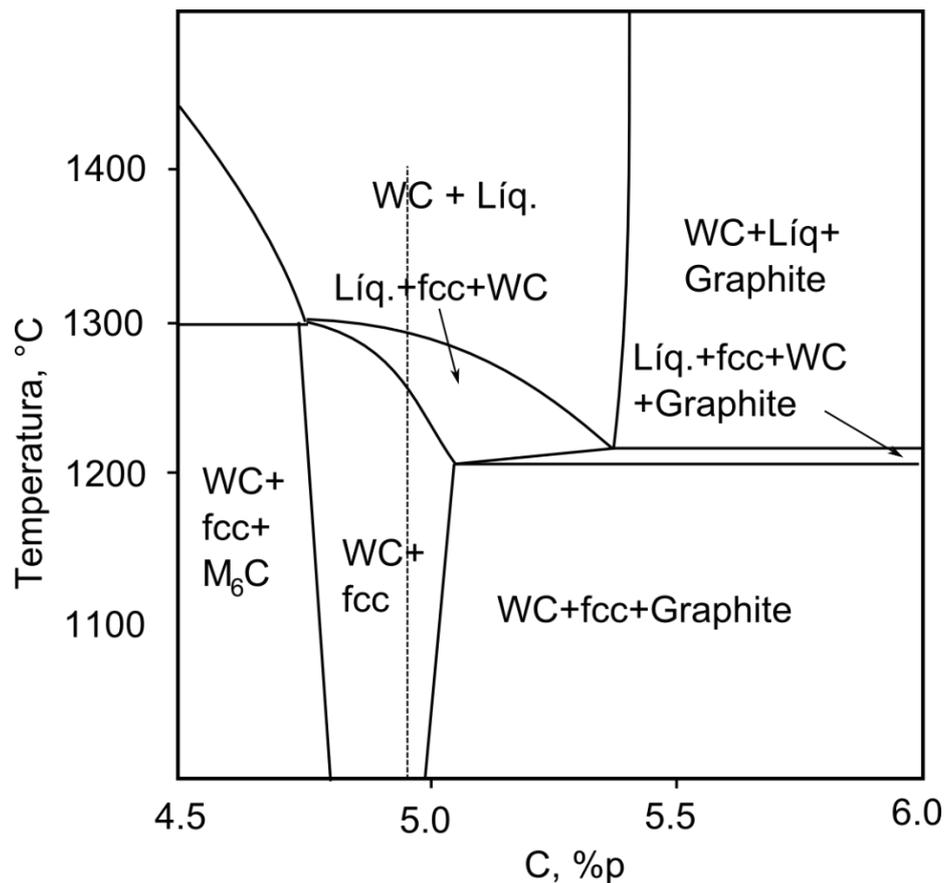


Figura 2.11 - Seção isoplética do diagrama W-C-Fe-Ni-Co calculado com 10%Fe-5%Ni-5%Co. A linha tracejada identifica a composição estequiométrica. Adaptado de Uhrenius, Pastor, & Pauty (1997).

Mudanças são percebidas que alteram o controle de carbono e a temperatura de sinterização. Destacando-se que para ligas contendo 10% de ligante, algumas alterações ocorrem, como a largura da janela de carbono, que diminui, e a posição relativa da janela de carbono e da composição estequiométrica. São elas:

- A temperatura de formação da fase líquida muda, tornando-se menor para ligas mais ricas em Fe.
- A posição relativa da janela de carbono em respeito à composição estequiométrica muda. Para a liga mais rica em Fe, a composição estequiométrica encontra-se dentro da janela de carbono.

- O extremo do campo de três fases WC+Líquido+M₆C não avança mais para a direita, fazendo com que carbetos η sejam formados durante a sinterização.

Essas alterações tornam o processo de ajuste de carbono mais fácil de ser feito e é uma vantagem desta liga em comparação aos ligantes alternativos puros.

2.3 - Sinterização sem Pressão do Metal Duro

A sinterização convencional do metal duro é feita sem pressão em temperaturas nas quais há presença de uma fase líquida. Ou seja, é uma sinterização em fase líquida, sem auxílio de pressão externa. Uma breve descrição deste processo será feita para servir de base para o modelo que se irá propor para a sinterização do metal duro por SPS. Destaque será dado à sinterização que ocorre antes da formação da fase líquida, denominada sinterização em fase sólida, pois essa é a condição que será usada neste trabalho.

Já em 1944, Dawihl e Schroeter apud (da Silva, 1996) relataram que uma liga de metal duro sinterizada em 1250°C por 80 horas poderia ser completamente densificada e ter as mesmas propriedades de outra liga sinterizada por fase líquida. Segundo os autores, o processo de sinterização do metal duro consistia no desenvolvimento de um esqueleto de grãos de carbetos de tungstênio que se desenvolvia por causa da mistura do WC na fase ligante, sua difusão nessa fase e a posterior precipitação entre os grãos de WC, criando pontes entre eles. Os autores apontavam que este era o mecanismo para a sinterização antes e depois do surgimento da fase líquida. O que mudava era a velocidade em que isso ocorria.

Outros modelos foram desenvolvidos que descrevem o processo de sinterização de modo mais realista do que aquele proposto por Dawihl e Schroeter. Os mecanismos que levam a densificação da estrutura na presença e ausência de fase líquida são distintos. Porém, desde o princípio, a importância da etapa de sinterização em estado sólido foi reconhecida.

2.3.1 - Sinterização em Estado Sólido

Bock (1995) apontou que até 90% da densidade final de uma liga de metal duro poderia ser atingida antes do aparecimento da fase líquida com uso de um programa de temperatura comparável àqueles usados na prática industrial.

Um modelo de sinterização em estado sólido de metal duro foi apresentado em diversos trabalhos (Snowball & Milner, 1968), (Meredith & Milner, 1976), (Nelson & Milner, 1972). Este modelo foi utilizado posteriormente por Bock (1995) e Petersson (2004). O modelo descreve a sinterização em estado sólido de metal duro da seguinte forma:

- No corpo verde, partículas de WC e de ligante estão dispersas. Com o aumento da temperatura, o ligante começa a se espalhar sobre a superfície das partículas de WC com as quais têm contato direto. Pescoços entre as partículas ligantes e as partículas de WC circundantes são formados. Isto ocorre em temperaturas tão baixas quanto 700°C, para o Co como ligante.
- À medida que a temperatura aumenta o ligante espalha-se mais sobre o WC, cobrindo-as com uma camada fina. Por força de capilaridade, o ligante atrai as partículas de WC para si. Um aglomerado de partículas de WC envoltas pelo ligante se forma. O ligante continua a se espalhar por outras partículas de WC, aumentando o tamanho dos aglomerados. Isto faz com que em volta dos aglomerados, uma porosidade grande seja formada. A estrutura começa a se transformar em um esqueleto de aglomerados WC-Co. Nesse processo, a estrutura apresenta forte contração.
- Uma vez formado o esqueleto de aglomerados, a estrutura começa a contrair lentamente, porque os aglomerados passam a se comportar como partículas individuais. A densificação total ocorre somente depois de longo tempo, se a temperatura não é elevada a valores que provoquem a formação de fase líquida.

As etapas descritas por Milner e colaboradores são ilustradas na Figura 2.12. Da Silva (1996) também fez uso desse modelo e o ampliou, descrevendo como a quantidade de ligante, o tipo de ligante, o tamanho de partículas de

ligante e de WC, a adição de carbeto inibidores de crescimento de grão afeta a cinética de densificação da estrutura. Posteriormente Da Silva, Silva, & Gomes (2001) estenderam o modelo ao incluir o efeito da moagem dos pós de WC e Co em moinho de alta energia.

No contexto do presente trabalho, o resultado mais importante apresentado por (da Silva, 1996) é a dependência que a taxa de contração linear tem com a taxa de aquecimento. Usando medidas dilatométricas foi demonstrado que quanto maior é a taxa de aquecimento, mais rapidamente a estrutura se contrai na sinterização em estado sólido, independente do tipo de ligante e do tamanho de grãos das fases ligante e WC. Em um trabalho independente, os resultados de Da Silva (1996) foram confirmados por Gillia & Bouvard (2000), com uma liga de WC-14%Co, ao aplicar uma sequência de rampas de aquecimento, seguidas por curto intervalo de isoterma. Os autores perceberam que a taxa de densificação sempre aumenta durante o aquecimento, em comparação com aquela durante a isoterma.

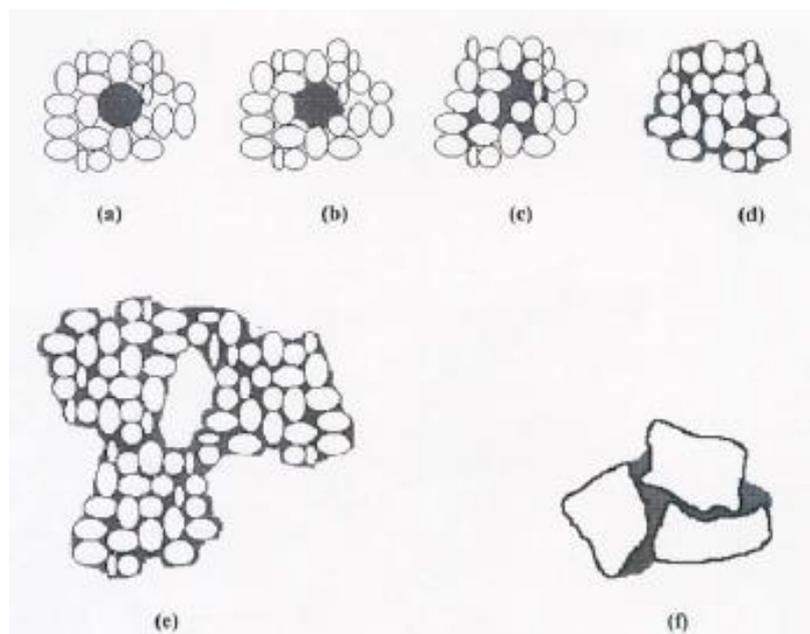
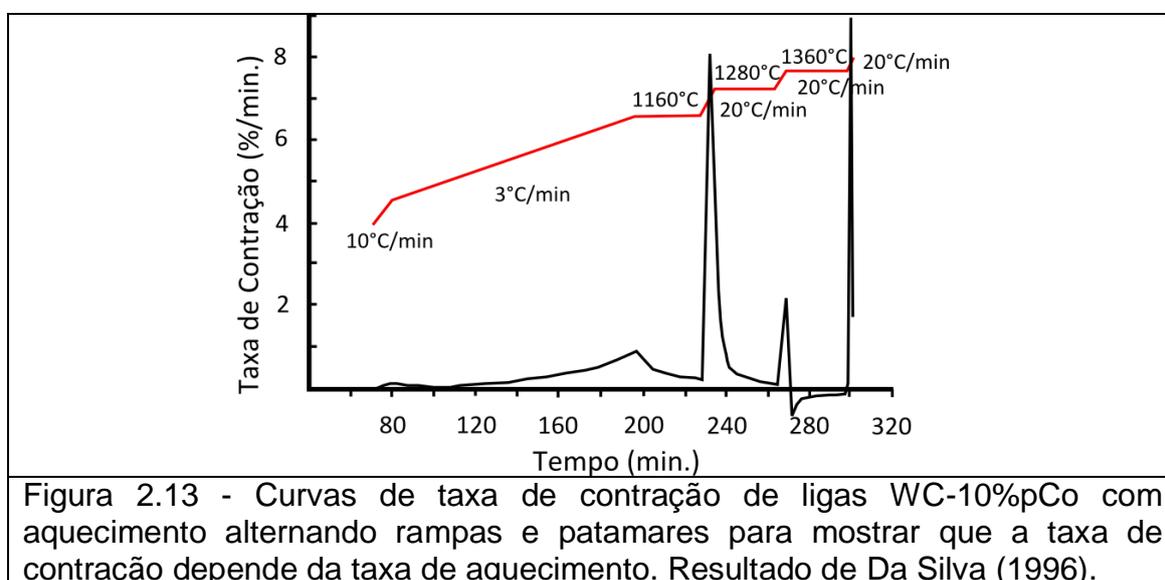


Figura 2.12 - Etapas da sinterização de metal duro WC-Co em estado sólido segundo o modelo proposto por Milner e colaboradores. a) Condição inicial, b) Co começa a se espalhar pelas partículas de WC vizinhas, c) e d) um aglomerado WC-Co se forma, e) um esqueleto de aglomerados se forma na estrutura, f) um detalhe do encaixe de partículas em um aglomerado WC-Co. (da Silva, 1996).

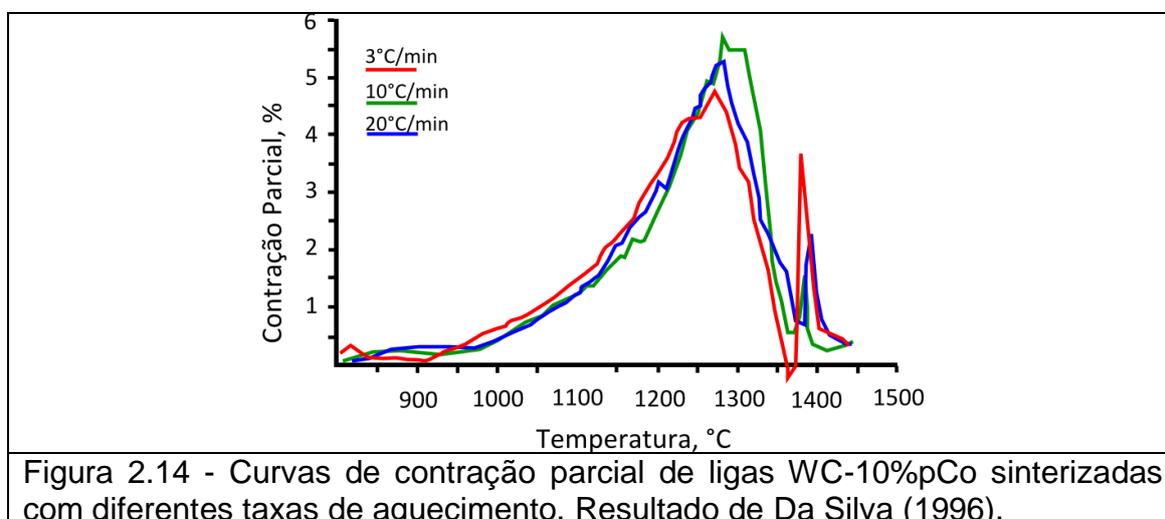
A explicação para rápida densificação vinha do espalhamento da fase ligante sobre as partículas de WC que podia proceder rapidamente com altas taxas de aquecimento. A razão do rápido espalhamento era a alta concentração de defeitos cristalinos na fase ligante que se comportava como um fluido de baixa viscosidade. Em experimentos de espalhamento de Co, Ni e Fe sobre superfícies de WC e de W, (de Macedo, da Silva, & de Melo, 2003) detectaram que o ligante se espalha rapidamente sobre superfícies de WC e W como uma camada fina, mesmo na presença de um filme de óxido sobre a superfície. Em elevadas taxas de aquecimento, o espalhamento ocorre.

2.3.2 - Taxa de Densificação do Metal Duro

Da Silva (1996) estudou o efeito da taxa de aquecimento na taxa de densificação da estrutura do metal duro com base em Co. A Figura 2.13 exhibe um resultado daquele trabalho. O diagrama mostra como varia a taxa de contração de uma liga WC-10%pCo durante a sinterização em que a temperatura variou com diferentes taxas de aquecimento, espaçadas por períodos de isoterma. A curva da taxa de contração mostra claramente que a taxa de contração depende mais intensamente da taxa de aquecimento do que da temperatura em isoterma. Quanto maior a taxa de aquecimento, maior a taxa de contração.



A Figura 2.14 exibe as curvas de densificação parcial de ligas WC-10%pCo durante a sinterização até a mesma temperatura final, mas com diferentes taxas de aquecimento, em função da temperatura. As curvas mostram que embora o tempo de sinterização seja mais curto para amostras sinterizadas com maior taxa de aquecimento, suas respectivas estruturas densificam tanto quanto aquelas de amostras sinterizadas com taxas de aquecimento inferiores (maior tempo de sinterização). Isso ocorre porque a taxa de densificação maior para as amostras com aquecimento mais rápido conseguem compensar o tempo mais curto. Contudo, não se verifica ganho de densidade. Ou seja, o aumento da taxa de aquecimento não promove densidades maiores da estrutura, mas apenas aumento da taxa de aquecimento.



A Figura 2.15 exibe uma curva de deslocamento de pistão obtida por (Cha, Hong, & Kim, 2003) para uma liga WC-10%Co densificada por SPS com pressão de 100MPa. Nota-se que o deslocamento do pistão já é observado a partir de 500°C e estende-se até o final da isoterma, em 950°C, porém a inclinação da curva de deslocamento diminui quando a temperatura atinge o patamar de 950°C. Logo, o comportamento observado por (da Silva, 1996) na sinterização sem pressão é parcialmente reproduzido na SPS. O efeito da pressão deve ser responsável pela continuidade da densificação em isoterma.

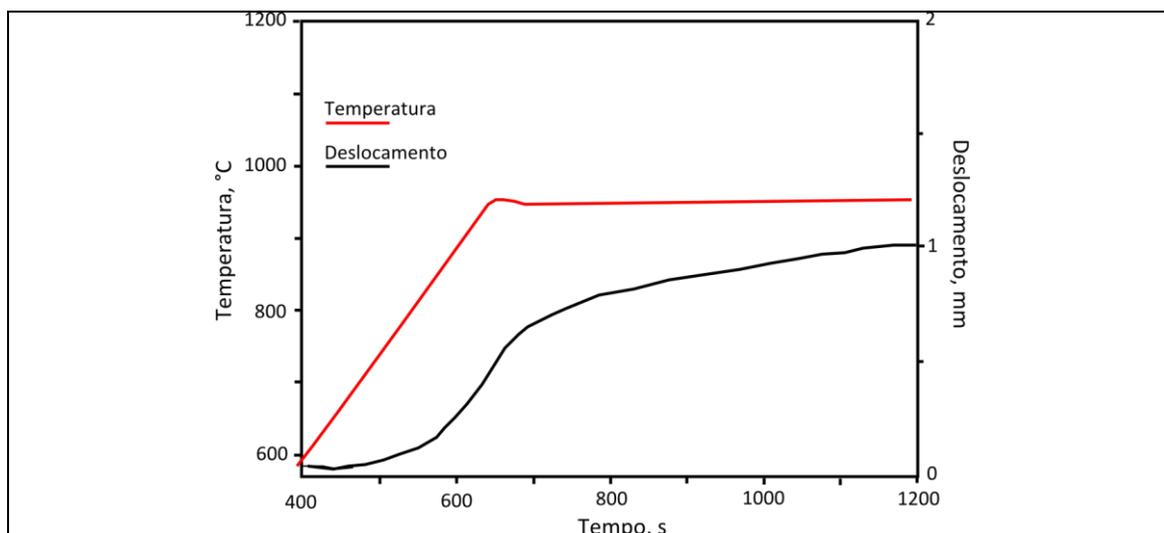


Figura 2.15 - Curva de contração linear e de temperatura para SPS de liga WC-10%Co sob pressão de 100MPa. Resultado de Cha, Hong, & Kim (2003).

2.3.3 - Sinterização em Fase Líquida

Este tipo de sinterização será abordado superficialmente, visto que a sinterização por fase líquida tem início no momento em que a fase líquida se forma. A temperatura em que isso ocorre depende do tipo de ligante e do teor de carbono na liga, como visto na seção 2.2.1.

A fase líquida se forma ao longo de um intervalo de temperatura que depende do teor de carbono da liga. De qualquer modo, quando o líquido começa a aparecer, a depender do tamanho de grão do WC e do teor de ligante, a estrutura já pode ter chegado a até 90% da densificação final. Portanto, a sinterização por fase líquida pode ter efeito limitado sobre a densificação da estrutura. Porém, o aspecto final da estrutura é fortemente afetada por ela. Por aspecto estrutural, entenda-se a homogeneidade e tamanho de grão.

O modelo clássico da sinterização por fase líquida é composto por três etapas: rearranjo de partículas, solução e precipitação, e sinterização em estado sólido. Da Silva (1996) adaptou este modelo para a sinterização do metal duro, conforme mostrado na Figura 2.12.

Tão logo a fase líquida é formada, dependendo de sua molhabilidade, ela começa a molhar as partículas sólidas, e as forças de capilaridade entre líquido e sólido movem as partículas, aumentando seu empacotamento. Esse

mecanismo pode ser rápido e causar grande densificação. Em metal duro, ele é importante apenas para ligas com pós grossos de WC, que densificam pouco em estado sólido. Em ligas com pós finos de WC, quando o líquido surge, o ligante já se encontra bem distribuído pela estrutura e resta apenas a porosidade entre os grandes aglomerados WC-Co, formados na sinterização em fase sólida.

No entanto, por ter mais mobilidade, o líquido se redistribui pela estrutura, promovendo a homogeneidade da distribuição de ligante.

O mecanismo de solução e precipitação ocorre apenas para sistemas em que a fase sólida pode ser dissolvida na fase líquida. Este é o caso do metal duro, em que o WC se dissolve parcialmente na fase ligante. A quantidade de WC dissolvido depende do tipo de ligante, seu teor e da temperatura de sinterização.

A dissolução do WC é responsável por densificação, facetamento das partículas de WC e por seu crescimento. O WC dissolve preferencialmente as partículas mais finas, difunde através da fase líquida e precipita sobre a superfície das partículas maiores de WC. Devido à assimetria da estrutura cristalina do WC, a precipitação ocorre preferencialmente em alguns planos cristalinos. Isto altera a forma do grão, que ganha a forma prismática. Assim, além da mudança de formato, os grãos de WC crescem. O crescimento e o novo formato dos grãos aumentam o empacotamento, levando à densificação. Este mesmo processo ocorre também antes da formação da fase líquida, mas em menor intensidade, visto que tanto a solubilidade quanto a difusividade do WC no ligante são menores do que na fase líquida.

O mecanismo de sinterização em estado sólido de que fala o modelo geral de sinterização por fase líquida não ocorre em metal duro. Ele consiste na formação e crescimento de pescoço entre as partículas sólidas. Isso leva também à formação de um esqueleto de partículas sólidas na estrutura, que passaria a densificar com a taxa de contração deste esqueleto. Porém, não há prova de que esse esqueleto se forma no metal duro, uma vez que entre as partículas de WC, há sempre uma fina camada de ligante.

2.4 - A Técnica SPS

SPS é o acrônimo do termo em língua inglesa Spark Plasma Sintering, que pode ser traduzido como sinterização por plasma de descarga elétrica. O nome densificação assistida por pressão e ativada por corrente também é utilizado alternativamente, por causa da polêmica que sempre existiu sobre a presença de plasma durante o processo.

A SPS é uma técnica de sinterização que utiliza a pressão, juntamente com a temperatura, como meios de promoção da densificação da estrutura, bem como outras técnicas tais como a sinterização isostática a quente (HIP) e a sinterização uniaxial a quente (HP). Isso faz com que estruturas completamente densas sejam produzidas. Contudo há diferenças importantes entre a SPS e as demais técnicas que usam pressão e temperatura para sinterizar. Bons trabalhos de revisão como Tokita (1997), Orrù, Licheri, Locci, Cincotti, & Cao (2009), Munir & Anselmi-Tamburini (2006) e Dupuy (2011) fazem uma descrição geral das principais características e resultados da técnica.

O aparato da SPS está esquematizado nas Figuras 2.16 (a, b). A técnica pode ser usada tanto para sinterizar quanto para sintetizar fases a partir de seus pós constituintes. A amostra é colocada em uma matriz de grafite, na forma prensada ou não. A matriz é uma cavidade cilíndrica de grafite de alta densidade por causa de sua alta condutividade elétrica. Isto geralmente limita teoricamente a pressão que se pode atingir a 140MPa, e na prática a 100MPa. Projetos alternativos de matrizes de compactação que usam híbridos com outros materiais cerâmicos, como carbetos de silício e carbetos de tungstênio, podem elevar a pressão até 1GPa (da Rocha, 2015).

Pistões também de grafite são colocados sob e sobre a amostra, fechando a cavidade cilíndrica. A carga é exercida através desses pistões. Veja Figura 2.16(a). Matriz e pistões são colocados na prensa, alinhados por espaçadores de grafite, em contato direto com eletrodos.

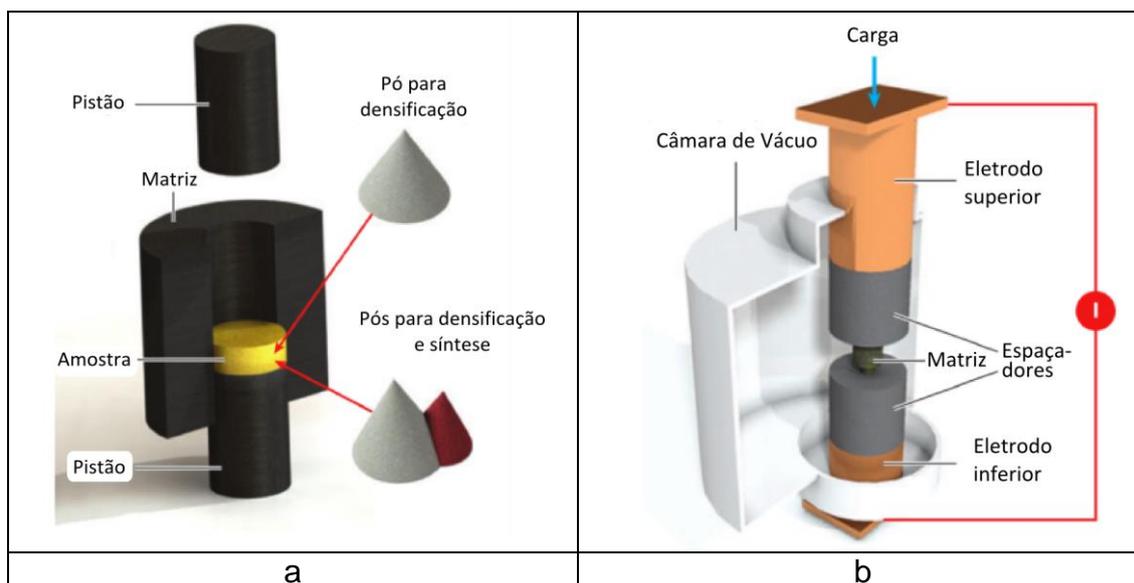


Figura 2.16 (a, b) - Configuração da amostra na matriz de compactação (a) e da matriz na prensa de sinterização (b). Adaptado de Da Rocha (2015).

A pressão de compactação é exercida sobre os pistões uniaxialmente. O aquecimento é exercido pela passagem de uma corrente elétrica elevada que percorre os espaçadores, os pistões e a matriz de grafite. Percorre também a amostra, se ela for condutora elétrica. O calor é gerado por efeito ôhmico, da passagem da corrente através da matriz (e também da amostra, se for o caso). Baixas tensões (tipicamente entre 10 e 15V), mas altas correntes (entre 1000 e 20000A) são aplicadas.

O tamanho da seção transversal da amostra são fatores limitantes para uso desta técnica, visto que dela dependem a carga total a ser aplicada pela prensa e a corrente total, associada a uma determinada densidade de corrente. A corrente é aplicada em forma de pulsos intensos de duração controlada. Altíssimas taxas de aquecimento podem ser alcançadas, diferenciando esta técnica das demais citadas, que usam pressão e temperatura, cuja taxa de aquecimento é bastante inferior. O aparato permite usar vácuo, gás inerte ou atmosfera ambiente como atmosfera de sinterização.

A técnica permite avaliar a energia dispendida no processamento pelo controle da potência elétrica e controlar a densificação alcançada acompanhando o deslocamento do pistão em função da temperatura.

São características positivas reconhecidas da SPS:

- Poder ser aplicadas a cerâmicas, metais, polímeros, compósitos e estruturas com gradientes funcionais.
- Conseguir atingir altas densidades das estruturas.
- Processar os materiais em temperaturas geralmente inferiores àquelas aplicadas em outras técnicas.
- Tempos comparativamente muito mais curtos de processamento do que as técnicas concorrentes.
- Menor tamanho de grãos da estrutura, devido ao curto tempo e à menor temperatura utilizados. Isto permite manter a fina granulometria de materiais nanoparticulados.

Comparando a técnica de SPS com aquelas da prensagem uniaxial a quente e prensagem isostática a quente, que fazem uso simultâneo da pressão e da temperatura para consolidar a estrutura, conclui-se que a SPS se diferencia basicamente pela alta taxa de aquecimento da amostra que pode produzir, e pelo uso da corrente elétrica que passa através do material. Os trabalhos de revisão fazem uma compilação dos argumentos usados para explicar os efeitos produzidos pela SPS. Resumidamente, eles se classificam em efeitos causados pela corrente elétrica e efeitos causados pelo aquecimento rápido.

i- **Efeitos da corrente elétrica:** São os mais controversos. Classificam-se em plasma, descarga elétrica e eletromigração.

- A voltagem nos espaços entre partículas criaria um plasma que contribuiria para a sinterização com temperatura e transporte de material.
- As descargas elétricas entre partículas com espaçamento entre si teriam o efeito de limpar a superfície das partículas de impurezas e camadas óxidas existentes, causar fusão local e evaporação/condensação de espécies.

- O campo elétrico existente promoveria transporte de material, ou aumentaria a concentração ou mobilidade de defeitos cristalinos. Haveria ainda a possibilidade de um vento eletrônico promover a deriva de átomos.

Experimentos que envolviam formação de fases não detectaram qualquer efeito da direção da corrente elétrica (do campo elétrico). O que não confirma o efeito da passagem da corrente.

Hulbert, Anders, Andersson, Lavernia, & Mukherjee (2009) usaram as técnicas de espectroscopia de emissão atômica, observação direta e medições de tensão em intervalos de nano segundos e não conseguiram comprovar a existência de plasma nem de descargas elétricas na SPS de diversos pós metálicos e cerâmicos (condutores e isolantes).

- ii- **Efeitos do aquecimento rápido:** A passagem da corrente gera calor muito rapidamente. Se a amostra for condutora, o calor é gerado na própria estrutura que sinteriza. Se a amostra é isolante, o calor é gerado na matriz e é conduzido para a amostra de fora para dentro.

Alguns trabalhos registram que o efeito da taxa de aquecimento sobre a sinterização é pequeno, ou até negativo, porque tomam a densidade da estrutura ao fim da sinterização como parâmetro a ser medido. Porém, se a taxa de densificação é analisada, verifica-se que ela é muito influenciada pela taxa de aquecimento. Olevsky, Kandukuri, & Froyen (2007) propuseram um modelo matemático para descrever o efeito da pressão externa e da taxa de aquecimento sobre a taxa de aquecimento em SPS. Os autores consideraram os mecanismos de difusão superficial, difusão por contorno de grão e de fluência por lei de potência e concluíram que altas taxas de aquecimento inibem a ação do mecanismo de difusão superficial.

A difusão superficial é um mecanismo de transporte atômico ativado em baixa temperatura que não promove densificação. Somente arredondamento das partículas. Se ele é inibido, a estrutura chega a valores de temperatura em que o mecanismo de difusão por contorno de grão é ativado ainda com alta curvatura superficial. Segundo os autores, nessas condições, esse mecanismo promove rápido transporte de matéria.

Isto seria então o responsável pela alta taxa de densificação verificado em SPS.

2.5 - SPS de Metal Duro

Nesta seção, serão apresentados relatos de trabalhos sobre SPS aplicada a ligas de metal duro com base em WC. Foram selecionados alguns representativos, focados na sinterização de pós comerciais.

Kim, Shon, Garay, & Munir (2004) sinterizaram WC puro de diferentes granulometrias por SPS, aplicando pressão de 60MPa. Os autores estudaram o efeito da corrente sobre a densificação. A corrente determina a temperatura e a taxa de aquecimento. A temperatura chegou a atingir 1600°C. Densidades relativas de até 97% foram atingidas. Em regra, quanto mais fino o pó e maior a corrente usada, maior era a densidade dos sinterizados. Não foi observado crescimento de grãos. O tempo de sinterização esteve por volta de 2 minutos.

Kim, Shon, Yoon, & Doh (2007) sinterizaram misturas WC-Co contendo 8, 10 e 12%p de Co sob pressão de 60 MPa e temperatura de 1150°C com tempo total de cerca de 65 segundos. A taxa de aquecimento chegou a 1000°C/minuto. A densidade relativa final aumentou conforme o aumento do teor de Co, chegando a 99,2% para a mistura com 12%pCo. Crescimento de grão não foi relatado.

Bonache, Salvador, Fernández, & Borrell (2011) consolidaram uma liga WC-12%pCo com WC nanocristalino por SPS, HIP (prensagem isostática a quente) e convencionalmente. À mistura, carbeto de cromo e vanádio foram adicionados como inibidores de crescimento de grão. Na SPS as amostras foram sinterizadas em 1100°C por 5 minutos, sob pressão de 80MPa, com taxa de aquecimento de 100°C/minuto. Na HIP, foram sinterizadas em 1100°C, por 30 minutos, sob pressão de 120MPa, com taxa de aquecimento de 30°C/min. Na sinterização convencional, usou-se a temperatura de 1400°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em vácuo. As amostras mais densas foram aquelas sem inibidores de crescimento de grão, que atingiram o máximo 99,94% de densidade relativa. Nas amostras preparadas por SPS, a amostra sem inibidor apresentou também a granulometria mais fina. Isto é

explicado pelos autores como sendo efeito do pouco tempo de sinterização que, ao mesmo tempo, impediu o crescimento de grão e a ação dos inibidores.

Sivaprahasam, Chandrasekar, & Sundaresan (2007) sinterizaram, via SPS e sinterização convencional, uma liga de WC-12%pCo, usando WC nanocristalino, com e sem adição de inibidores de crescimento de grão. A sinterização convencional foi realizada em 1450°C por 45 minutos, enquanto que a SPS foi feita em 1100°C por 10 minutos, sob pressão de 50MPa. Ambas as técnicas de sinterização conseguiram produzir estruturas virtualmente densas (presença de microporos esparsos apenas) nas condições respectivas de sinterização. A adição de inibidores de crescimento de fato foi efetiva em inibir o crescimento de grãos do WC, mas reduziu a densidade das estruturas. As estruturas obtidas por SPS apresentam grãos mais finos do que aquelas da sinterização convencional.

Wu, Zhang, Li, & Guo (2007) usaram a técnica de consolidação por descarga elétrica para densificar uma liga de WC-10%pCo, preparada com WC nanocristalino, sinterizado por conversão de spray. A técnica de consolidação por descarga elétrica usa passagem de uma corrente elétrica altíssima, em um intervalo de tempo da ordem de meio milissegundo, através do material para gerar calor. Durante a descarga, o material esteve submetido a uma pressão externa de compactação de 300MPa. Segundo os autores, a amostra reduziu seu volume inicial pela metade em 0,5 milissegundos, comparando-se a uma consolidação por explosão. Como consequência deste choque e do intenso gradiente térmico, que gera fortes tensões térmicas, os grãos de WC apresentam muitas falhas de empilhamento no plano $(10\bar{1}0)$ e uma distorção de rede de 0,6° entre os planos $(10\bar{1}0)$ e (0001) . Em amostras sinterizadas por SPS, esses defeitos não são observados. Isso indica que as condições severas da consolidação por descarga elétrica são a causa dos defeitos cristalinos na estrutura do WC.

Cha, Hong, & Kim (2003) sinterizaram por SPS em temperaturas entre 900 e 1100°C, sob pressões de 50 e 100Mpa, com taxa de aquecimento de 100°C/minuto, duas ligas de WC-10%pCo. Uma preparada com pó nanocristalino, preparado por conversão de spray e outra com pó com granulometria de 1,3µm, preparado de modo convencional. Com o pó

nanocristalino, eles conseguiram obter amostras densas em 1000^o, tanto em 50 quanto em 100MPa. Com o pó mais grosso, somente em 1100^oC. Observaram crescimento de grão em ambos os pós.

Huang, Li, Vanmeensel, Van der Biest, & Vleugels (2007) sinterizaram uma liga WC-12%pCo por SPS em 1240^oC, sob 60MPa, por 2 minutos, e também por sinterização convencional em 1420^oC, por 60 minutos sob vácuo. Carbetos de cromo, nióbio e vanádio foram usados como controladores de crescimento de grão, isoladamente. Os resultados demonstraram que ambas as técnicas de sinterização produziram estruturas virtualmente densas. As amostras processadas por SPS apresentaram apenas poros inferiores a 10µm, com porosidade total de cerca de 0,06% em volume. Todas as estruturas apresentaram crescimento de grão. O carbeto de vanádio (VC) foi o inibidor mais eficiente, mas a SPS conseguiu produzir uma estrutura cujo tamanho de grão da estrutura sem inibidor era comparável àquele da estrutura com adição de VC, sinterizada convencionalmente.

Kim, Oh, & Shon (2004) investigaram a sinterização de uma liga de composição WC-15%volCo, sem aditivos, sob pressão de 60Mpa. O aquecimento foi feito por indução, ao invés de ser por passagem de corrente. A taxa de aquecimento foi determinada em 1200^oC/minuto. O tempo total de sinterização foi de 60 segundos. Estruturas completamente densas e com grãos facetados foram obtidos, indicando crescimento de grão e alta taxa de densificação. Os autores também sinterizaram a mesma liga sem aplicação de pressão externa. Conseguiram o máximo de 97% de densidade relativa, após 200 segundos de isoterma em 1150^oC. Este resultado demonstra o poder de densificação que possui o aquecimento rápido. Mostra também que apesar disso, a densificação total pode apenas ser atingida, se o aquecimento rápido é complementado com a aplicação de pressão externa.

2.6 – Metal Duro Reciclado

O valor econômico que a sucata de metal duro alcançou nos últimos anos no mercado justifica a prática de reciclagem desse material de alto valor e ajuda a preservar os recursos naturais não renováveis. Os preços do tungstênio aumentaram devido a uma política de controle das exportações

adotados pela China a partir de 2005. Mais de 60% das reservas de tungstênio se localizam na China e correspondem a mais de 70% da produção atual, de acordo com a Associação Internacional da Indústria de Tungstênio (ITIA).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), no Brasil a sheelita é o principal minério de tungstênio e o estado do Rio Grande do Norte possui as maiores reservas. Devido aos baixos preços internacionais praticados, a exploração no Brasil cessou e depende da importação de suprimentos (DNPM, 2014).

Até 2005, os fabricantes de ferramentas se preocupavam em atender à norma ISO 14.000 realizando a coleta de sucatas. O seu processamento era de responsabilidade de mineradoras ou empresas de fornecimento de matérias-primas. Essa cultura não foi completamente eliminada, mas o alto valor econômico alcançado e a política de controle têm mudado a visão das grandes empresas de fornecimento de ferramentas de usinagem. Empresas dos EUA, Alemanha e Áustria, com o objetivo de garantir o fornecimento e reduzir a dependência da China, investiram em plantas de reciclagem e processos próprios (Netto, 2010).

Empresas como a Secco Tools, Reutte, Ceratizit e Kennametal possuem um programa de coleta em escala mundial e plantas próprias de reciclagem, ou parcerias com empresas que possuem o sistema de reciclagem. A Sandvik é considerada pioneira. Seu programa foi lançado primeiramente na Itália, Brasil e Alemanha e possui bons resultados desde 1996. Segundo Netto (2010), a meta desses programas de reciclagem das empresas é reciclar e comercializar a maioria das ferramentas de metal duro que são vendidas por elas mesmas.

A evolução tecnológica do processo de reciclagem, empregando métodos sofisticados, permitiu a recuperação de muitos materiais presentes na composição do metal duro, como por exemplo, o cobalto, níquel, tântalo e o tungstênio. De acordo com Netto (2010), as sucatas são depositadas em recipientes adequados, armazenadas e levadas ao processo de reciclagem, que ocorre em altas temperaturas com adição de zinco ou por oxidação. A cobertura das ferramentas é removida e o cobalto e outros componentes são separados por redução química. O tungstênio presente é reconvertido em pó e com grau de pureza suficiente para retornar ao processo de sinterização. Atualmente uma ferramenta de metal duro contém em sua composição cerca

de 20% de material reciclado. Características mecânicas e de resistência ao desgaste permanecem inalteradas após o processamento.

De forma estratégica, as empresas envolvidas nesse ramo não fornecem números sobre a capacidade de produção, quantidade de sucata coletada por ano ou novos investimentos feitos (Netto, 2010).

De uma forma geral, as ligas de Metal Duro Recicladas não apresentam uma composição controlada. São oriundos de sucatas de metal duro, como por exemplo, insertos ou brocas inteiriças e ferramentas de corte para usinagem com ou sem revestimento. Portanto, é composta de vários materiais com alto valor comercial como o cobalto, níquel, tântalo, nióbio, porém a maior concentração é de tungstênio.

O pó de metal duro reciclado (WC-Co) usado na pesquisa é o produto da moagem de alta energia de ferramentas de corte de metal duro descartadas, com composições e granulometrias diferentes. As partículas desse pó são compósitos consolidados da fase carbetto e de ligante. A composição final da liga reciclada dependerá sempre da origem das ferramentas reaproveitadas.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 - Considerações Iniciais

A pesquisa foi executada em blocos temáticos. Cada bloco investiga aspectos diferentes da sinterização por plasma pulsado (SPS), como o efeito da taxa de aquecimento na taxa de sinterização, como varia a densidade e a dureza das ligas e a formação de suas estruturas em alta e baixa taxa de aquecimento. Diferentes pós de ligas, ligantes e concentrações foram utilizadas conforme mostra a Figura 3.1 abaixo:

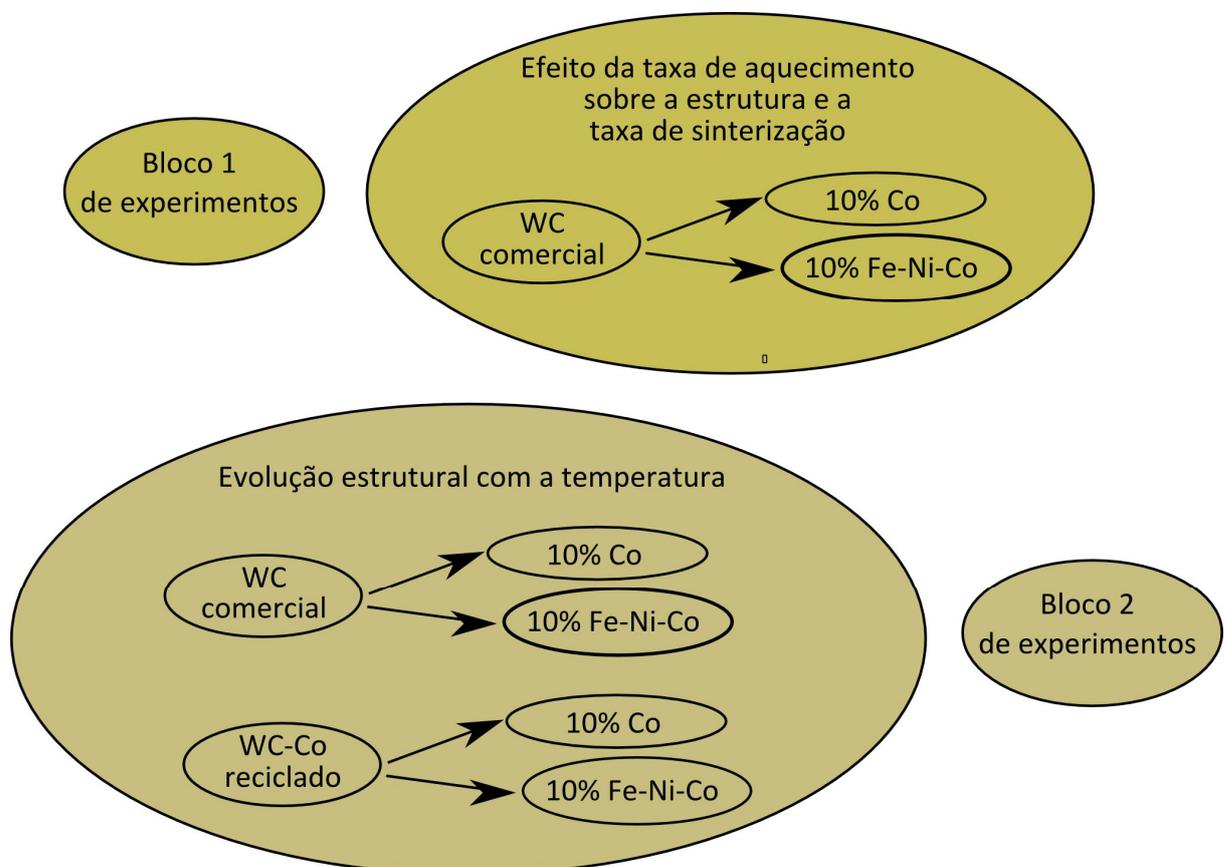


Figura 3.1 - Diagrama dos blocos temáticos de experimentos realizados na pesquisa.

O objetivo do primeiro bloco de experimentos foi investigar o efeito da taxa de aquecimento usada na sinterização do WC comercial, com ligantes Co e Fe-Ni-Co, em estado sólido sobre a taxa de densificação da estrutura, medida pelo deslocamento do pistão de compactação. Da Silva (1996) relatou que a sinterização deste material sem pressão apresenta forte dependência entre a taxa de aquecimento e a densificação. Esses experimentos analisam se essa dependência existe quando a pressão é simultaneamente aplicada.

O objetivo do segundo bloco foi verificar como a estrutura se forma durante a SPS com a variação de temperatura. Nesse caso foram utilizadas duas ligas: WC comercial e WC-Co reciclado, e dois ligantes: Co e Fe-Ni-Co. A cinética de formação da estrutura em estado sólido é descrita por Da Silva (1996) em sinterização convencional. Os experimentos propostos para este bloco permitem descrever este processo com aplicação da pressão. A inclusão da liga de metal duro reciclada é um adicional a este bloco, uma vez que a literatura aponta como estágio inicial da sinterização do metal duro o espalhamento da fase ligante sobre a superfície das partículas de WC. A liga reciclada é obtida da fragmentação por moagem de uma liga de metal duro sinterizada. As partículas do pó desta liga são constituídas por grãos de WC aglomerados pelo ligante metálico Co. Estuda-se o efeito do uso do metal duro reciclado sobre a cinética de sinterização.

3.2 - Fases de Execução da Pesquisa

A Figura 3.2 mostra o fluxograma das fases de execução da pesquisa. Desde a separação dos pós até a caracterização dos compactos sinterizados.

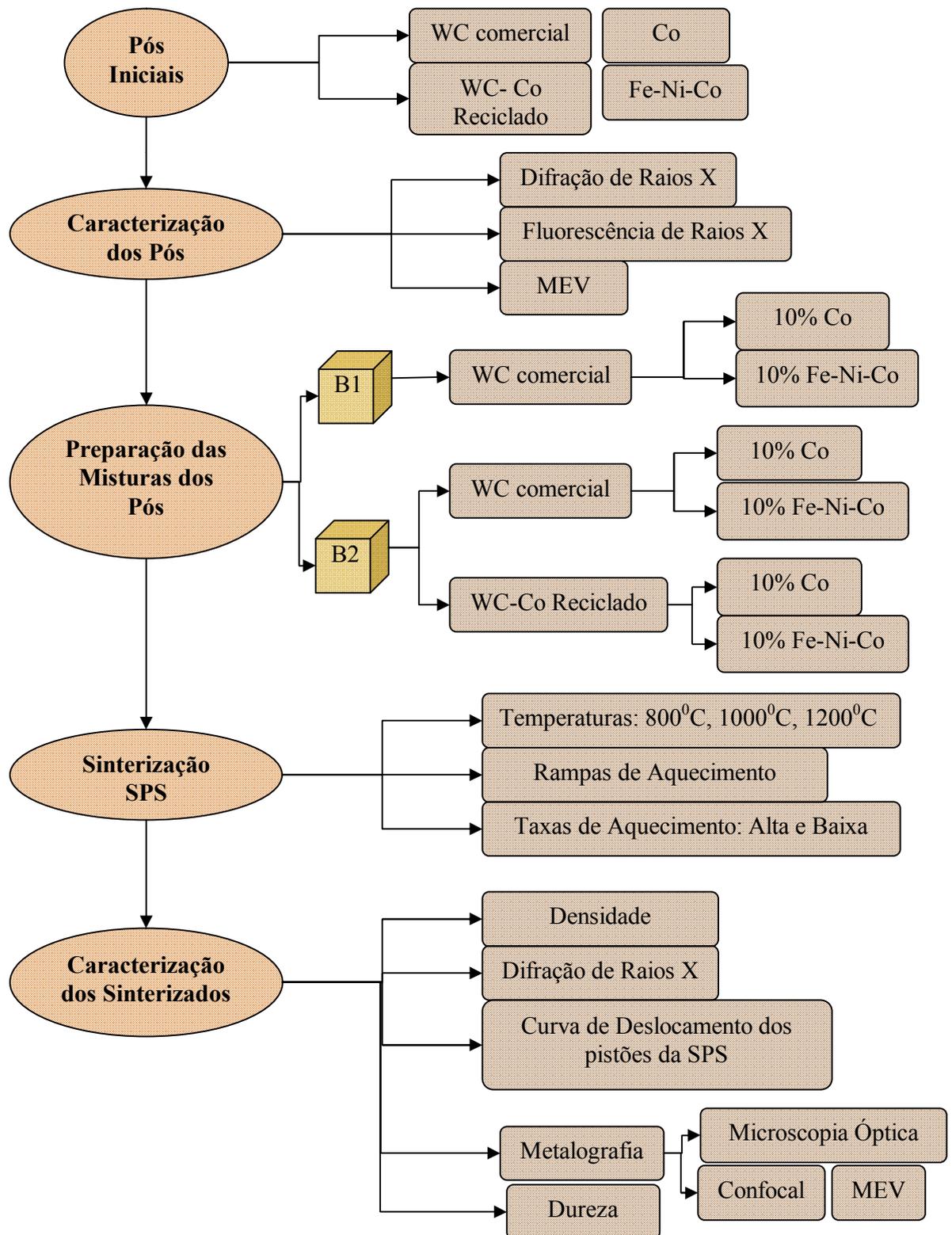


Figura 3.2 - Fluxograma de execução da pesquisa.

3.3 - Equipamentos e Materiais Utilizados

3.3.1 - Equipamentos

- a) Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado “DR. SINTER LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX (LAMAV-UENF).
- b) Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, marca Bruker, modelo S2 Ranger (LENEP-UENF).
- c) Difratorômetro de Raios X, marca Bruker, modelo D2 Phaser (LENEP-UENF).
- d) Difratorômetro de Raios X, marca Shimadzu, modelo XRD-7000 (LAMAV-UENF).
- e) Moinho Attritor, marca Union Process, modelo HD01 (LAMAV-UENF).
- f) Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SSX-550 (LAMAV-UENF).
- g) Microdurômetro, marca Shimadzu, modelo HMV-2T E(LAMAV-UENF).
- h) Microscópio Confocal Olympus LEXT – 3D Measuring L. Microscope 4000 (LAMAV-UENF).
- i) Politriz, marca Struers-Panambra, modelo DP-10 (LAMAV-UENF).
- j) Politriz, marca Arotec, modelo Aropol 2V (LAMAV-UENF).
- k) Máquina de corte Mesoton, marca Panambra – Struers (LAMAV-UENF).
- l) Máquina de corte Miniton, marca Struers (LAMAV-UENF).
- m) Embutidora Metalográfica, marca Arotec, modelo PRE 30Mi (LAMAV-UENF).
- n) Microscópio Metalográfico Zeiss – Germany, Neophot 32 (LAMAV-UENF).
- o) Microscópio Óptico Olympus (LAMAV-UENF).
- p) Balança Semi-Analítica, modelo GEHAA – BG440, máximo de 400g e mínimo de 0,025g (LAMAV-UENF).
- q) Prensa Pneumática e Hidráulica de 20T, marca Dan-Press (LAMAV-UENF).

3.3.2 - Materiais

- a) Carbetto de Tungstênio (WC), fabricante: Wolfram mbH.
- b) Liga de Metal Duro Reciclado (WC-Co), fornecida pela empresa Tungstek do Brasil.

- c) Cobalto, empresa distribuidora: Derivata Comercial LTDA.
- d) Liga de Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co), fornecido pela empresa UMICORE, Bélgica.
- c) Folha de grafite com 0,25mm de espessura.
- d) Matriz e pistões de grafite densificado.
- f) Disco de corte diamantado para corte de precisão (102 mm de diâmetro externo, 12,7 mm de diâmetro interno e 0,3 mm de espessura), marca Struers.
- g) Resina baquelite
- h) Lixas d'água com granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 microns.
- i) Panos para polimento, marca Allied.
- j) Pasta diamantada para polimento nas granulometrias de 15, 9, 6, 3, 1 e ¼ de microns.
- k) Diamante em suspensão de 9, 6, 3, 1 e ¼ µm, marca Arotec.
- l) DP-paste de 15 µm, tipo M, marca Arotec.
- m) Lubrificante vermelho para polimento metalográfico com pasta de diamante, marca Arotec.
- n) Termômetro, Paquímetro.
- o) Peneiras para Distribuição Granulométrica, marca GRANUTEST.

3.4 - Descrição das Matérias Primas

Os pós metálicos utilizados na pesquisa foram:

- Cobalto (Co)
- Liga de Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co)
- Carbetto de Tungstênio (WC)
- Liga de Metal Duro Reciclado (WC-Co reciclado).

A Tabela 3.1 apresenta as especificações técnicas dos pós e as características nas quais foram utilizados na pesquisa. Os dados foram fornecidos pelos fabricantes/fornecedores e/ou obtidos em laboratório.

Tabela 3.1 - Descrição das especificações técnicas dos pós.

Materiais	Dados Técnicos	Especificação
Carbeto de Tungstênio Comercial (WC)	<i>Composição Química (Fluorescência de Raios-X)</i>	99,8% WO_3
	<i>Forma</i>	Pó
	<i>Tamanho de Partícula</i>	5,65 μm (fornecido pelo fabricante)
	<i>Densidade Teórica</i>	14,5 g/cm ³
Liga de Metal Duro Reciclado (WC-Co reciclado)	<i>Composição Química (Fluorescência de Raios-X)</i>	78,1% WO_3 ; 7,0% CoO 5,8 Fe_2O_3 , 3,3% TiO_2 , 1,1% Al_2O_3 ; 1,5% Ta_2O_5 , 1,1% Cr_2O_3 , 0,6% GeO_2 , 0,5% NiO , 0,4% Nb_2O_5 , 0,4% CuO
	<i>Forma</i>	Pó
	<i>Tamanho de Partícula</i>	Abaixo de 53 μm
Liga de Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co)	<i>Composição Química (Fluorescência de Raios-X)</i>	83,5% Fe_2O_3 , 12,3% NiO , 3,8% CoO
	<i>Forma</i>	Pó
	<i>Tamanho de Partícula</i>	Abaixo de 53 μm
	<i>Densidade Teórica</i>	-
Cobalto (Co)	<i>Composição Química (Fluorescência de Raios-X)</i>	99,98% Co
	<i>Forma</i>	Pó
	<i>Tamanho de Partícula</i>	Abaixo de 53 μm
	<i>Densidade Teórica</i>	8,9 g/cm ³

A liga de Metal Duro Reciclado não apresenta uma composição controlada devido a sua origem. São provenientes de pastilhas de corte de metal duro para usinagem com ou sem revestimento. Portanto, é composta por vários materiais e com alto valor comercial como o Cobalto, Titânio, Níquel, Tântalo, Nióbio, porém a maior concentração é de tungstênio.

3.5 - Procedimento Experimental

3.5.1 - Técnicas de Caracterização das Matérias Primas

A caracterização das matérias primas foi realizada por técnicas de Análise de Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e Microscópio Eletrônico de Varredura. Determinou-se a composição química, fases e foram medidos os tamanhos de partículas.

3.5.2 - Preparação dos Pós das Matérias Primas

3.5.2.1 - Carbetos de Tungstênio (WC), Cobalto (Co) e Liga de Ferro-Níquel-Cobalto (Fe-Ni-Co)

O pó de WC comercial estava na faixa granulométrica esperada, logo não foi necessário realizar o procedimento de redução de partículas.

Os pós de Co e da Liga de Fe-Ni-Co foram submetidos à determinação de distribuição granulométrica por peneira em aço inox, de mesh 270, garantindo uma granulometria abaixo de 53 μ m.

3.5.2.2 - Carbetos de Tungstênio-Cobalto Reciclado (WC-Co)

O pó de WC-Co reciclado foi fornecido pela empresa Tungstek do Brasil. É o produto da moagem de alta energia de ferramentas de corte de metal duro descartadas, que foram utilizadas pela empresa. Devido à granulometria do pó não estar na faixa esperada para a pesquisa foi necessário submetê-lo a moagem de alta energia, no Moinho Atritor (Figura 3.3).

As condições de moagem foram ajustadas para produzir uma granulometria mais próxima da desejada. Esferas de metal duro foram usadas como meios de moagem para minimizar os efeitos de contaminação do pó. Para uma carga de 0,5Kg de pó foram usadas 1,5Kg de esferas de metal duro, numa rotação máxima de 1.500rpm. Amostras foram retiradas do moinho, em intervalos de 1 em 1 hora para verificar através do Microscópio Confocal a Laser

o andamento da redução do tamanho médio das partículas. Devido ao baixo rendimento, após 3 horas de moagem, os intervalos para retirada das amostras aumentaram para 4 horas. O tempo total de moagem foi de 16 horas. O pó moído foi submetido à determinação de distribuição granulométrica por peneira em aço inox, de mesh 270, garantindo uma granulometria abaixo de $53\mu\text{m}$ para o pó do metal duro reciclado.

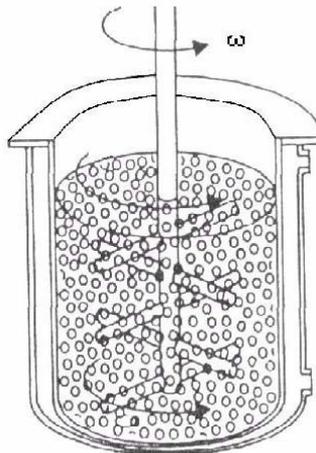


Figura 3.3 - Esquema de um Moinho Atritor (Janot e Guérard, 2005).

3.5.3 - Preparação da Mistura dos Pós para Sinterização

O processo de preparação das misturas dos pós seguiu o mesmo procedimento para os blocos 1 e 2. Misturas com as seguintes composições foram preparadas:

Tabela 3.2 – Mistura dos pós usados na pesquisa.

	Mistura dos Pós
1	WC comercial-10%Co
2	WC comercial-10%Fe-Ni-Co
3	WC-Co Reciclado – 10%Co
4	WC-Co Reciclado – 10%Fe-Ni-Co

Para a preparação das misturas, os pós foram pesados em uma balança semi-analítica e misturados com um pistilo e um almofariz cerâmico, por 40 minutos (Figura 3.4).



Figura 3.4 - Preparação da mistura de WC-10%Co, com almofariz e pistilo cerâmico.

3.5.4 - Sinterização Spark Plasma Sintering (SPS) dos Pós

A sinterização das misturas de cada bloco da pesquisa foi realizada no equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS), Figura 3.5.



Figura 3.5 - Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado - Setor de Materiais de Alta Dureza (LAMAV – UENF).

A Tabela 3.3 abaixo mostra as principais características técnicas do equipamento de sinterização via plasma pulsado (SPS) utilizado.

Tabela 3.3 - Características técnicas do Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS).

Dados Técnicos	Especificação
Tamanho	Pequeno
Carga Máxima (KN)	20 (2.040kgf)
Curso de Sinterização (mm)	50
Corrente de saída máxima (A)	1000
Dimensões (mm)	1200 (largura)×800 (profundidade)×1645 (altura)
Peso (Kg)	700
Temperatura Máxima de Sinterização (°C)	2500

A etapa de sinterização das misturas dos pós no equipamento de SPS seguiu a seguinte ordem:

- Revestimento das paredes internas da matriz de grafite com folhas de grafite;
- Colocação da mistura dos pós na matriz de grafite e fechamento superior com folhas de grafite e pistões de grafite;
- Montagem do sistema: matriz-pistões-espaçadores de grafite e termopar duplo J;
- Colocação do sistema montado na câmara do equipamento SPS;
- Programação dos parâmetros e execução da sinterização;
- Resfriamento e retirada da peça sinterizada da matriz.

As paredes internas da matriz foram revestidas com uma folha de grafite (0,25mm de espessura) para facilitar a retirada das amostras no final da sinterização e evitar uma reação do pó com a matriz e os pistões. Os pós misturados foram colocados na matriz de grafite do sistema da SPS e comprimidos manualmente com o pistão. Para fechamento da matriz foram adicionadas folhas de grafite entre a superfície superior e inferior de contato da mistura compactada e os pistões. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram as dimensões da matriz de grafite e do pistão, e o sistema de montagem da matriz com o pistão e os espaçadores de grafite no interior da câmara da SPS.

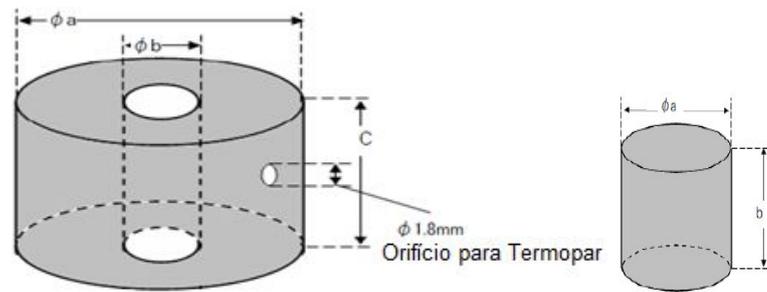


Figura 3.6 - Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi a=30,0\text{mm}$; $b=15,0\text{mm}$; $C=30,0\text{mm}$. Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi a=15,0\text{mm}$; $b=20,0\text{mm}$ (Adaptado de Junior, 2014).

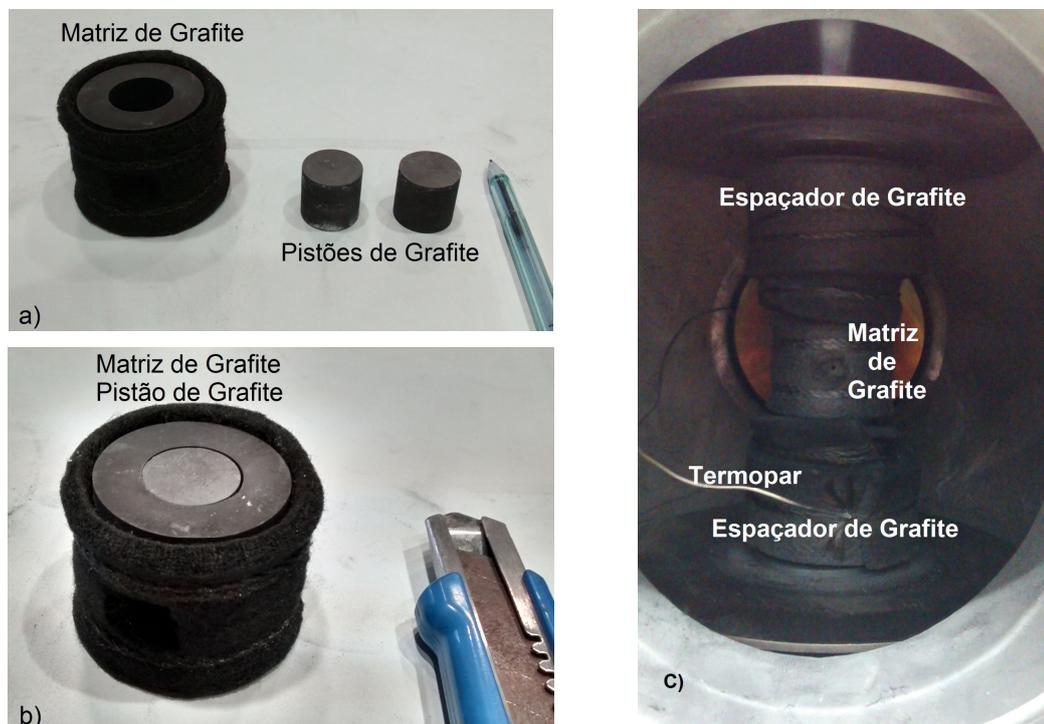


Figura 3.7 – a) Matriz aberta e pistões de grafite e b) Sistema fechado da Matriz e pistões de grafite; c) Montagem do sistema de sinterização no interior da câmara da SPS: espaçadores de grafite, matriz de grafite e termopar.

O sistema montado foi posicionado no interior da câmara à vácuo da SPS (Figura 3.7 (c)). A sinterização foi realizada através de aquecimento do sistema da mistura dos pós compactados na matriz de grafite, até atingir a temperatura de sinterização programada para cada amostra (800°C , 1000°C e 1200°C). O controle da temperatura foi feito por um termopar duplo J, colocado na matriz. As taxas de aquecimento variaram de baixa a alta, conforme o planejamento

experimental e a corrente máxima permitida pelo equipamento. Acima de 100^oC/min foi considerada uma alta taxa de aquecimento. As amostras foram submetidas a uma pressão de 80MPa (14,1 KN) durante a sinterização, com patamar isotérmico de 5 minutos ao atingir a máxima temperatura estabelecida para cada amostra. A densificação da mistura dos pós no interior da matriz foi realizada com a ação simultânea de compressão com o auxílio de pistões de grafite e de aquecimento promovido por pulso de corrente através da matriz. O resfriamento do sistema foi realizado de forma livre, aliviando a pressão uniaxial, encerrando a alimentação da corrente elétrica. Os compactos sinterizados foram separados dos pistões utilizando-se uma prensa de 20 toneladas.

Todas as amostras produzidas seguiram o mesmo procedimento, variando somente os parâmetros de processo, como a taxa de aquecimento e a temperatura. Os parâmetros do processo de sinterização para cada bloco são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros do processo de sinterização SPS.

	Liga	Ligante	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (MPa)	Patamar Isotérmico (min)
Bloco1	WC	10%Fe-Ni-Co	1.200	167	80	5
			1.200	83		
			Rampa: 800-1000-1200	160-100-100		
		10%-Co Puro	1.200	167		
			1.200	83		
			Rampa 800-1000-1200	160-100-100		
Bloco 2	WC	10%Fe-Ni-Co	800	160		
			1000	142		
			1200	150		
		10%-Co Puro	800	160		
			1000	163		
			1200	167		
	WC-Co Reciclado	10%Fe-Ni-Co	800	160		
			1000	163		
			1200	167		
		10%-Co Puro	800	160		
			1000	163		
			1200	167		

Foram sinterizadas 2 amostras para cada grupo de ligantes, totalizando 12 amostras para o Bloco 1 e 24 amostras para o Bloco 2. O tempo médio para cada sinterização foi de 15 minutos. Considerando o tempo desde o preparo da mistura dos pós até o resfriamento e a retirada da amostra da SPS foi de 1,5h. A Tabela 3.5 descreve todas as amostras sinterizadas para cada bloco, ligas e ligantes usados e as temperaturas usadas na sinterização.

Tabela 3.5 – Descrição das amostras sinterizadas.

	Liga	Ligante	Temperatura (°C)	Amostras Sinterizadas
Bloco1	WC	10%Fe-Ni-Co (Ligante 1)	1.200	A1 A2
			1.200	A3 A4
			Rampa: 800-1000-1200	A5 A6
		10%-Co (Ligante 2)	1.200	A7 A8
			1.200	A9 A10
			Rampa: 800-1000-1200	A11 A12
Bloco 2	WC (Liga 1)	10%Fe-Ni-Co (Ligante 1)	800	A13 A14
			1000	A15 A16
			1200	A17 A18
		10%-Co (Ligante 2)	800	A19 A20
			1000	A21 A22
			1200	A23 A24
	WC Reciclado (Liga 2)	10%Fe-Ni-Co (Ligante 1)	800	A25 A26
			1000	A27 A28
			1200	A29 A30
		10%-Co (Ligante 2)	800	A31 A32
			1000	A33 A34
			1200	A35 A36

Após a sinterização, as camadas de grafite oriundas das folhas de grafite colocadas antes da sinterização, foram retiradas dos compactos sinterizados por lixamento para evitar interferência na caracterização das amostras. As dimensões dos compactos foram medidas com um paquímetro (Figura 3.8).

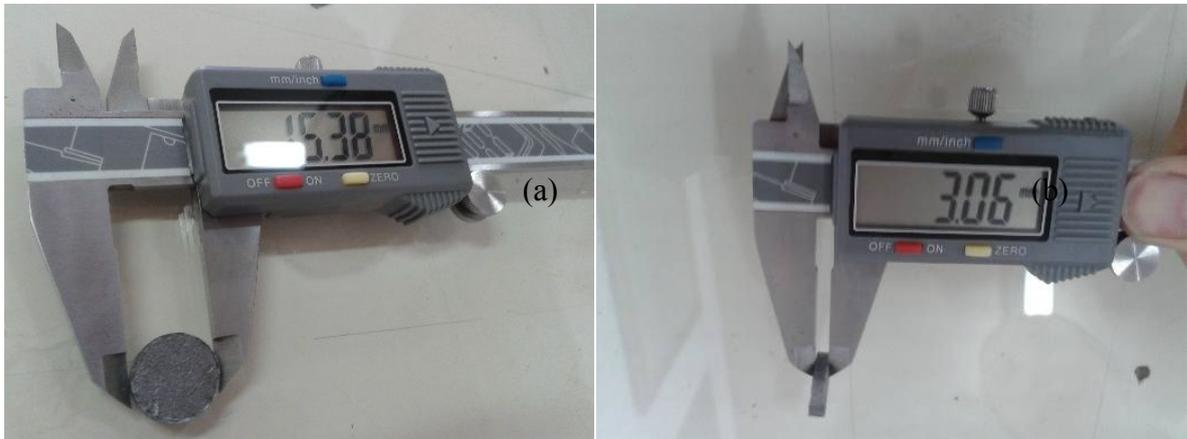


Figura 3.8 - Medição do diâmetro (a) e espessura (b) de um compacto sinterizado.

3.5.5 - Caracterização dos Pós e Compactos Sinterizados

3.5.5.1 - Densidade Relativa e Densidade Aparente

A densidade relativa é razão entre a densidade aparente (massa/volume do compacto) e a densidade teórica do compacto sinterizado. Corresponde a densidade real da amostra produzida.

A densidade aparente dos compactos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes, considerando um corpo denso. Essa técnica permite estimar o volume de poros fechados nas estruturas sinterizadas, apresentando como resultado a densificação das estruturas.

Para a medição e o cálculo da densidade aparente das amostras, o fluido utilizado foi à água. Para desgaseificação, a água utilizada foi destilada e fervida. Como a densidade da água varia em função da temperatura, o valor da densidade considerada nos cálculos corresponde à temperatura medida no ensaio, de 24⁰ C (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Densidade da água em função da Temperatura (Mazali, 2009).

°C	Décimos de grau									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	0,9998
10	0,9997	0,9996	0,9995	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9988	0,9986	0,9984
20	0,9982	0,9980	0,9978	0,9976	0,9973	0,9971	0,9968	0,9965	0,9963	0,9960
30	0,9957	0,9954	0,9951	0,9947	0,9944	0,9941	0,9937	0,9934	0,9930	0,9926
40	0,9922	0,9919	0,9915	0,9911	0,9907	0,9902	0,9898	0,9894	0,9890	0,9885
50	0,9881	0,9876	0,9872	0,9867	0,9862	0,9857	0,9852	0,9848	0,9842	0,9838
60	0,9832	0,9827	0,9822	0,9817	0,9811	0,9806	0,9800	0,9765	0,9789	0,9784
70	0,9778	0,9772	0,9767	0,9761	0,9755	0,9749	0,9743	0,9737	0,9731	0,9724
80	0,9718	0,9712	0,9706	0,9699	0,9693	0,9686	0,9680	0,9673	0,9667	0,9660
90	0,9653	0,9647	0,9640	0,9633	0,9626	0,9619	0,9612	0,9605	0,9598	0,9591

As etapas do procedimento utilizado para medir a densidade por este método foram as seguintes:

- O compacto sinterizado foi pesado na balança analítica;
- Montagem de um aparato na balança analítica para determinação da massa aparente;
- O compacto foi colocado em um “porta-amostra” e mergulhado em água.
- Foi medida a massa aparente do compacto suspenso sob a água.
- Determinação da temperatura da água;
- O cálculo da densidade ($T=24^{\circ}\text{C}$) foi feito pela expressão abaixo:

$$d_c = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) \cdot d_{H_2O} \quad (1)$$

Onde: d_c = densidade aparente do compacto

m_c = massa do compacto

m_{ap} = massa aparente

d_{H_2O} = densidade da água

A densidade relativa dos compactos sinterizados foi calculada pela expressão:

$$d\% = \frac{d_c}{d_t} \quad (2)$$

Onde: $d\%$ = densidade relativa, dada em porcentagem

d_c = densidade aparente do compacto

d_t = densidade teórica

3.5.5.2 - Difração de Raios X (DRX)

O objetivo da Análise de Difração de Raios X foi comprovar a composição química das matérias-primas utilizadas e as fases cristalinas presentes nos compactos sinterizados. A Figura 3.9 mostra o difratômetro de raios X (LENEP) utilizado para verificar a composição dos pós. Para a realização da análise as amostras dos pós foram peneiradas para manter a uniformidade



Figura 3.9 - Difratômetro de Raios X, marca Bruker, modelo D2 Phaser (LENEP).

As análises dos compactos sinterizados foram realizadas no difratômetro de raios X do LAMAV (UENF). As amostras sinterizadas foram cortadas diametralmente com disco diamantado ao longo da sua seção transversal. Todos os difratogramas foram obtidos para uma faixa de ângulo (2θ) entre 10° e 90° (passo de $1,2^\circ$ por minuto). Através das fichas do Comitê de Junta de Padrões de Difração de Pós da ASTM (JCPDS - *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards*), os difratogramas foram analisados e identificados os elementos e fases presentes em cada amostra através da intensidade dos picos.

3.5.5.3 - Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X é uma técnica que permite identificar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes em cada amostra de pó. Baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra, quando devidamente excitada. A Figura 3.10 mostra o equipamento de Fluorescência de Raios X utilizado na pesquisa.



Figura 3.10 - Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, marca Bruker, modelo S2 Ranger (LENEP).

Para a realização das medidas as amostras dos pós foram peneiradas para manter o pó uniforme e colocadas no suporte, conforme mostra a Figura 3.11.



Figura 3.11 - Suporte do equipamento ED-XRF preenchido com o pó de WC Reciclado.

3.5.5.4 - Preparação Metalográfica

A metalografia, combinada com microscopia óptica, eletrônica e EDX, é uma técnica de caracterização importante para a pesquisa, pois permite revelar o aspecto da estrutura e como este evolui durante a sinterização. A preparação de ligas de metal duro segue um roteiro específico. As estruturas sem ataque químico podem ser vistas em microscópio óptico para visualização de porosidade e inclusões. Servem também para visualização em microscópio eletrônico para ampliação de detalhes e em modo *back scattered electrons*, para visualização das fases WC e Co por contraste de densidades. Uma vez atacadas as estruturas de metal duro com reagente químico, é possível diferenciar WC e Co em microscópio óptico. Tamanho de grãos do WC, distribuição das fases e evolução da porosidade são pontos a serem observados nas estruturas. O EDS pode ser usado para investigar a composição de inclusões eventualmente encontradas na estrutura sinterizada.

A preparação metalográfica dos compactos sinterizados foi realizada para obter superfícies planas com um bom acabamento, que possibilitassem a análise estrutural e a determinação de propriedades específicas para a pesquisa.

As etapas do procedimento metalográfico utilizado foram as seguintes:

- Corte transversal das amostras com cortadora metalográfica utilizando disco diamantado (Figura 3.12 (a));
- Embutimento a quente com baquelite para facilitar o manuseio na preparação da superfície (Figura 3.12 (b));
- Lixamento sucessivo das amostras, onde foi utilizada a seqüência de lixas d'água de granulometria cada vez menor: 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 grãos. A função do lixamento é remover o histórico de corte, eliminando riscos e marcas mais profundas da superfície. Para cada lixa, o tempo médio de lixamento foi de 20-30min.
- Polimento com pasta diamante nas granulometrias de 15 μ , 9 μ , 6 μ , 3 μ , 1 μ e 1/4 μ . O polimento em cada granulometria teve duração aproximada de 20-30 minutos.
- Acompanhamento das estruturas por microscopia óptica durante todas as etapas de lixamento e polimento. As micrografias das amostras foram

feitas no Microscópio Neophot 32 (Figura 3.12 (d)) em campo claro com aumentos de 25, 80, 200, 400 e 500 vezes para visualização dos aspectos das superfícies preparadas.

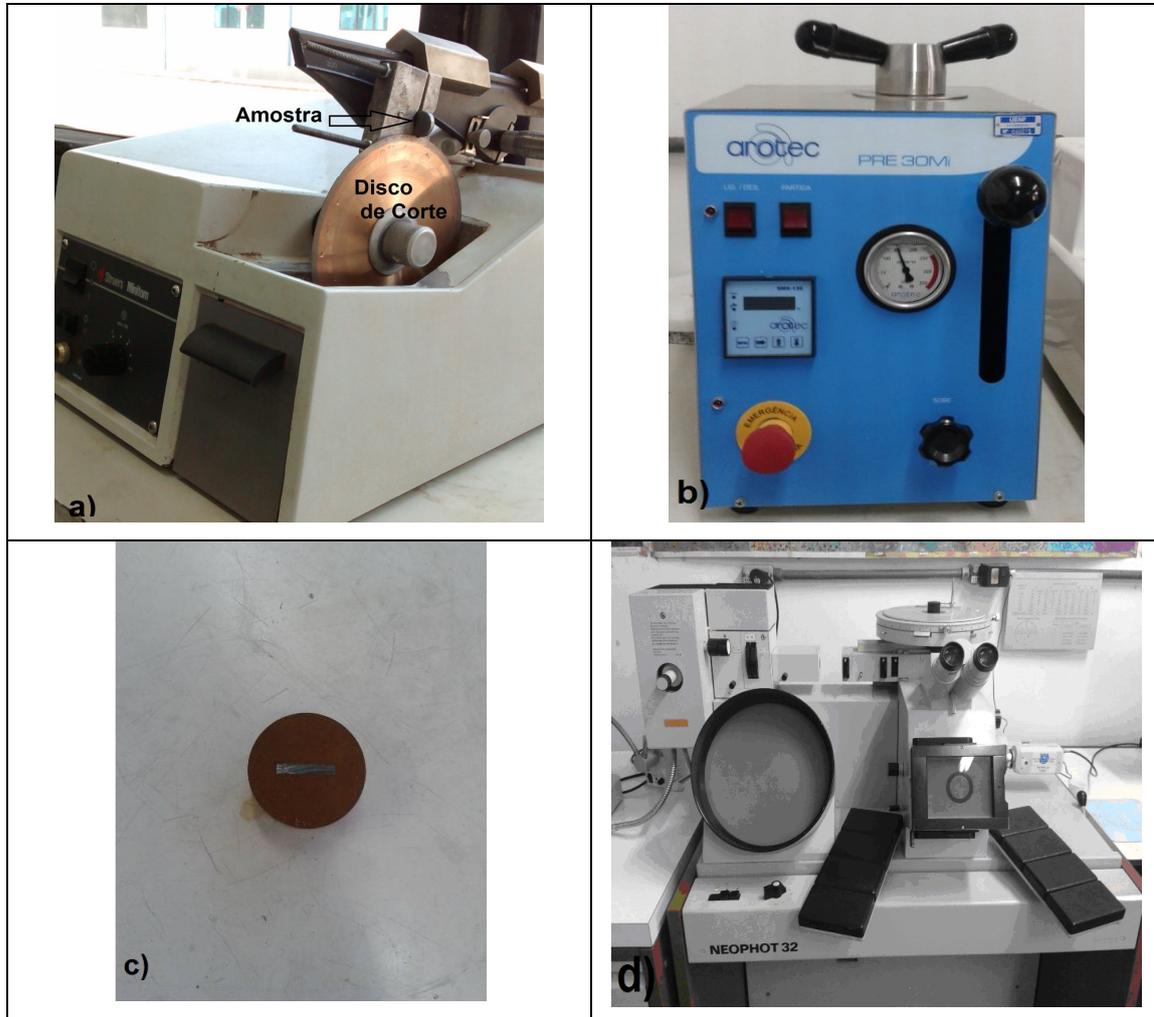


Figura 3.12 - a) Corte de uma amostra de WC-10%Co no Miniton, com disco diamantado de precisão; b) Embutimento da amostra; c) Amostra embutida; d) Microscópio Neophot.

3.5.5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica amplamente empregada na investigação microestrutural dos materiais sinterizados. Fornece uma imagem topográfica com grandes aumentos da superfície examinada sendo geradas a partir de elétrons secundários e retroespalhados. A análise da estrutura dos pós e a microestrutura das amostras sinterizadas foi realizada no

microscópio eletrônico Shimadzu, disponível no LAMAV/CCT/UENF (Figura 3.13).



Figura 3.13 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/LAMAV/UENF).

Para as amostras sinterizadas, o objetivo desta análise consistiu no acompanhamento das mudanças morfológicas em diferentes temperaturas de sinterização (800°C , 1000°C e 1200°C). Permitiu avaliar a morfologia das partículas presente nas amostras e a homogeneidade da sinterização. A análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) é uma análise química que se associa ao MEV permitindo identificar a composição da amostra em pontos específicos. Foi utilizada para identificar os elementos presentes e a distribuição do cobalto e a do tungstênio nas partículas do pó resultantes da sinterização nas diferentes variações dos parâmetros da pesquisa. O EDS também foi usado para investigar a composição de inclusões eventualmente encontradas na estrutura sinterizada.

As etapas do procedimento de análise no MEV foram as seguintes:

- Colocação de fita de carbono de dupla face nas amostras embutidas e polidas;
- Posicionamento das amostras no suporte do equipamento (porta-amostras);
- Realização da análise;

3.5.5.6 - Dureza

O ensaio de dureza é uma técnica muito difundida para a caracterização individual de componentes estruturais de ligas, camadas superficiais e pequenas amostras. A dureza está diretamente relacionada ao desempenho do material, sendo uma propriedade importante das ligas de metal duro. Os resultados irão possibilitar a comparação de uma estrutura sinterizada com outras de mesma composição e/ou granulometria sinterizada.

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° sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers (HV) é representado pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada na amostra ensaiada:

$$HV = \frac{F}{A} \times 1,854 \quad (3)$$

A carga utilizada para o ensaio foi de 2Kg, mas pode ser de qualquer valor dentro dos especificados pela norma ASTM 092. Para um mesmo material as impressões são proporcionais à carga. Dessa forma, o valor de dureza será o mesmo, independentemente da carga utilizada. Durante o ensaio é necessário que se obtenha uma impressão regular, sem deformação e de fácil medição das diagonais pelo microscópio.

Para cada amostra foram realizadas 7 medições de dureza, mantendo a distância mínima de separação entre elas conforme as orientações da norma. As etapas do procedimento de análise da dureza foram as seguintes:

- As amostras foram colocadas na base do microdurômetro e o penetrador de diamante foi posicionado;
- Aplicação lenta de uma carga estática de 2Kg na superfície da amostra, durante 10 segundos;
- Medição das diagonais de marcação da indentação por microscópio óptico;

- Cálculo da dureza na escala Vickers relacionando a carga aplicada com a área de impressão. O equipamento utilizado determinou diretamente os valores de dureza na escala Vickers (HV) e a conversão para GPa foi realizada utilizando a equação de conversão:

$$GPa = HV \cdot 0,009807 \quad (4)$$

Os ensaios foram realizados de acordo a norma ASTM 092, que normatiza os procedimentos de dureza. O Microdurômetro que foi utilizado é mostrado na Figura 3.14 abaixo.



Figura 3.14 - Microdurômetro, marca Shimadzu, modelo HMV-2TE (LAMAV/UENF).

3.5.5.7 - Microscopia Confocal a Laser

O sistema óptico usado nesse tipo de Microscópio é o mesmo aplicado nos Microscópios de Fluorescência. A diferença é que o Microscópio Confocal a Laser (Figura 3.15) focaliza somente um ponto em determinada profundidade. Envolve escaneamento seriado das amostras, linha por linha criando seções ópticas abaixo de 250 nm de espessura em amostras densas e espessas. As

seções produzidas podem ser empilhadas para fornecer reconstrução digital em duas ou três dimensões. As estruturas fora de foco são eliminadas, deixando a imagem com melhor definição e profundidade de campo em relação à microscopia óptica convencional.

Na pesquisa foi usado para o acompanhamento das etapas do processo de preparação metalográfica, observação das microestruturas dos sinterizados produzidos e medição de marcação das indentações dos ensaios de dureza Vickers para comprovar alguns valores de dureza obtidos.

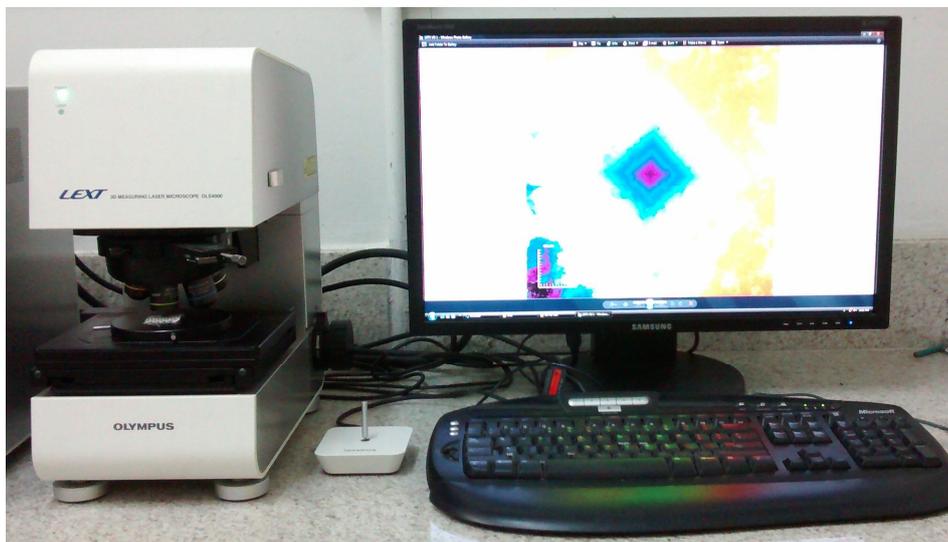


Figura 3.15 – Microscópio Confocal a Laser (LAMAV/CCT/UENF).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das Matérias Primas – DRX e MEV

4.1.1 - Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 4.1 a 4.4 exibem os padrões de DRX dos pós de Co comercial, WC comercial, WC reciclado e da liga Fe-Ni-Co usados neste trabalho.

A DRX do pó de Co possui picos característicos da fase cristalina hexagonal, apenas (Figura 4.1). A DRX do pó de WC comercial possui apenas os picos característicos da fase cristalina WC (Figura 4.2). A DRX do pó de WC reciclado possui picos característicos das fases cristalinas WC e Co hexagonal. Apesar da fluorescência de raios X indicar a presença significativa de Fe e de Ti, nenhuma fase cristalina associada a esses elementos foi identificada na DRX (Figura 4.3). A DRX do pó da liga Fe-Ni-Co (Figura 4.4) possui as fases martensita e austenita. Isto indica que o pó é pré-ligado. Geralmente, metal duro preparado com ligantes a base de Fe-Ni ou Fe-Ni-Co é feito de misturas de pós elementares. Após a sinterização, as fases austenita e martensita podem ser encontradas (Schubert, Fugger, Wittmann, & Useldinger, 2015).

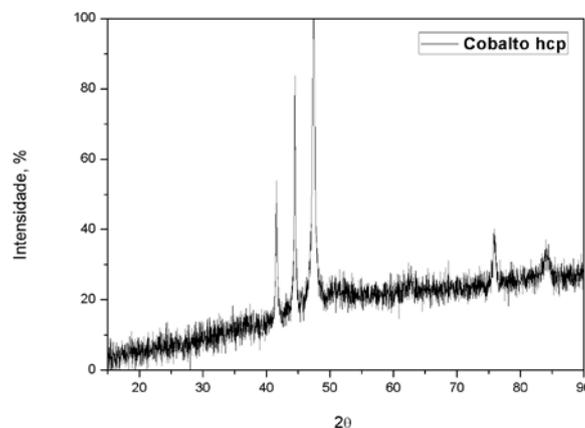


Figura 4.1 - DRX do pó de cobalto comercial (Somente a fase Co-HCP foi identificada).

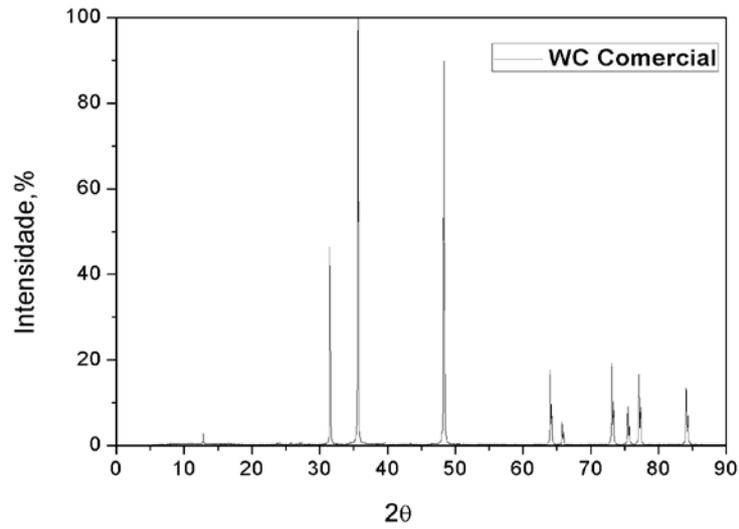


Figura 4.2 - DRX do pó de WC comercial (Somente a fase WC foi identificada).

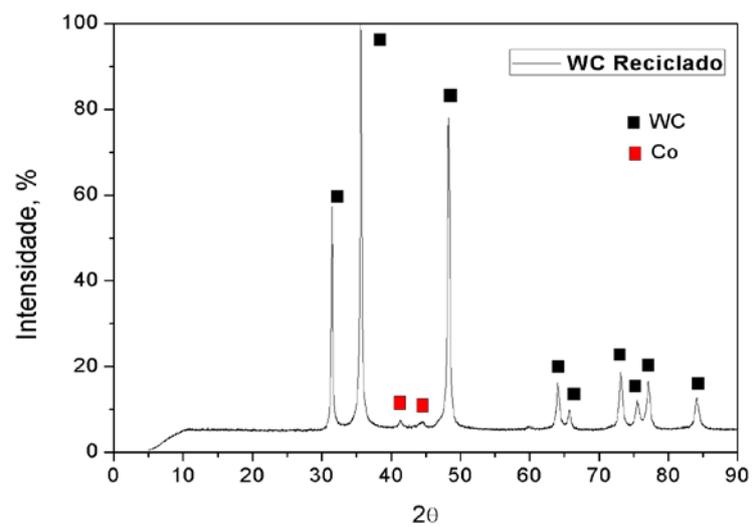


Figura 4.3 - DRX do pó de WC reciclado (Somente as fases WC e Co HCP foram identificadas).

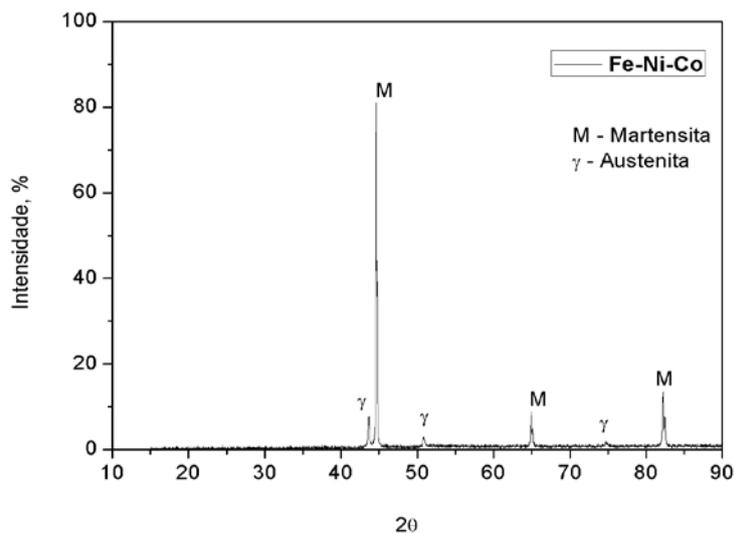


Figura 4.4 - DRX do pó da liga Fe-Ni-Co (As fases austenita e martensita foram identificadas, indicando ser um pó pré-ligado).

4.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.5 a 4.8 exibem micrografias produzidas por elétrons secundários no MEV e no EDS acoplado ao MEV dos pós de WC comercial, Co comercial, WC reciclado e da liga Fe-Ni-Co.

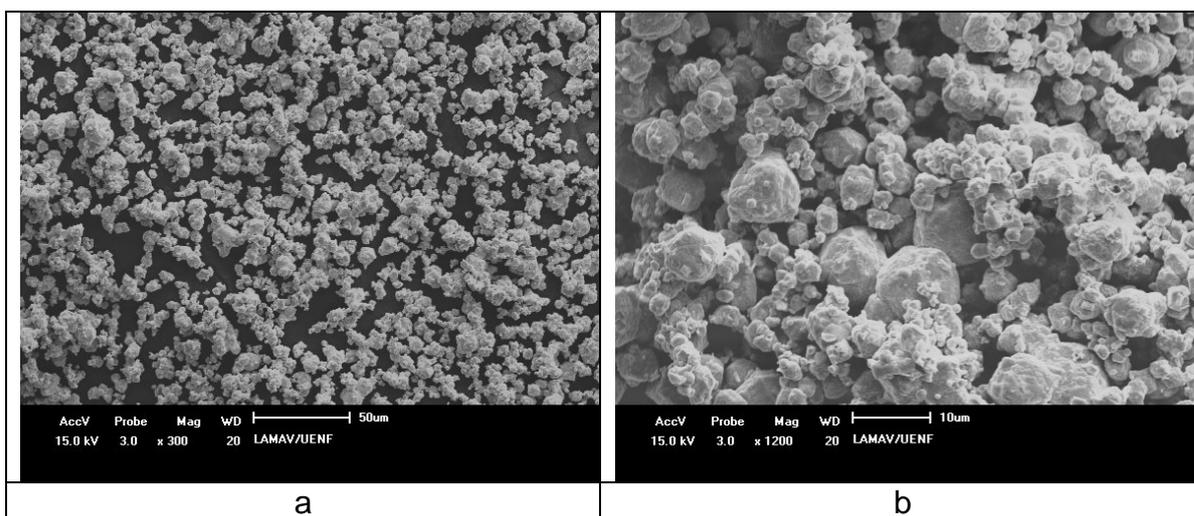


Figura 4.5 – a) e b) Partículas do pó comercial de WC.

O pó de WC comercial é formado por pequenos aglomerados de partículas de WC não maiores do que 10µm de formato equiaxial.

O pó de Co é formado por aglomerados, em sua maioria, entre 10 e 20 μ m de tamanho (Figura 4.6(a)), com partículas primárias com tamanho de cerca de 1 μ m (Figura 4.6(b)). Contudo, aglomerados bem maiores podem ser encontrados.

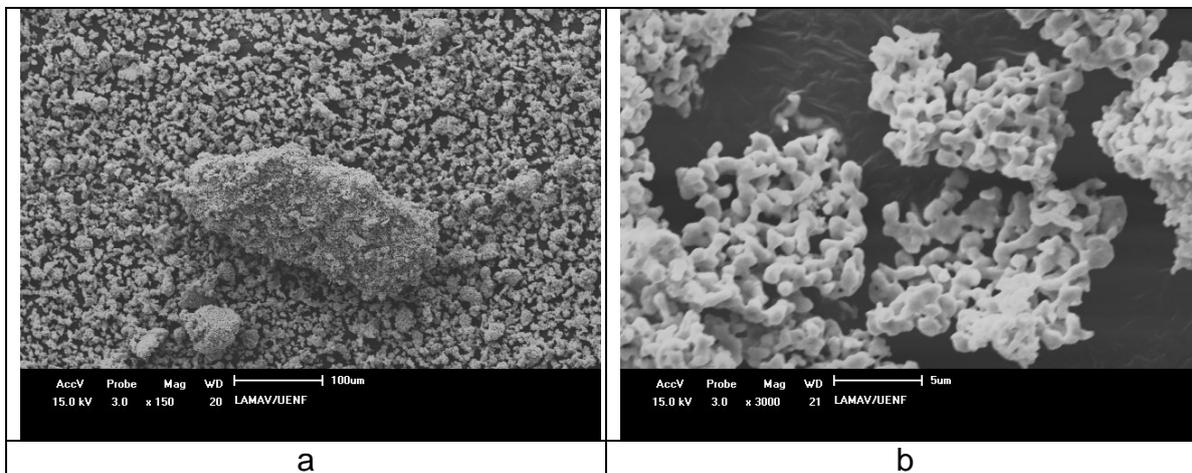


Figura 4.6 - MEV do pó de Co comercial usado. a) Pó formado por aglomerados de partículas. b) Ampliação dos aglomerados, exibindo as partículas primárias.

O pó de WC reciclado após moagem de 16 horas em moinho attritor é uma mistura de partículas muito finas e de partículas grossas. As partículas grossas têm formato típico produzido por moagem mecânica. As partículas finas resultam do desgaste gradativo das partículas grossas produzido pelos meios de moagem. Não são vistas partículas com sinais de deformação plástica, denotando que o metal duro reciclado comporta-se como frágil na moagem. O EDS identificou sinais de W e de Co, confirmando a fluorescência de Raios X.

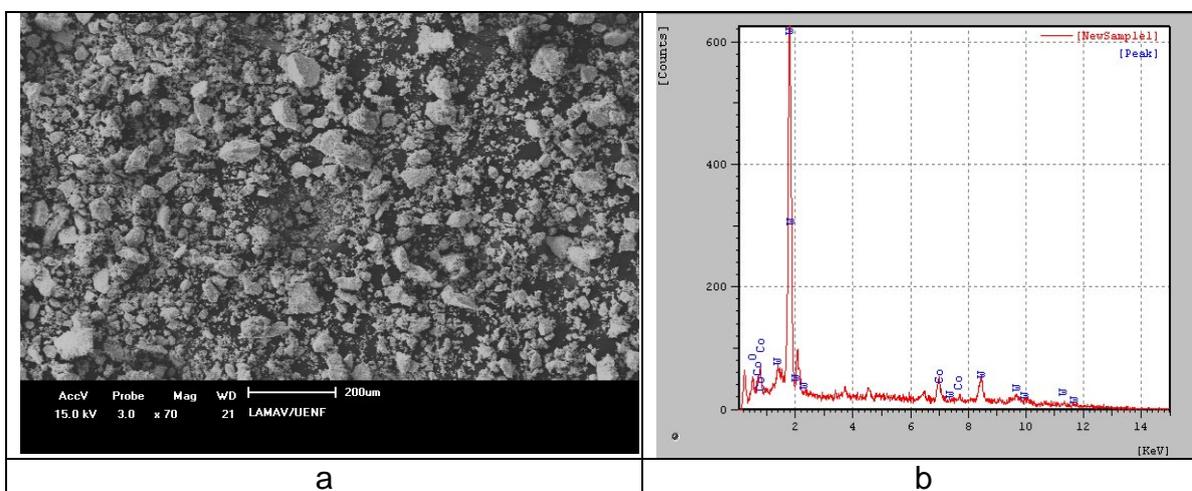


Figura 4.7 - MEV do pó de WC reciclado, exibindo a distribuição de tamanho de partículas (a) e EDS deste pó, com os picos característicos de W e Co (b).

O pó da liga Fe-Ni-Co é constituído de aglomerados cujos maiores podem chegar a 100µm. Porém, a maior parte se situa entre 10 e 20 µm. O pó é pré-ligado (Figura 4.8).

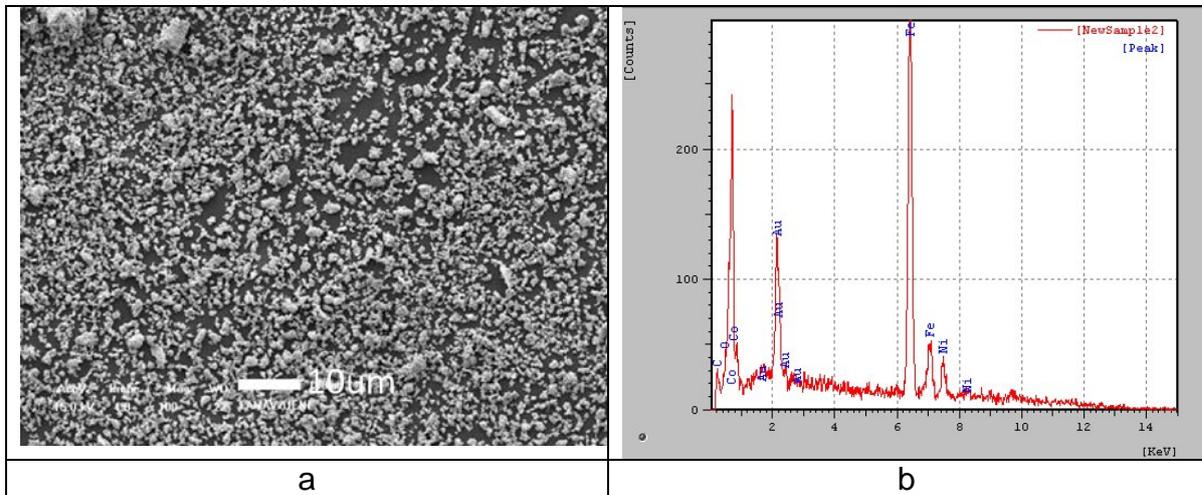


Figura 4.8 - Imagem de partículas do pó da liga Fe-Ni-Co, com aumento de 100x (a) e de seu EDS (b), mostrando os picos dos elementos Fe, Ni e Co presentes.

4.2 - Bloco 1 – O Efeito da Taxa de Aquecimento

4.2.1- Sobre a Densidade

A Tabela 4.1 revela os valores de densidade relativa e aparente das estruturas sinterizadas até 1200°C com diferentes taxas de aquecimento das ligas preparadas com WC comercial e com os ligantes Co e a liga Fe-Ni-Co. As densidades relativas das amostras que contêm Fe-Ni-Co não foram determinadas porque a densidade teórica do ligante era desconhecida. A densidade teórica da liga WC-10%pFe-Co-Ni deve se situar entre a densidade da liga WC-10%pFe (14,23g/cm³) e a da liga WC-10%pCo (14,53g/cm³). Para elas, os valores da densidade aparente são mostrados.

A Figura 4.9 mostra os gráficos de densidade relativa e aparente com os valores mostrados na Tabela 4.1. A densidade da liga com Fe-Ni-Co sinterizada com rampas e patamares apresenta valor superior àqueles apresentados com baixas e altas taxas de aquecimento.

No caso da sinterização com rampas, a temperatura é elevada com alta taxa de aquecimento, até 800°C e permanecia por 5 minutos nessa temperatura. Depois, a amostra era aquecida com alta taxa de aquecimento até 1000°C e

permanecia por mais 5 minutos nessa temperatura. Finalmente, a amostra era mais uma vez aquecida com alta taxa, até 1200°C, permanecendo nesse patamar por mais 5 minutos. Portanto, esta sinterização é mais longa que as demais. Talvez esta seja a causa do maior valor de densidade para a liga com Fe-Ni-Co sinterizada com rampas de aquecimento.

Nas amostras feitas com WC-Co, a densidade apresentou valores próximos e elevados. Isto demonstra que essa liga já apresenta alta densidade mesmo com tempos mais curtos de sinterização.

Tabela 4.1 - Densidades relativa e aparente das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Tipo de Liga	Densidade Relativa (%) e Aparente (g/cm ³)
Alta	WC-10%pCo	99,3
	WC-10%pFe-Ni-Co	13,76
Baixa	WC-10%pCo	99,5
	WC-10%pFe-Ni-Co	13,76
Rampa	WC-10%pCo	99,3
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,47

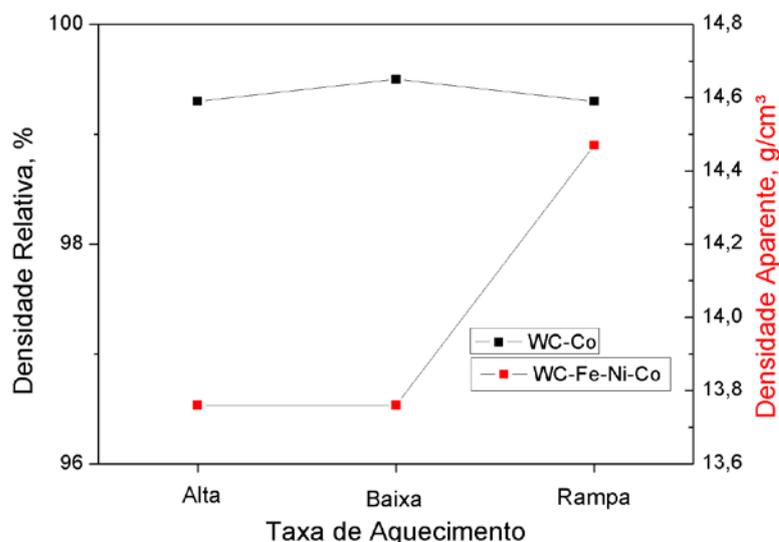


Figura 4.9 - Densidades relativa e aparente das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes taxas de aquecimento.

4.2.2- Sobre a Dureza

A Tabela 4.2 exibe os valores de dureza Vickers (2kg) das amostras preparadas com WC comercial e com os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas até 1200°C com diferentes taxas de aquecimento: alta, baixa e rampas. As dispersões das sete medições de dureza para cada amostra, calculadas pelo desvio padrão, são também exibidas.

Tabela 4.2 - Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento, até 1200°C.

Taxa de aquecimento	Tipo de Liga	Dureza Média (GPa)	Dispersão da Dureza (GPa)
Alta	WC-10%pCo	13,68	2,01
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,79	0,58
Baixa	WC-10%pCo	14,68	1,32
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,63	0,42
Rampa	WC-10%pCo	14,87	1,34
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,74	0,45

A Figura 4.10 exibe os valores de dureza mostradas na Tabela 4.2, e suas respectivas dispersões, em gráfico. Verifica-se que a despeito das diferenças de ligante e de densidade, as durezas das ligas são comparáveis, quando se leva em conta as dispersões encontradas. Isto significa que a dureza da liga produzida com ligante alternativo (Fe-Ni-Co) é tão dura quanto a liga preparada com Co. Como visto no Capítulo 2, de Revisão Bibliográfica, relatos de dureza inferior com ligantes alternativos são comuns.

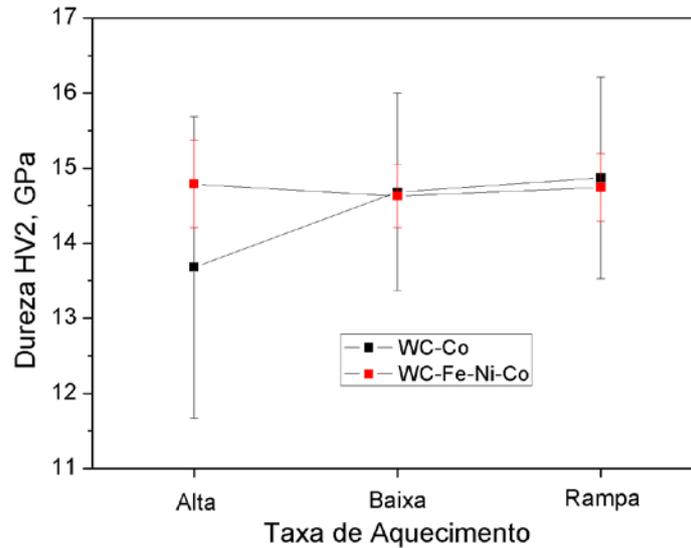


Figura 4.10 - Dureza Vickers (2kg) das ligas WC-10%pCo e WC-10%pFe-Ni-Co sinterizadas em 1200° e aquecidas com diferentes taxas.

4.2.3- Sobre a Estrutura Sinterizada

A observação das estruturas das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em 1200°C, em diferentes taxas de aquecimento não indicou a presença de precipitação de grafite.

A DRX das amostras sinterizadas da liga WC-Co não apontou a presença de carbeto η . Porém, para a liga WC-Fe-Ni-Co, a presença de picos característicos do carbeto η (M_6C) indica a existência dessa fase na estrutura. Vale ressaltar que quando Fe é o ligante, a composição estequiométrica situa-se na região de precipitação do carbeto η (ver seção 2.2.1.2). Quando o ligante é Fe-Ni-Co, quanto maior o teor de Fe, maior a tendência da liga estequiométrica se deslocar para o campo de precipitação do carbeto η (ver seção 2.2.1.3). Portanto, o curto intervalo de tempo característico da SPS não impediu a formação do carbeto η .

Talvez a presença do carbeto η na estrutura das amostras preparadas com o ligante Fe-Ni-Co explique a dureza comparável àquela das amostras preparadas com o ligante Co, uma vez que o carbeto η é uma fase dura, e a literatura costuma relatar que as ligas com Fe-Ni-Co são menos duras do que as ligas com Co.

4.2.3.1- Estruturas WC-Co

As Figuras 4.11 a 4.14 mostram a estrutura da amostra da liga WC comercial-10%pCo, sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. O tipo de mistura usada na preparação de todas as amostras (mistura manual com pistilo) não garante uma boa homogeneização dos constituintes, nem a desintegração dos aglomerados de partículas primárias. No entanto, a imagem 4.11 mostra que as partículas de ligante estão homogeneamente dispersas pela estrutura, isoladas e alongadas conforme direção de compactação e com poucos poros.

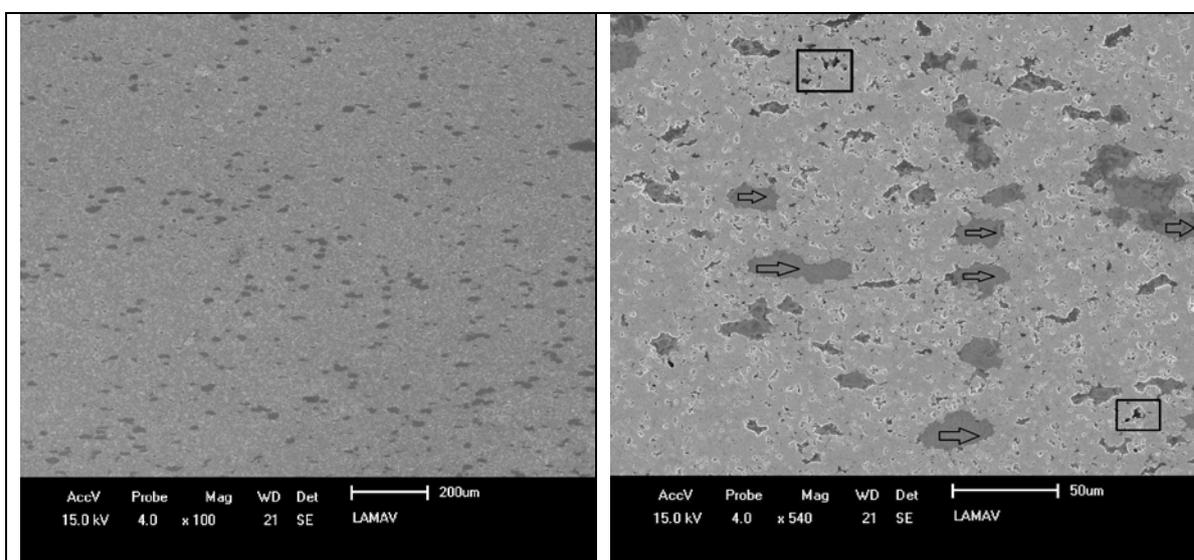


Figura 4.11 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Ligantes com tom cinza mais escuro (pontos).

Figura 4.12 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Detalhe de Poros (retângulo) e partículas alongadas (setas).

As Figuras 4.6 (a, b) mostram que o pó de Co é formado por aglomerados de partículas primárias de Co. Enquanto os aglomerados medem entre 10 e 20µm, as partículas primárias ficam em torno de 1µm. A Figura 4.12 mostra partículas de Co alongadas e com tendência ao alinhamento na direção perpendicular à direção de aplicação da pressão de compactação. Poros também podem ser vistos. A razão de aspecto da maioria das partículas de ligante varia entre 3:1 e 4:1. O comprimento de muitos aglomerados fica em torno de 40µm. Isto significa que a técnica de mistura não produziu a correta dispersão dos aglomerados, muito menos a sua desintegração. Assim, grupos de aglomerados de partículas permaneceram na mistura. Durante a compactação na SPS, esses

aglomerados se deformaram e se alinharam na direção ortogonal à direção de compactação.

Nas regiões próximas às partículas de Co (Figuras 4.11 e 4.12), sinais do ligante podem ser observados, mostrando que o Co se espalhou pela estrutura, mas em regiões mais distantes, esses sinais não são claros. A desintegração parcial dos aglomerados de Co dispersaria partículas de Co de 1 μ m entre as partículas de WC. Ao se espalharem, essas partículas de Co formariam pequenos aglomerados WC-Co, contribuindo para a densificação da estrutura.

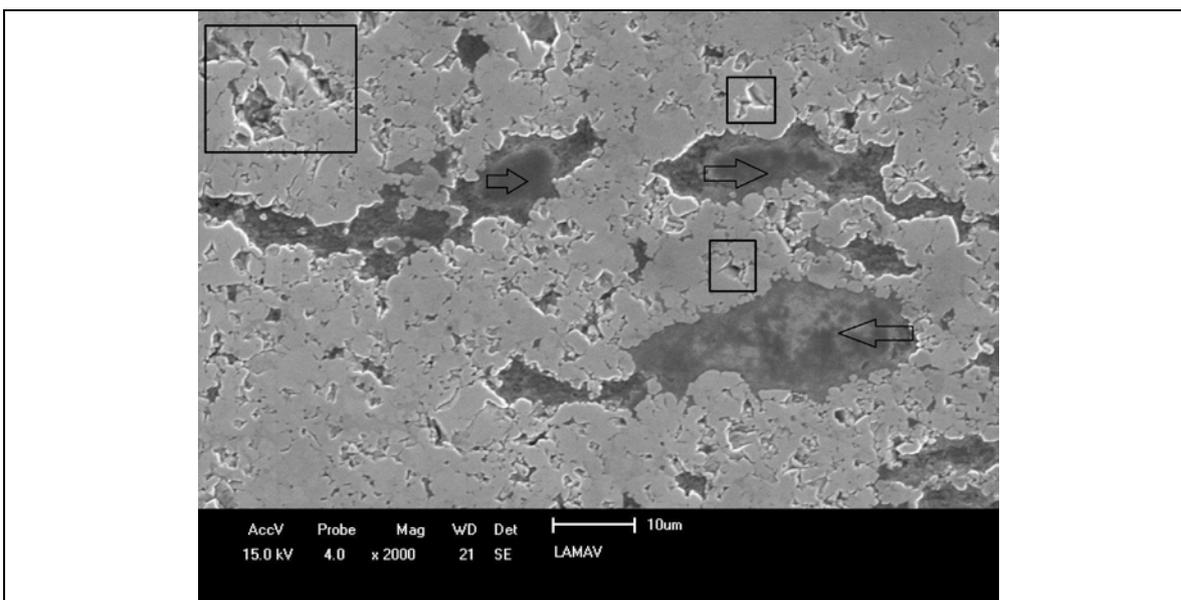


Figura 4.13 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Algumas partículas de ligante alongadas e alinhadas perpendicularmente à direção de compactação podem ser vistas (setas). Poros são vistos nas vizinhanças (retângulos).

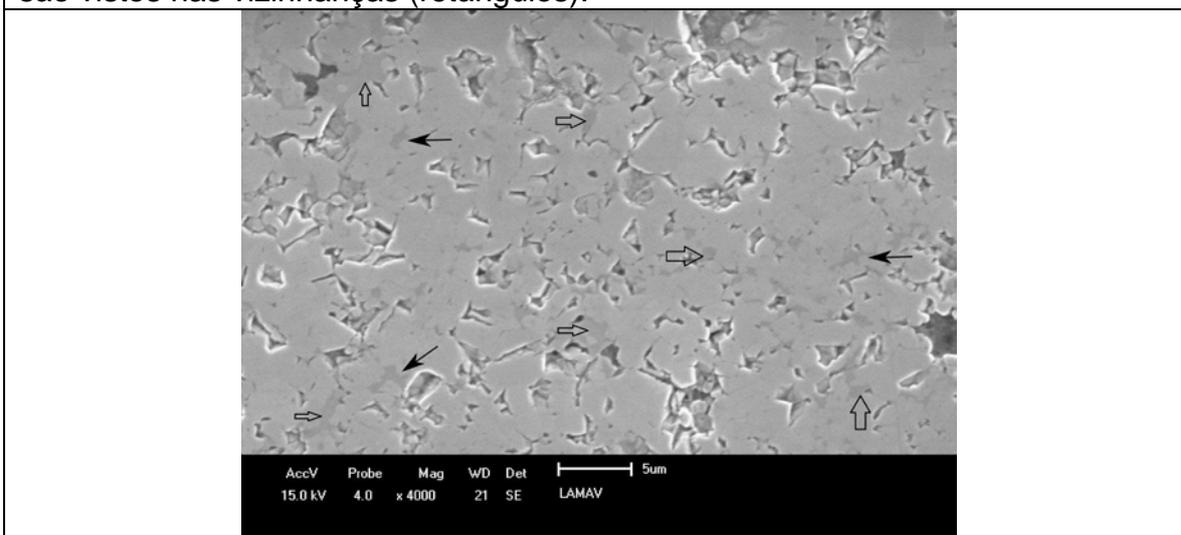


Figura 4.14 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Detalhe de região afastada de partículas de ligante. Poros podem ser vistos entre as partículas. Regiões de tonalidade de cinza pouco mais escura indicam provável presença de ligante entre as partículas de WC (setas).

Pela contagem de partículas de Co na imagem mostrada na Figura 4.11, pode-se aplicar a estereologia para estimar a densidade volumétrica de partículas de Co, usando a expressão (1) (Underwood, 1970).

$$N_V = \frac{N_A}{\bar{H}'}, \quad (1)$$

Em que N_V é a densidade de partículas, dada por número por unidade de volume; N_A é a densidade planar de partícula, dada por número por unidade de área da imagem; e \bar{H}' é a altura projetada média das partículas de Co. Esse valor foi aproximado pelo diâmetro de uma esfera que tivesse o volume de um disco com 40 μm de diâmetro e 10 μm de altura, tamanho comum das partículas de Co presentes na estrutura. A densidade volumétrica de partículas de Co é de 6,8 x 10⁻⁶ partículas/ μm^3 .

Ainda considerando esse formato de partícula de Co, uma distribuição aleatória de partículas de Co e usando a expressão (2), pode-se estimar a distância média entre as partículas de Co mais próximas.

$$\bar{r} = 0,554 N_V^{-\frac{1}{3}} \quad (2)$$

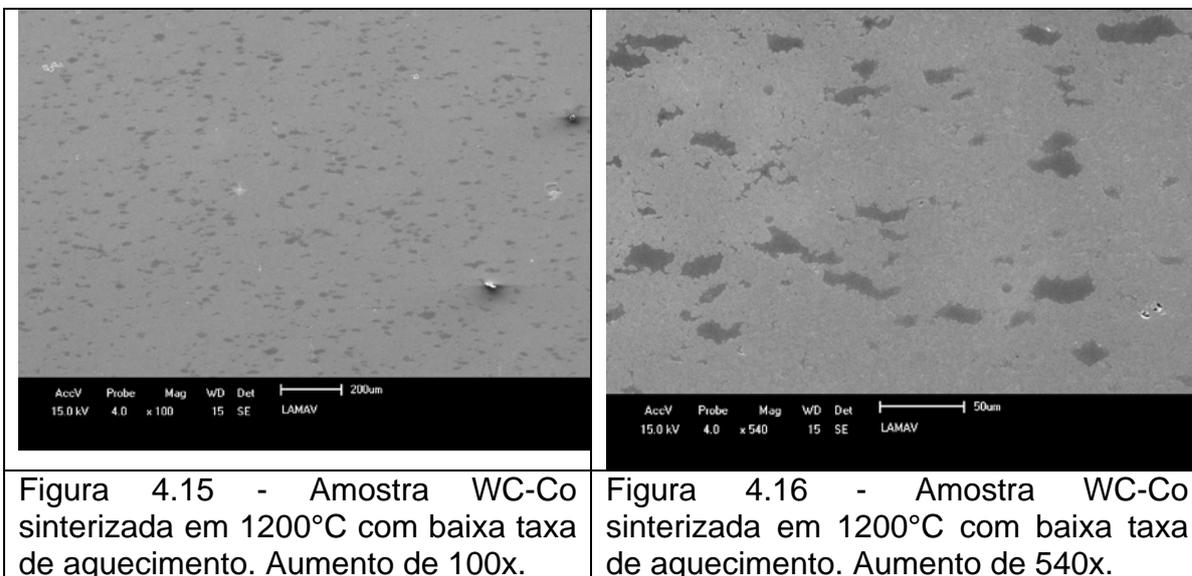
Em que \bar{r} é a distância média entre partículas mais próximas. A distância média é 29,2 μm .

Os poros existentes situam-se entre as partículas de WC. Ver Figura 4.13 para poros próximos aos aglomerados de Co e Figura 4.14 para poros em regiões distantes dos aglomerados de Co. Ao redor desses poros não são vistos sinais de ligantes. Isto significa que os poros resultam da carência de ligante, uma vez que as partículas não sinterizam entre si nessas condições de pressão e de temperatura a ponto de fechar poros, e o encaixe mecânico dessas partículas não é suficiente para fechar o espaço vazio interpartículas.

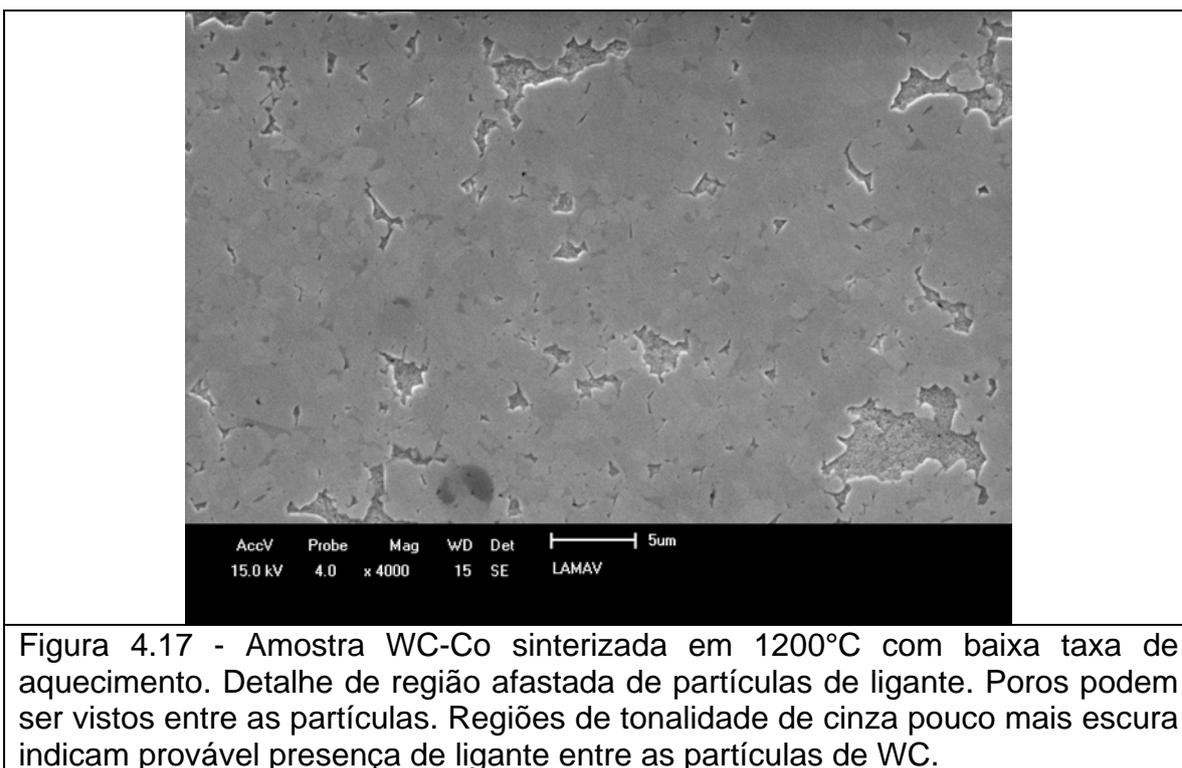
Conclui-se então que a estrutura poderia ser mais densa, caso a técnica de mistura usada produzisse a desintegração dos aglomerados de partículas primárias e sua dispersão entre as partículas de WC.

As imagens da estrutura mostram ainda que a maioria dos grãos de WC têm forma arredondada. Isto significa que o mecanismo de solução-precipitação não esteve ativo durante a sinterização. Esse mecanismo é responsável pela maior parte do crescimento de grãos de WC durante a sinterização. Portanto, a rapidez da sinterização evitou o crescimento de grão do WC.

As Figuras 4.15 a 4.17 exibem a estrutura da amostra WC-10%pCo, sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. A Figura 4.15 mostra uma estrutura com poucos poros e partículas de ligante isoladas e alongadas conforme direção de compactação. A Figura 4.16 mostra partículas de ligante alongadas na direção horizontal. Poros também podem ser vistos.



Qualitativamente, o aspecto da estrutura é o mesmo daquela da amostra sinterizada com alta taxa de aquecimento, com respeito ao formato e distribuição de Co, poros e crescimento de grão de WC.



As Figuras 4.18 a 4.20 mostram a estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Para recordar, nessa forma de aquecimento, a temperatura apresenta isotermas de 5 minutos em 800, 1000 e 1200, intercaladas por rampas de alta taxa de aquecimento. A Figura 4.18 mostra uma estrutura com poucos poros e partículas de ligante isoladas e alongadas conforme direção de compactação. Na Figura 4.19 partículas de ligante alongadas na direção horizontal e poros também podem ser vistos.

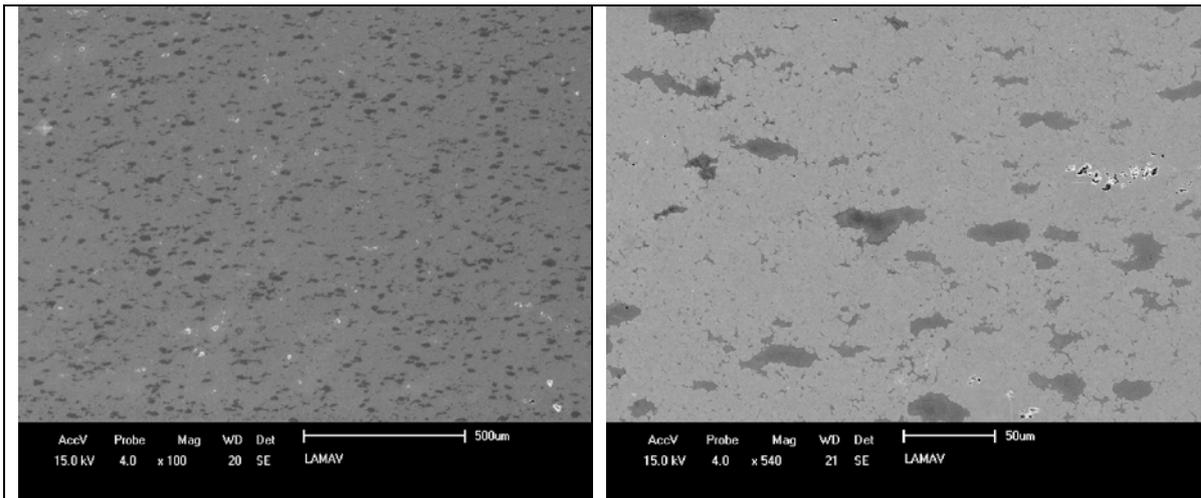


Figura 4.18 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Aumento de 100x.

Figura 4.19 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Aumento de 540x.

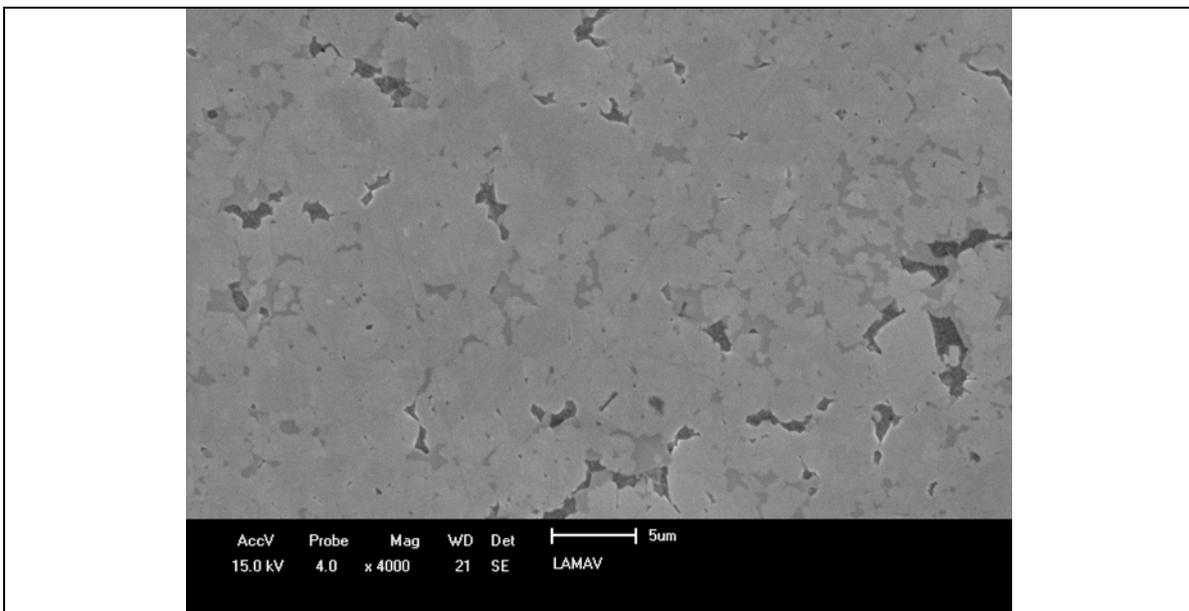


Figura 4.20 - Amostra WC-Co sinterizada em 1200°C com rampas de aquecimento. Detalhe de região afastada de partículas de ligante. Poros podem ser vistos entre as partículas, em tonalidade escura. Regiões de tonalidade de cinza média denotam a presença de Co entre as partículas de WC, em tons mais claros.

Essa estrutura apresenta menor quantidade de poros e melhor distribuição de Co por entre as partículas de WC. Contudo, as partículas de WC ainda não apresentam facetamento. A menor porosidade resulta do maior tempo de sinterização que essa amostra apresentou. No entanto, mesmo esse tempo mais longo não promoveu crescimento de grão do WC.

4.2.3.2 – Estruturas WC-Fe-Ni-Co

As Figuras 4.21 e 4.22 exibem a estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co, sinterizada em 1200°C, com alta taxa de aquecimento. Qualitativamente, a estrutura apresenta as mesmas características daquelas já vistas para a liga com Co como ligante. Ou seja, mesmos aglomerados de ligantes homoganeamente dispersos, alongados e alinhados segundo a direção de compactação, presença de poros entre as partículas de WC, espalhamento do ligante e grãos de WC não facetados. Assim como na liga com o ligante Co, estruturas mais densas poderiam ser obtidas usando técnica de mistura mais eficiente que levasse a uma melhor dispersão do ligante, e com pó mais fino de ligante.

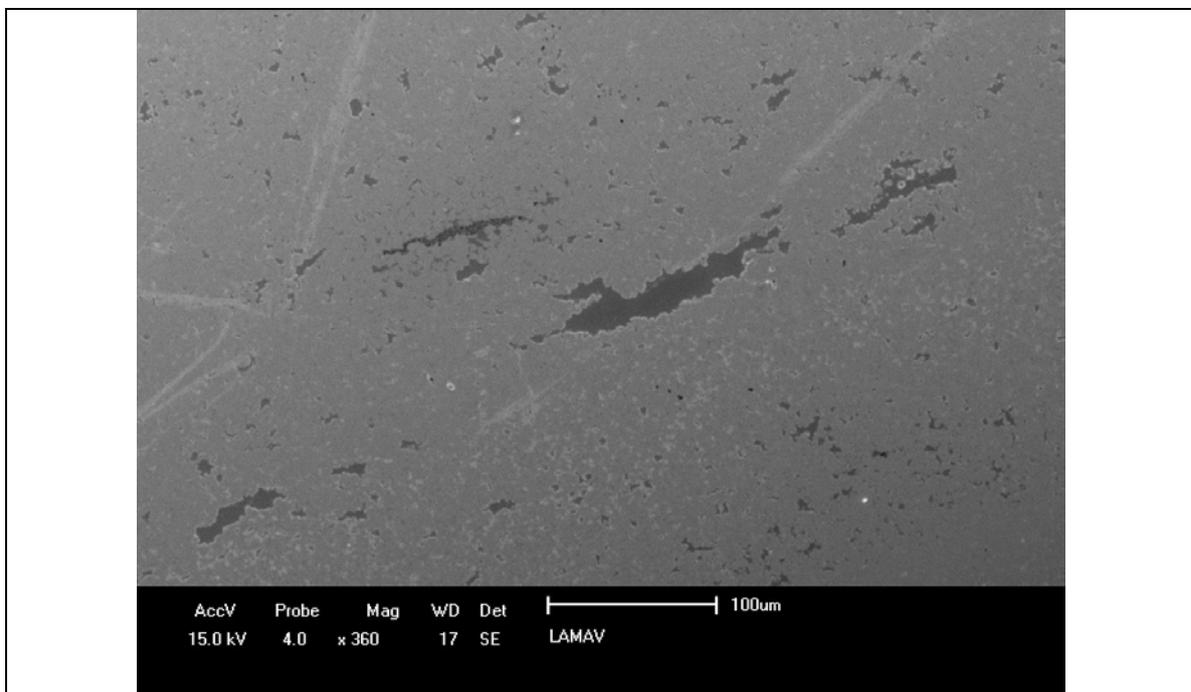


Figura 4.21 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Partículas alongadas e alinhadas de ligante em uma estrutura razoavelmente densa (cinza escuro).

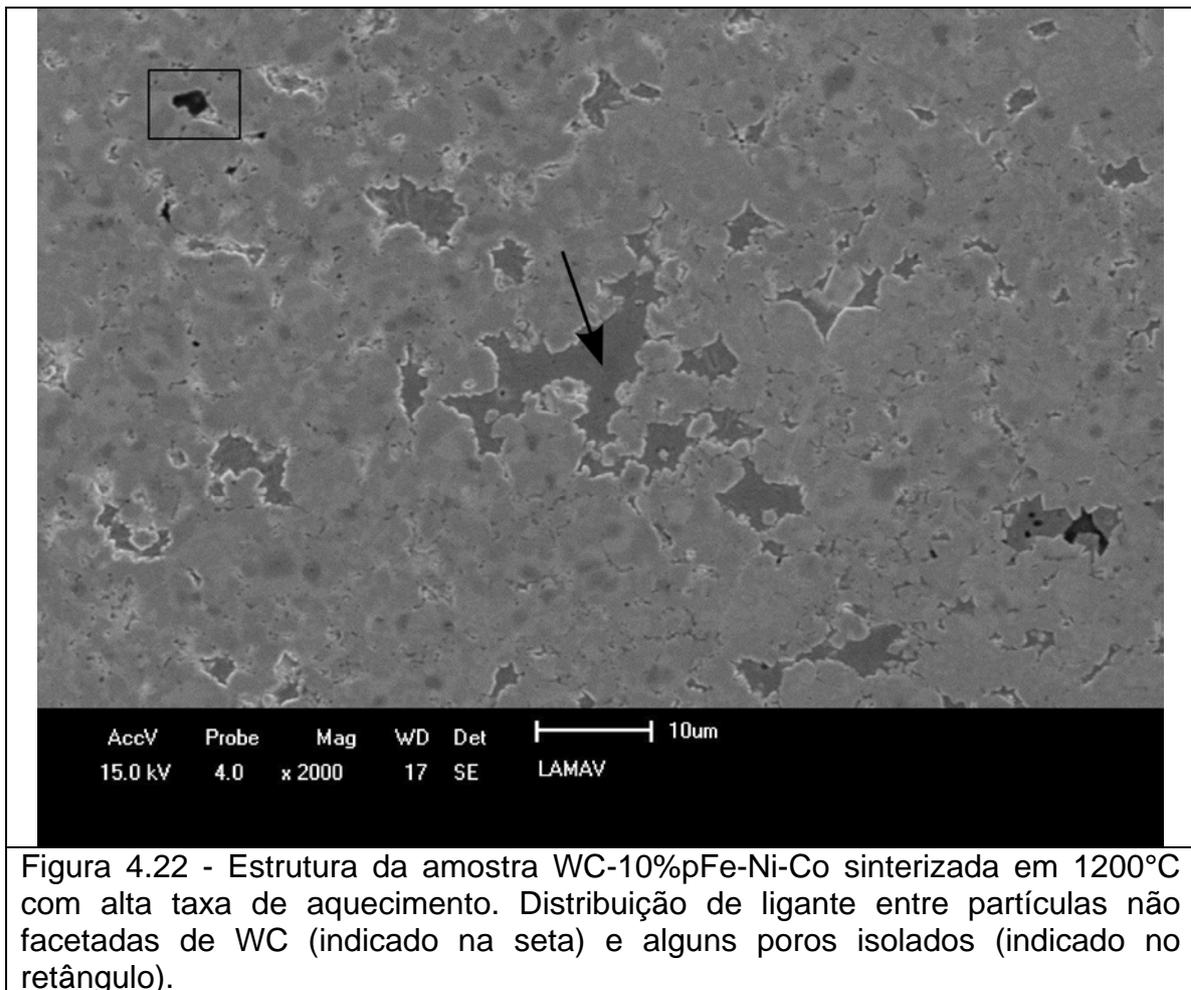


Figura 4.22 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. Distribuição de ligante entre partículas não facetadas de WC (indicado na seta) e alguns poros isolados (indicado no retângulo).

As Figuras 4.23 e 4.24 exibem imagens da estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co, sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Ao contrário das estruturas até agora exibidas, o facetamento das partículas de WC já podem ser notadas, denotando que o mecanismo de solução-precipitação se tornou mais ativo.

Para ocorrer solução-precipitação, o ligante deve estar em contato com as partículas de WC. Portanto, conclui-se que houve distribuição do ligante pela estrutura, mesmo em regiões em que existem poros entre partículas de ligante, pois grãos facetados podem ser vistos também nessas regiões (Figura 4.24).

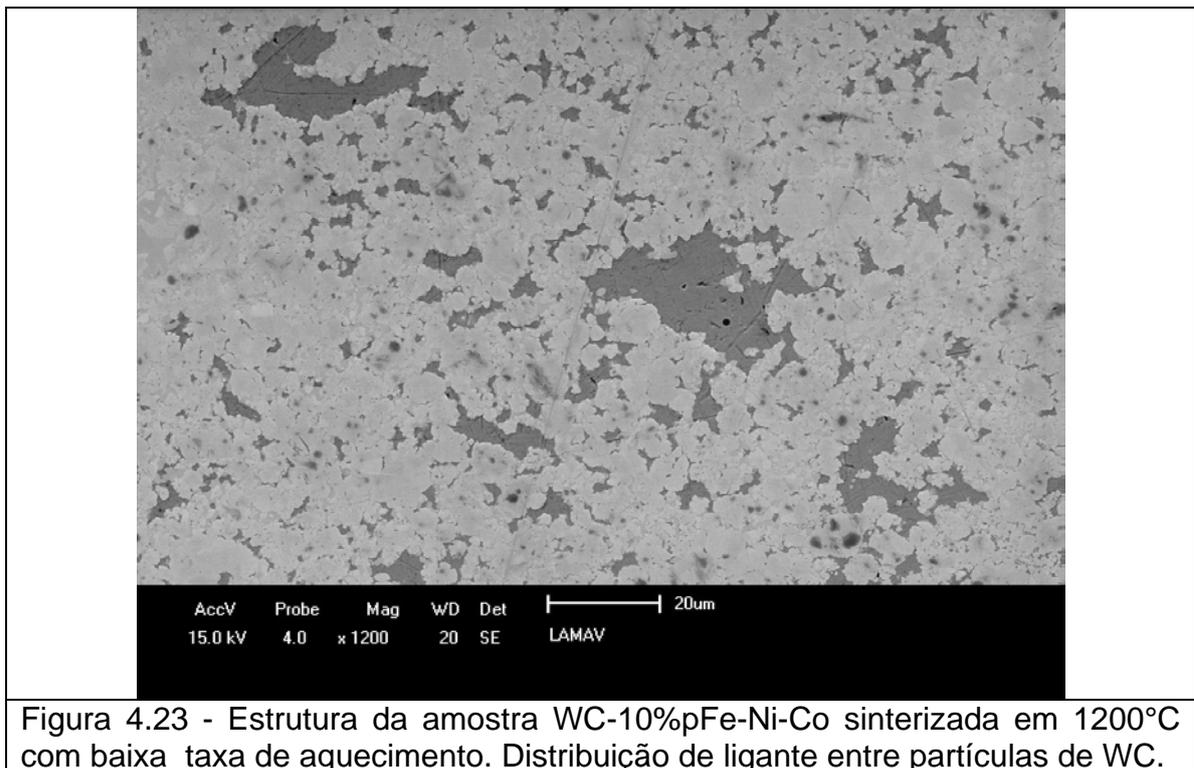


Figura 4.23 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Distribuição de ligante entre partículas de WC.

Diferentemente das outras amostras, essa apresentou camadas inferior e superior mais densas do que o interior. Isso é sinal de gradiente de temperatura na amostra, justamente no contato entre os pistões inferior e superior com a amostra. A Figura 4.25 mostra em detalhe.

No caso especial do ligante Fe-Ni-Co, gradientes de temperatura no patamar de 1200°C, como foi o caso presente, podem significar aparecimento de fase líquida. Como visto nas seções 2.2.1.2 e 2.2.1.3, quando o Fe é o ligante, ou quando o ligante é rico em Fe, a temperatura em que o líquido ocorre é reduzida, e pode se localizar em torno de 1200°C. Pode ser que as camadas extremas da amostra tenham excedido essa temperatura e o líquido resultante pode ter promovido a densificação verificada nesses locais.

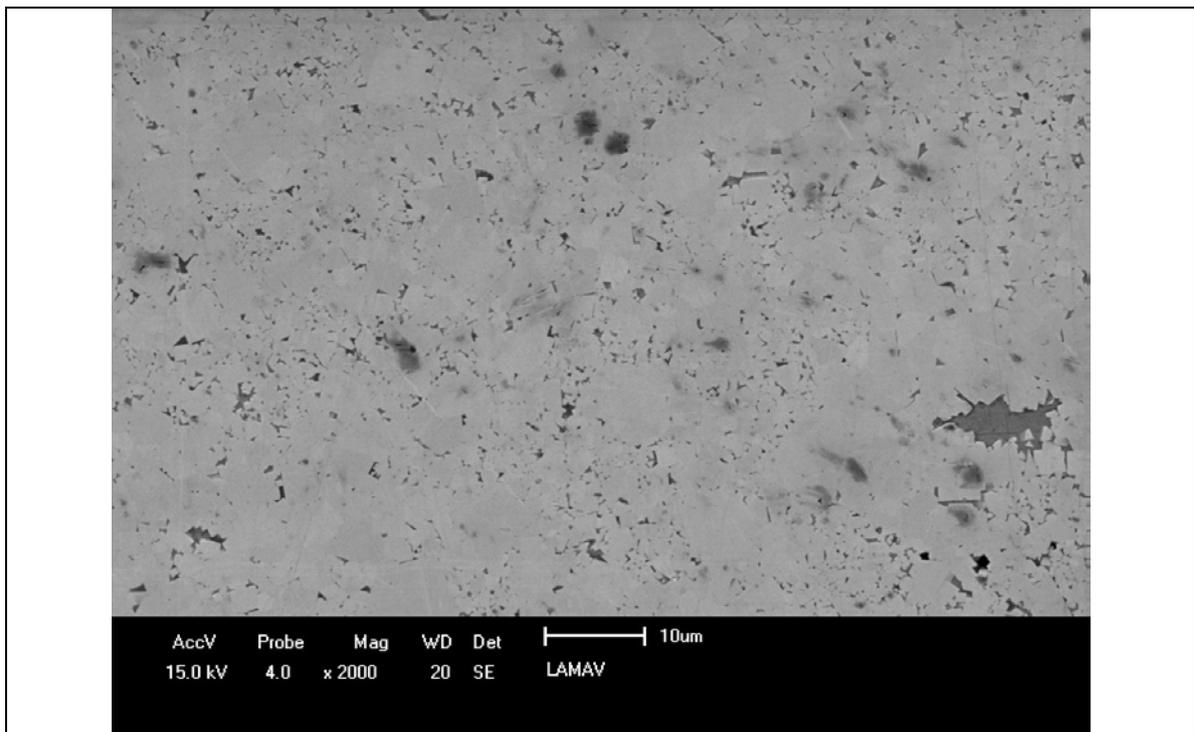


Figura 4.24 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Grãos de WC faceados e poros entre as partículas.

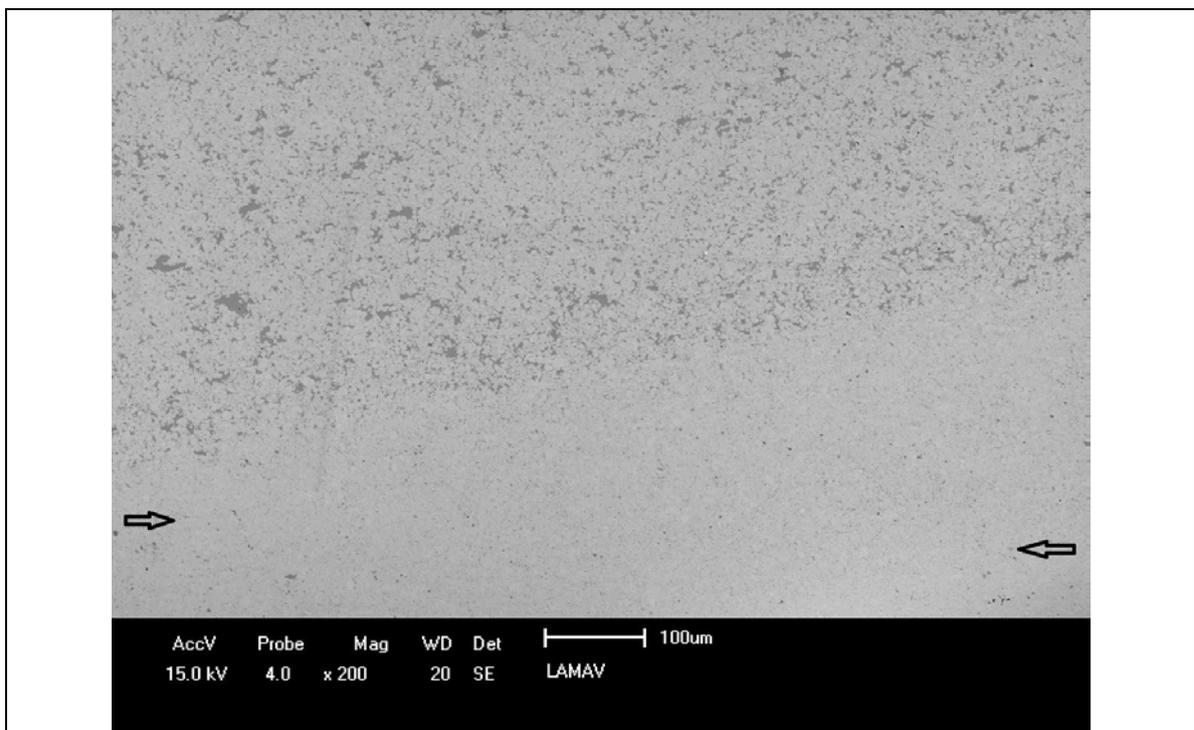


Figura 4.25 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com baixa taxa de aquecimento. Camada de alta densidade na borda inferior da amostra (indicada na seta, corresponde a toda a região cinza claro).

Nota-se ainda que a camada densa não é uniforme. Pode-se ver que seu aspecto muda gradualmente da borda para o interior. Poros ainda podem ser vistos nessa região de densidade mais alta.

A Figura 4.25 mostra ainda a distribuição do ligante na região mais interna da amostra. Existem partículas alongadas e alinhadas, porém as partículas são menores do que aquelas da estrutura com o ligante Co. Isso se justifica porque os aglomerados de Co se aglutinaram, enquanto que as partículas do pó de Fe-Ni-Co se dispersaram na mistura com o WC.

As Figuras 4.26 e 4.27 exibem imagens da estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co, sinterizada em 1200°C, com rampas de aquecimento. Como se pode notar na Figura 4.26, as partículas de Fe-Ni-Co são menores do que as partículas de Co encontradas na estrutura das ligas WC-Co.

Nessa estrutura, apesar de existirem grãos de WC facetados, não são comparáveis ao facetamento maior da liga anteriormente mostrada, sinterizada com baixa taxa de aquecimento (Figura 4.27). Como o tempo de sinterização no aquecimento com rampas é maior, seria de se esperar que os grãos estivessem mais facetados. Isso significa que a temperatura atingida durante a sinterização com baixa taxa foi superior, a ponto de promover a formação do líquido para formar a camada densa. Isso explicaria o maior facetamento dos grãos de WC naquela estrutura.

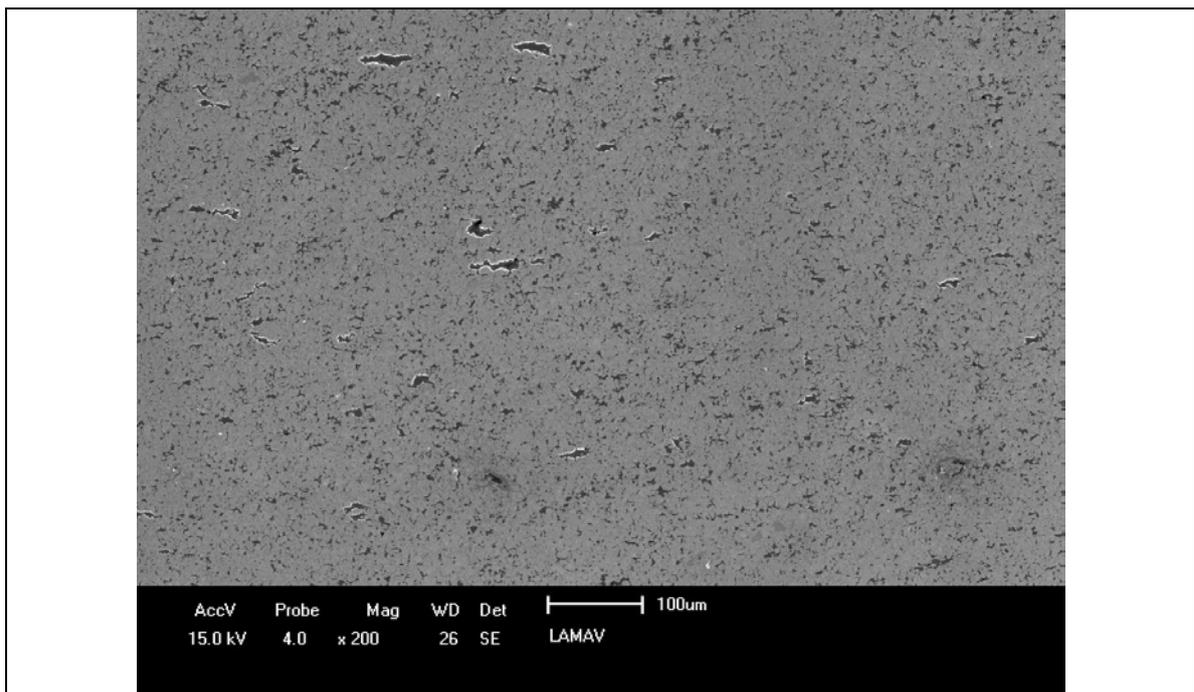
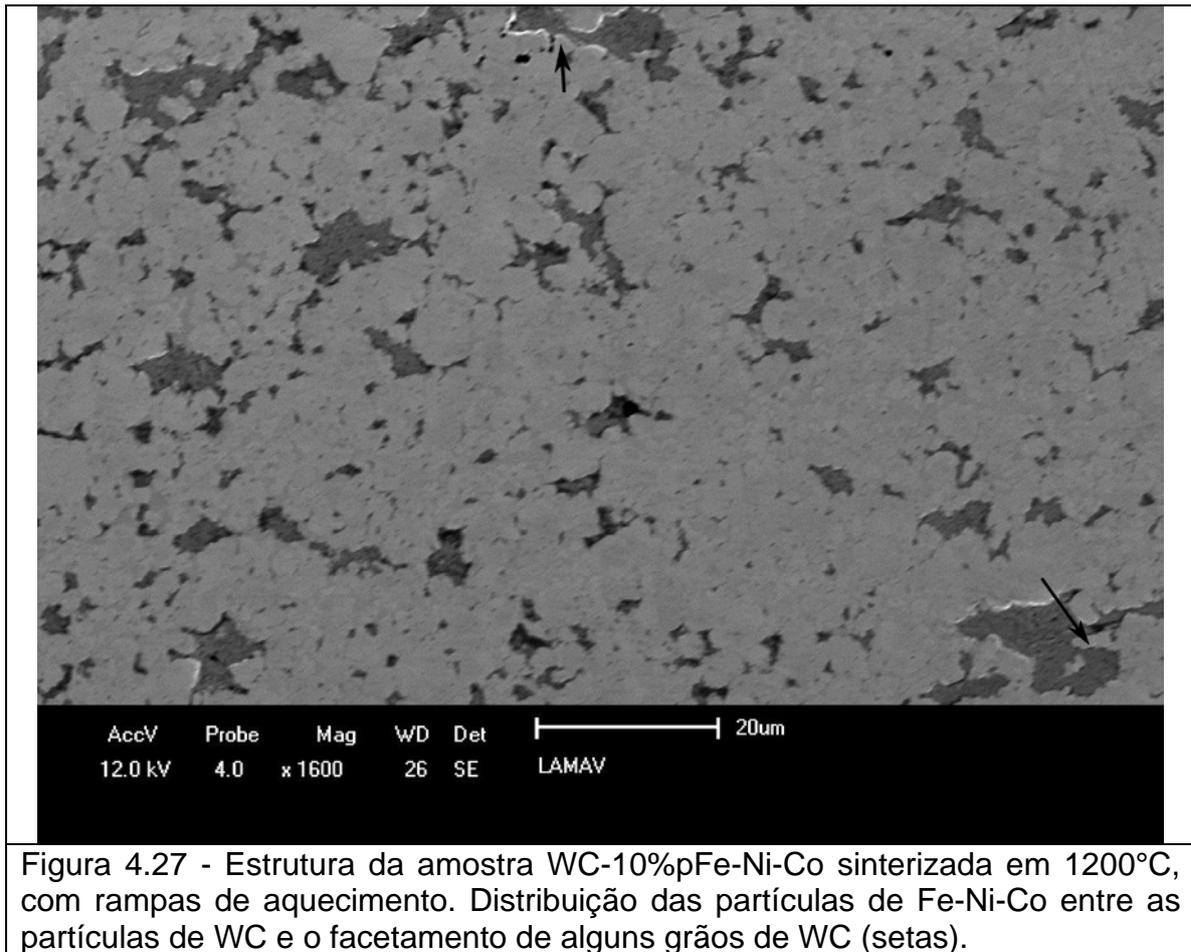


Figura 4.26 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C, com rampas de aquecimento. Distribuição das partículas de Fe-Ni-Co.



4.2.4 - Sobre a Taxa de Densificação

A Figura 4.28 exibe a curva de contração linear e de temperatura para a SPS da liga WC-10%pCo sinterizada até 1200°C com baixa taxa de aquecimento. O aquecimento até a isoterma em 1200°C durou cerca de 14 minutos. A amostra começou a contrair em cerca de 980°C. A partir dessa temperatura, nota-se que houve uma contração rápida de cerca de 1,4mm enquanto dura a rampa de aquecimento. Tão logo a isoterma é atingida, praticamente nenhuma contração adicional é observada.

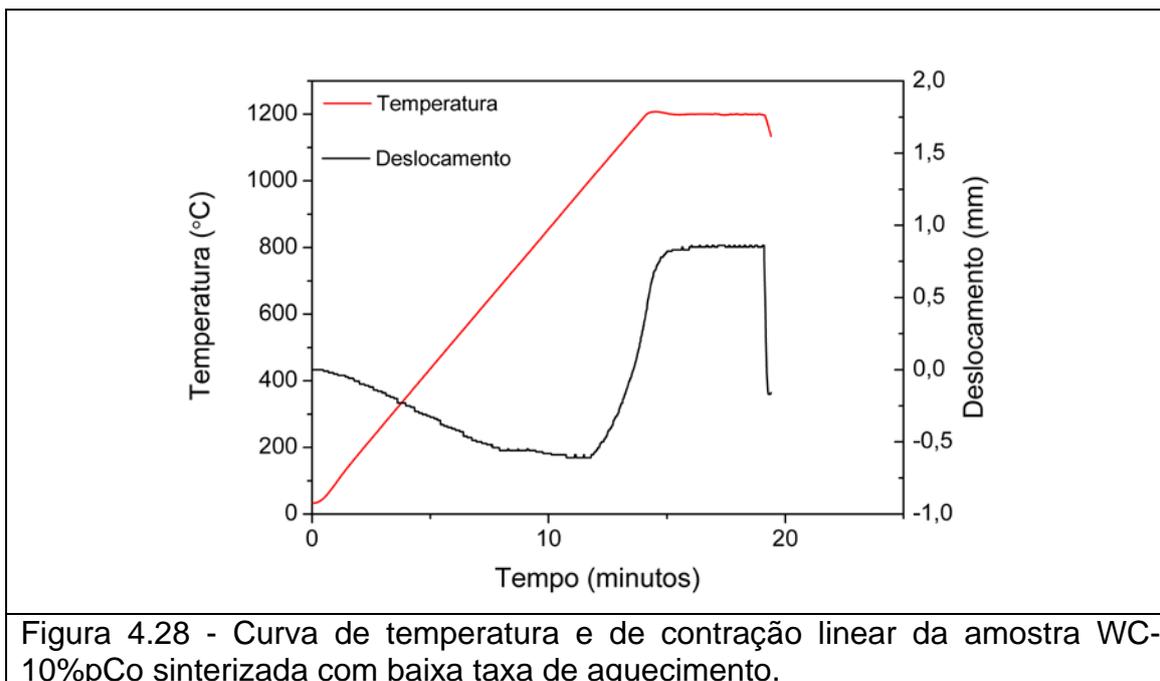


Figura 4.28 - Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pCo sinterizada com baixa taxa de aquecimento.

A Figura 4.29 exibe a curva de contração linear e de temperatura para a SPS da liga WC-10%pCo sinterizada até 1200°C com rampas de aquecimento.

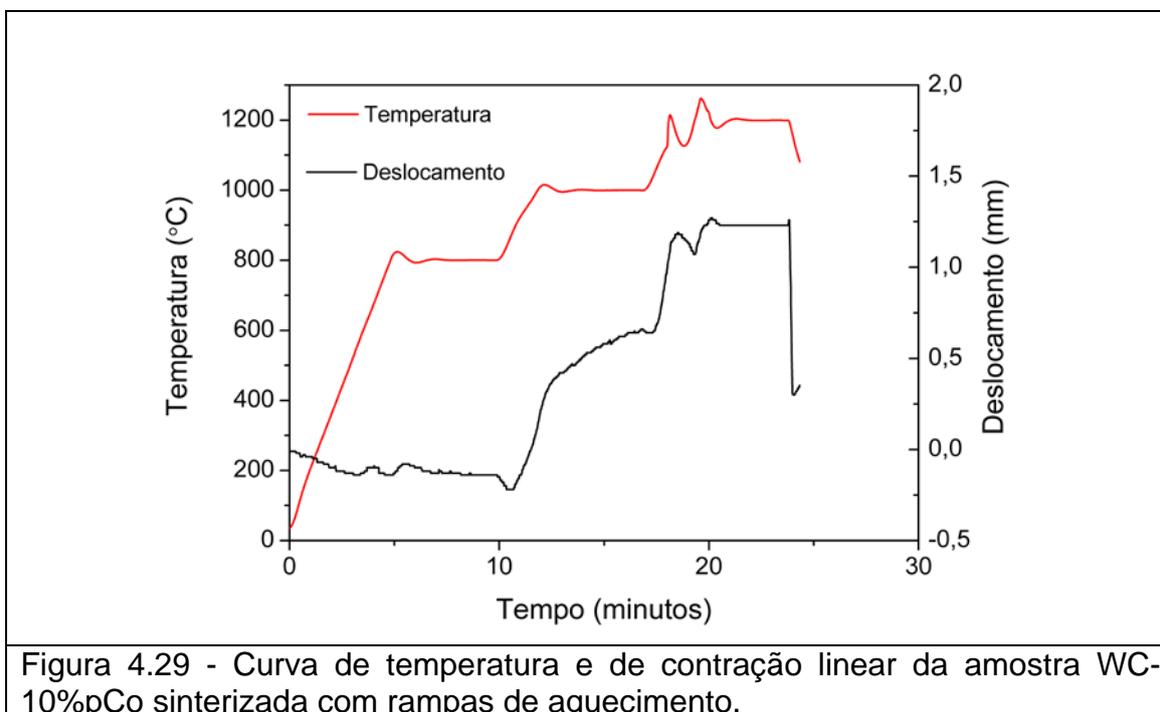


Figura 4.29 - Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pCo sinterizada com rampas de aquecimento.

O programa de temperatura seguiu razoavelmente o planejado, à exceção do início da isoterma final em 1200°C. Neste estágio, dois picos de temperatura de até 1250°C ocorreram, antes que pudesse estabilizar. Quanto à contração linear da amostra, nota-se que seu comportamento segue as características do

programa de temperatura. A contração teve início em cerca de 850°C. Portanto, mais cedo do que na amostra sinterizada com baixa taxa de aquecimento. A partir deste ponto, a estrutura passou a contrair rapidamente, como mostra a inclinação da curva. Ao atingir o segundo patamar de isoterma, a estrutura continuou a contrair, mas com taxa de contração menor do que durante a rampa de aquecimento. Tão logo a terceira rampa teve início, a taxa de contração voltou a aumentar. Antes da última isoterma ser iniciada, a temperatura experimentou uma oscilação. Observa-se que a taxa de contração acompanhou essa oscilação. Depois da estabilização da temperatura, a estrutura não mais se contrai.

Conclui-se que a taxa de contração depende muito de como a temperatura varia. A taxa de contração é muito alta durante o aquecimento. Durante a isoterma, a taxa diminui ou é nula.

Esse resultado confirma aquele encontrado por Cha, Hong, & Kim (2003) na Figura 2.15, ao determinar que a taxa de contração diminui ao se atingir uma isoterma, e o resultado de Da Silva (1996) na Figura 2.13, que investigou o efeito da taxa de aquecimento sobre a taxa de contração.

A diferença da SPS para a sinterização sem pressão convencional é que a taxa de contração pode não tender a zero na isoterma (a derivada da curva do deslocamento pode não tender a zero nesse patamar), como se verificou na isoterma de 1000°C. Isso pode se dever ao efeito da pressão de compactação sobre uma estrutura ainda bastante porosa, promovendo deformação plástica do ligante, e a conseqüente movimentação de partículas para maior empacotamento.

A Figura 4.30 exhibe a curva de contração linear e de temperatura para a SPS da liga WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada até 1200°C com alta taxa de aquecimento. A contração começa em 330°C, a taxa de contração aumenta e mantém-se constante e moderada, até atingir 600°, quando diminui, tendendo a zero. Permanece neste valor até 1000°C, quando aumenta vigorosamente, permanecendo alta até atingir a isoterma, quando tende a zero.

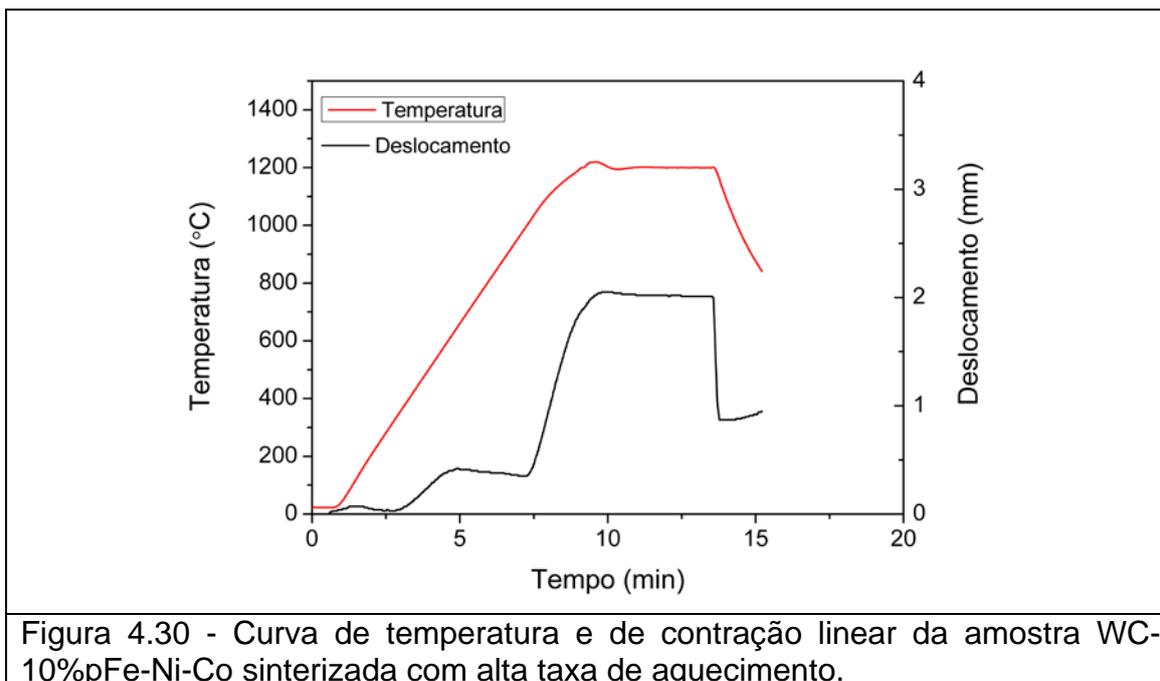


Figura 4.30 - Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com alta taxa de aquecimento.

A Figura 4.31 exibe a curva de contração linear e de temperatura para a SPS da liga WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada até 1200°C com baixa taxa de aquecimento. O resultado confirma a curva obtida para essa liga em alta taxa de aquecimento: a existência de um degrau na curva de contração. Os valores do degrau também são repetidos. A contração tem início em 360°C e vai até 600°C, quando praticamente cessa. Em cerca de 1000°C, recomeça a contrair vigorosamente, até a isoterma.

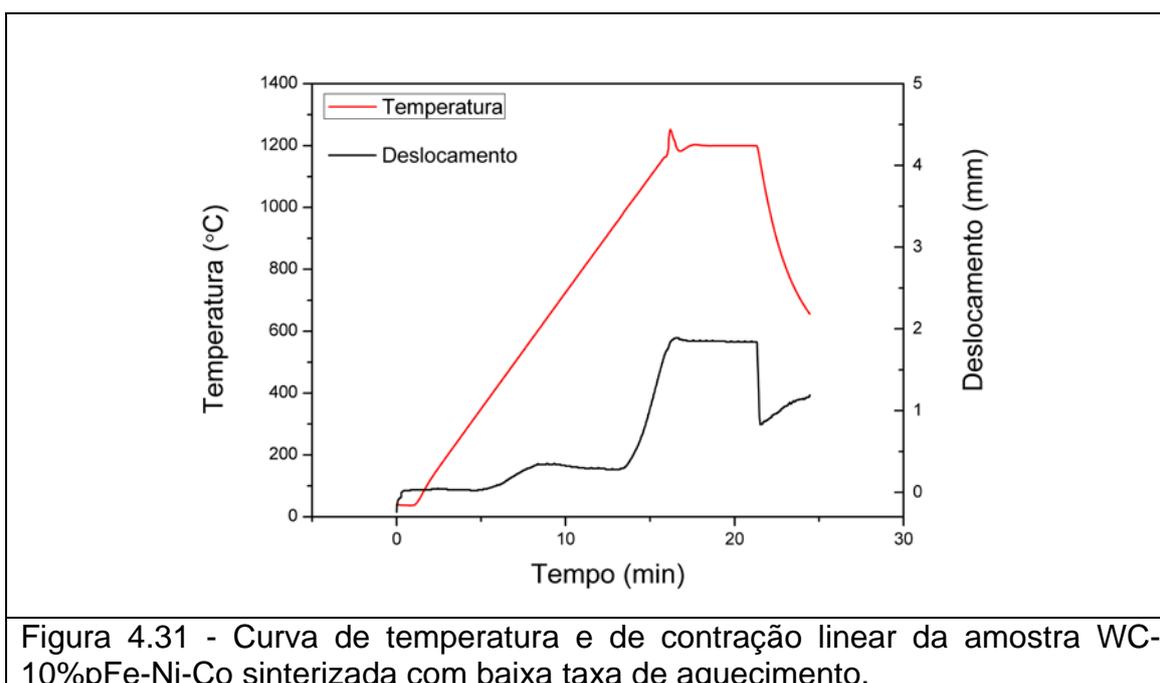


Figura 4.31 - Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com baixa taxa de aquecimento.

A existência do degrau indica períodos e mecanismos distintos de densificação. O fato de se tratar do mesmo pó de WC usado na amostra WC-10%pCo indica que essa mudança de comportamento está relacionada ao ligante Fe-Ni-Co. Os experimentos realizados não permitem determinar claramente esses mecanismos de densificação. Experimentos mais específicos precisam ser feitos para esclarecer este ponto.

A Figura 4.32 exibe a curva de contração linear e de temperatura para a SPS da liga WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada até 1200°C com rampas de aquecimento. Confirma-se também para esse experimento com este ligante a forte dependência que a taxa de contração possui com a taxa de aquecimento. O início da contração ocorre em 370°C. A taxa de contração permanece constante até 600°C e diminui com a isoterma. Torna a aumentar em 1000°C, mesmo durante a isoterma, mas assume valor baixo. A taxa de contração aumenta vigorosamente ao se iniciar a última rampa de aquecimento.

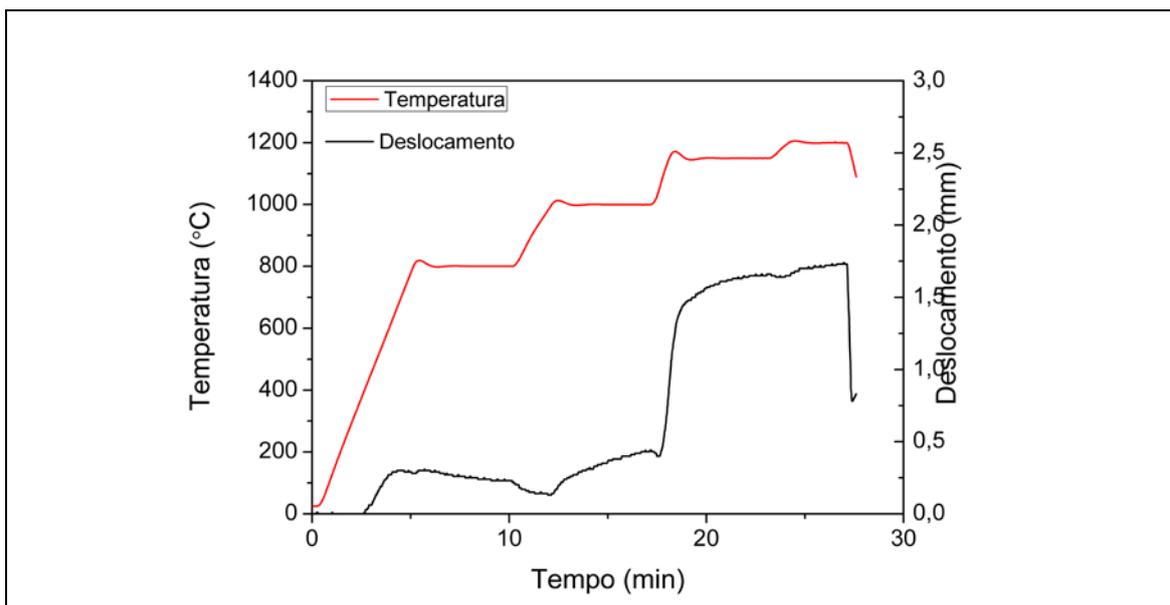


Figura 4.32 - Curva de temperatura e de contração linear da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada com rampas de aquecimento.

O comportamento é coerente com aqueles mostrados anteriormente. A liga com Fe-Ni-Co como ligante apresenta dois períodos de densificação. O primeiro tem início em cerca de 350°C e perdura até cerca de 600°C. O segundo tem início em 1000°C. O primeiro período de densificação é característico do ligante Fe-Ni-Co. O segundo é comum com a liga com Co como ligante.

4.3 - Bloco 2 – A Evolução da Estrutura de Sinterização

4.3.1 - A Densidade

4.3.1.1 - WC-Co e WC-Fe-Ni-Co

A Tabela 4.3 revela os valores de densidade relativa e aparente das estruturas sinterizadas nas temperaturas de 800°, 1000° e 1200°C, todas com alta taxa de aquecimento, das ligas preparadas com WC comercial e com os ligantes Co e a liga Fe-Ni-Co. As densidades relativas das amostras que contêm Fe-Ni-Co não foram determinadas pela razão mencionada na seção 4.2.1.

Tabela 4.3 - Densidades relativa e aparente das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de Sinterização (°C)	Tipo de Liga	Densidade Relativa (%) e Aparente (g/cm ³)
800	WC-10%pCo	63,6
	WC-10%pFe-Ni-Co	9,40
1000	WC-10%pCo	71,5
	WC-10%pFe-Ni-Co	10,26
1200	WC-10%pCo	98,2
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,38

A Figura 4.33 exhibe o comportamento dos gráficos de densidade em função da temperatura de sinterização, com alta taxa de aquecimento, da liga WC comercial com ligantes Co e Fe-Ni-Co. Os valores são mostrados na Tabela 4.3. Como esperado, para a liga WC comercial com ligantes Co e Fe-Ni-Co, a densidade aumenta com o aumento da temperatura. Porém, o aumento da densidade é significativo a partir de 1000°C para ambos os ligantes.

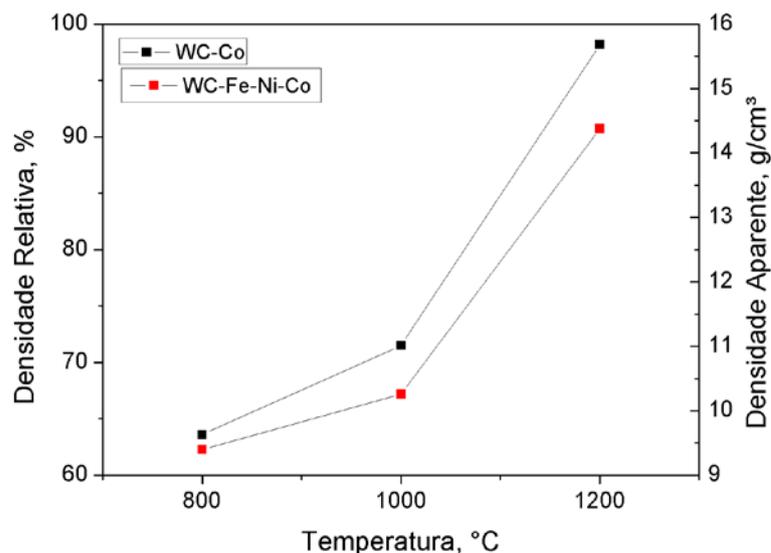


Figura 4.33 - Densidades relativa e aparente das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.

4.3.1.2 - WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co

A Tabela 4.4 revela os valores de densidade aparente das estruturas sinterizadas nas temperaturas de 800°, 1000° e 1200°C, todas com alta taxa de aquecimento, das ligas preparadas com WC reciclado e com os ligantes Co e a liga Fe-Ni-Co. As densidades relativas dessas amostras não foram determinadas por ser desconhecida a densidade do pó de WC reciclado. Esse pó, apesar de ser chamado de WC reciclado, é constituído de partículas de WC-ligante, além de outros constituintes secundários, de teores desconhecidos.

Tabela 4.4 – Densidade aparente das ligas de WC reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de Sinterização (°C)	Tipo de Liga	Densidade Aparente (g/cm³)
800	WCR-10%pCo	10,69
	WCR-10%pFe-Ni-Co	10,27
1000	WCR-10%pCo	12,60
	WCR-10%pFe-Ni-Co	12,55
1200	WCR-10%pCo	13,73
	WCR-10%pFe-Ni-Co	13,12

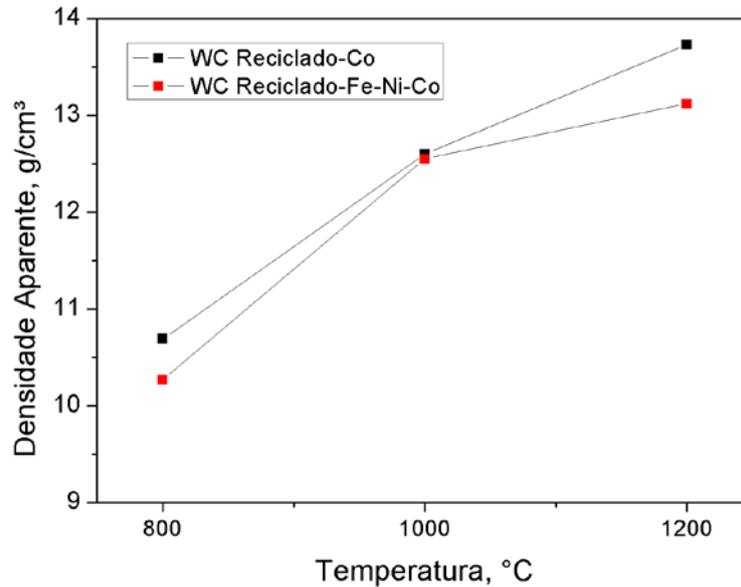


Figura 4.34 - Densidade aparente das ligas WC Reciclado-Co e WC Reciclado-Fe-Ni-Co sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.

A Figura 4.34 exibe o comportamento dos gráficos de densidade em função da temperatura de sinterização, com alta taxa de aquecimento, do WC reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co. Os valores são mostrados na Tabela 4.4. Como esperado, a densidade se eleva com o aumento da temperatura de sinterização. Nota-se também que a densidade das estruturas que tem Co como ligante supera aquela da liga com Fe-Ni-Co como ligante. Ao menos dois fatores contribuem para isso: Cobalto é mais denso de que a liga Fe-Ni-Co e o Co molha melhor as partículas de WC do que a liga Fe-Ni-Co. Por isso o pó de Co se espalha mais facilmente sobre as partículas de WC, durante a sinterização.

Outro fator a ser destacado é a diferença de concavidade das curvas de densidade para amostras preparadas com pós de WC comercial e de WC reciclado (Figura 4.35). Para as amostras com o pó de WC reciclado, a taxa de densificação diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Para as amostras preparadas com o WC comercial, a taxa de densificação aumenta com o aumento da temperatura. A diferença de comportamento das taxas de densificação com a temperatura é tamanho que a densidade das amostras preparadas com WC comercial era menor para temperaturas até 1000°C e ultrapassa aquela das amostras preparadas com WC reciclado a 1200°C.

A densidade das estruturas contendo WC reciclado supera aquela das estruturas com WC comercial para baixas temperaturas porque o pó de WC reciclado é mais grosso do que o pó de WC comercial. Isso faz com que a densidade verde das misturas preparadas com o WC reciclado seja maior. Contudo, no curso da sinterização, o pó mais fino de WC sofre sinterização mais rápida.

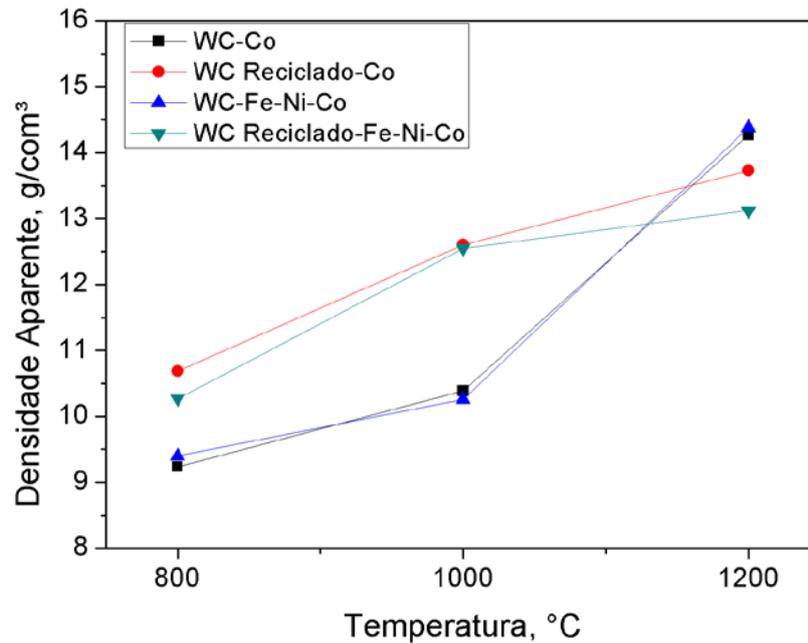


Figura 4.35 - Densidade aparente de todas as ligas sinterizadas em diferentes temperaturas com alta taxa de aquecimento.

4.3.2 - A Dureza

4.3.2.1 - WC-Co e WC-Fe-Ni-Co

A Tabela 4.5 mostra os valores de dureza Vickers das amostras preparadas com WC comercial e com os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas em diferentes temperaturas e com alta taxa de aquecimento. Devido à porosidade excessiva presente em algumas estruturas, as indentações produzidas eram muito deformadas, e não permitiram a determinação da dureza.

Tabela 4.5 - Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC comercial com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes temperaturas e alta taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Tipo de Liga	Dureza Média (GPa)	Dispersão da Dureza (GPa)
800	WC-10%pCo	*	-
	WC-10%pFe-Ni-Co	0,86	0,01
1000	WC-10%pCo	*	-
	WC-10%pFe-Ni-Co	1,74	0,19
1200	WC-10%pCo	14,51	1,63
	WC-10%pFe-Ni-Co	14,1	0,86

*Determinação da dureza inviável devido à grande deformação na indentação.

A Figura 4.36 exibe os valores de dureza em função da temperatura de sinterização mostrados na Tabela 4.5. O aumento da dureza é significativo somente a partir de 1000°C para ambos os ligantes. Nota-se que para temperatura de sinterização a 1200°C, a dureza é bem superior comparada a temperaturas menores. Isso mostra que a porosidade da estrutura influencia na dureza.

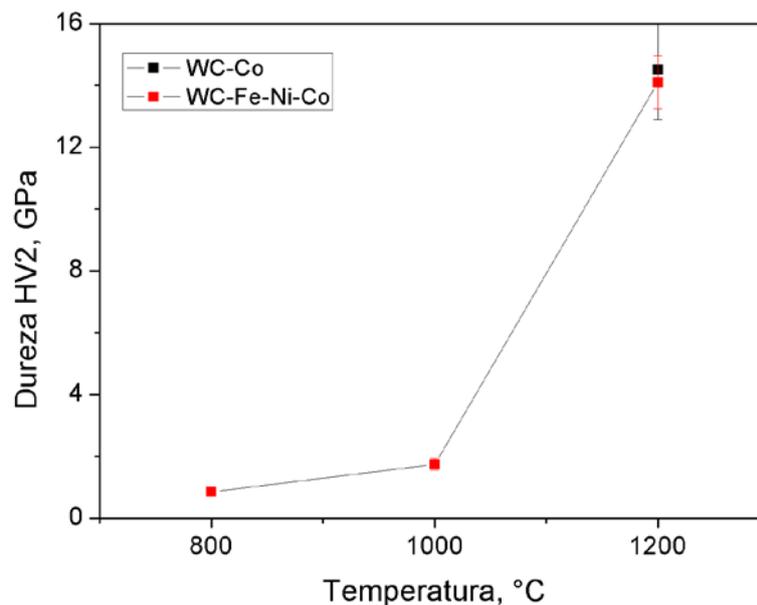


Figura 4.36 - Dureza Vickers HV2 das amostras preparadas com WC comercial e os ligantes Co e a liga Fe-Ni-Co, sinterizadas em diferentes temperaturas e aquecidas com alta taxa.

4.3.2.2 - WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co

A Tabela 4.6 mostra os valores de dureza Vickers das amostras preparadas com WC reciclado e com os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas em diferentes temperaturas e com alta taxa de aquecimento. A Figura 4.37 exhibe os valores mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Dureza Vickers (2kg) das ligas de WC reciclado com os ligantes Co e Fe-Ni-Co sinterizadas com diferentes temperaturas e alta taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Tipo de Liga	Dureza Média (GPa)	Dispersão da Dureza (GPa)
800	WC R-10%pCo	1,83	+/- 0,22
	WC R-10%pFe-Ni-Co	1,76	+/- 0,12
1000	WC R-10%pCo	14,14	+/- 0,76
	WC R-10%pFe-Ni-Co	12,30	+/- 0,93
1200	WC R-10%pCo	14,30	+/- 0,64
	WC R-10%pFe-Ni-Co	15,47	+/- 0,38

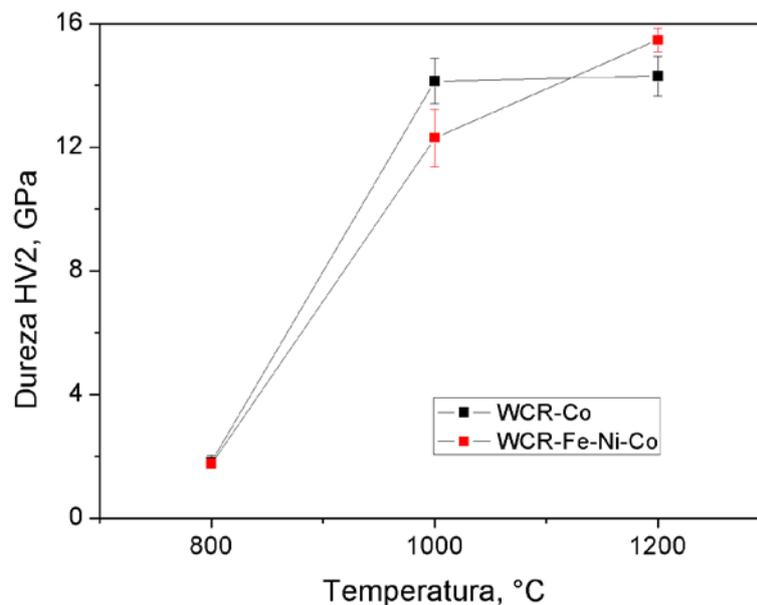


Figura 4.37 - Dureza Vickers HV2 das ligas preparadas com WC reciclados e os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas com alta taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas.

Na Figura 4.37 nota-se que o WC reciclado com ambos os ligantes, considerando uma alta taxa de aquecimento, apresenta um comportamento diferente do WC comercial com os mesmos ligantes (Figura 4.36). A dureza tem um grande aumento a partir da temperatura inicial de sinterização, 800^oC até 1000^oC. O que não ocorre com o WC comercial conforme mostrado na Figura 4.36. Na segunda rampa do gráfico, a partir de 1000^oC até 1200^oC, a dureza do WC reciclado com o cobalto tem um pequeno aumento, mantendo-se quase constante. De forma diferente, a dureza do WC reciclado com o Fe-Ni-Co possui um aumento gradual, superando a dureza com o cobalto.

A Figura 4.38 exibe o comportamento de dureza com a temperatura para as ligas com WC comercial e reciclado e com os ligantes Co e Fe-Ni-Co.

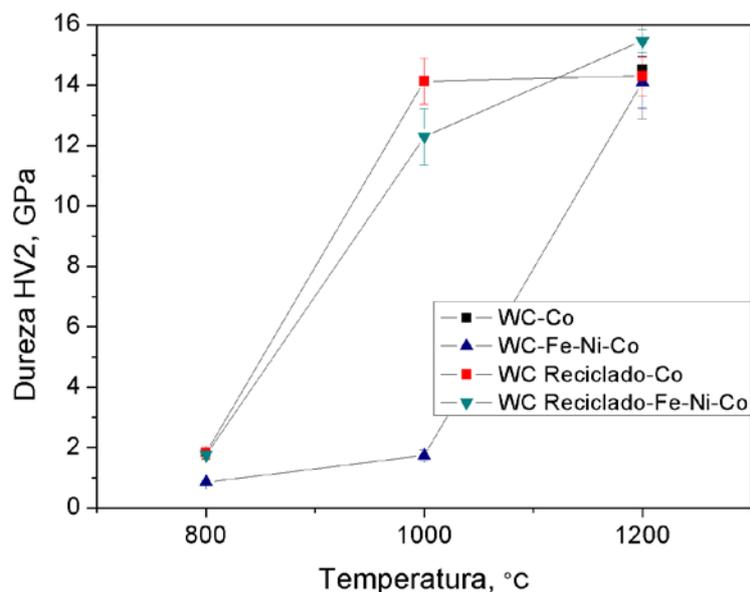


Figura 4.38 - Dureza Vickers HV2 das ligas preparadas com WC comercial e WC reciclado, com os ligantes Co e Fe-Ni-Co, sinterizadas com alta taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas.

Nota-se na Figura 4.38 que a dureza apresenta um comportamento similar à densidade aparente como função da temperatura de sinterização (Compare com a Figura 4.35). O que é natural, visto que a porosidade influencia diretamente a dureza. As amostras sinterizadas em menores temperaturas apresentam porosidade mais alta (densidade mais baixa). A dureza, nesse contexto, pode ser empregada como um parâmetro de avaliação do estado de densificação da estrutura. Nota-se ainda que a dureza das amostras sinterizadas

em 1200°C estão no mesmo nível, com a liga feita com WC reciclado e ligante Fe-Ni-Co ligeiramente mais dura. A maior dureza da estrutura feita com WC reciclado pode ser atribuída à presença de componentes, tais como TiC, resíduos de revestimentos duros de TiN e Al₂O₃ e ainda a uma eventual granulometria mais fina do WC na estrutura do pó reciclado, como será visto na seção de estrutura das amostras, mais adiante.

4.3.3 - A Evolução da Estrutura com a Temperatura de Sinterização

4.3.3.1 - Liga WC-Co

A) Temperatura de 800°C

As Figuras 4.39 a 4.41 mostram as estruturas da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C, com alta taxa de aquecimento.

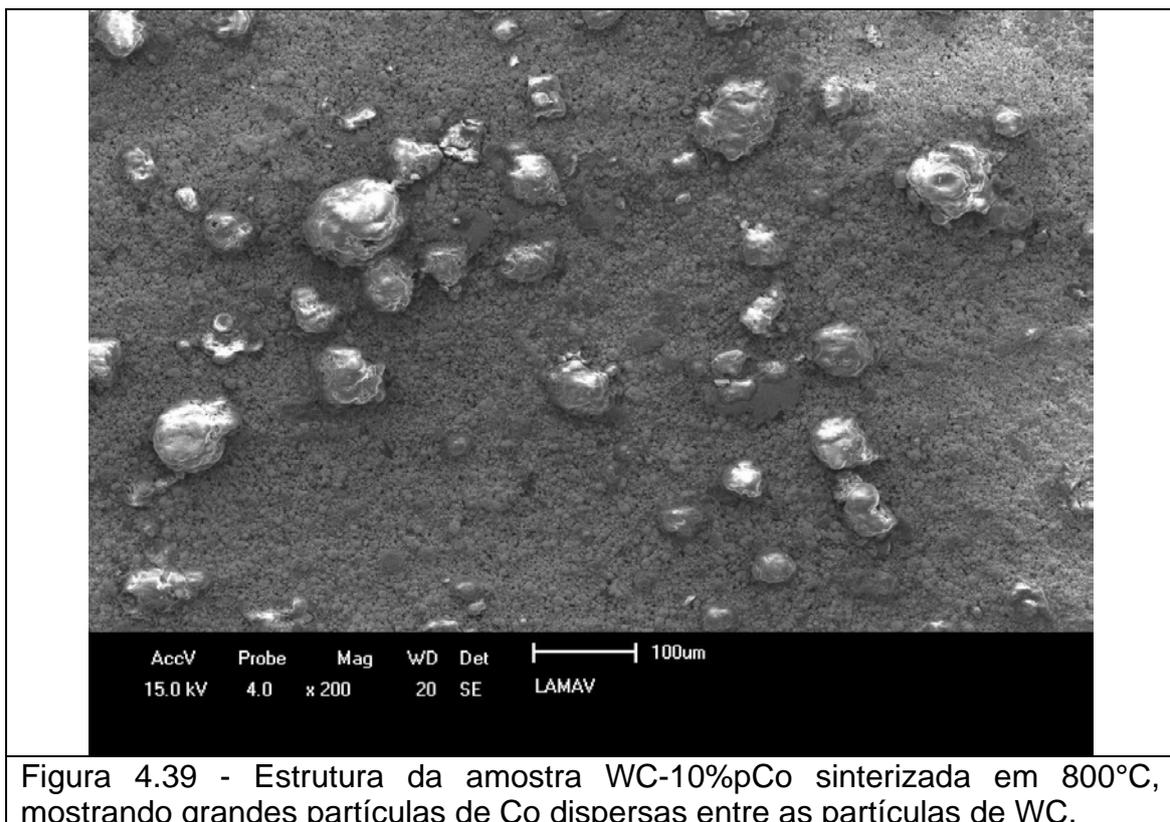


Figura 4.39 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C, mostrando grandes partículas de Co dispersas entre as partículas de WC.

Durante o trabalho de preparação metalográfica, houve perda do pó constituinte da amostra (desintegração). Isso mostra sua pouca sinterização. Assim, sua estrutura se assemelha muito à estrutura verde, formada por

partículas de ligante dispersas pelo pó de WC. Contudo, é possível ver, nas proximidades das partículas de ligante, regiões de textura ligeiramente diferentes daquela do pó de WC mais distantes. A Figura 4.40 permite uma melhor visualização dessas regiões.

Essas regiões de textura diferente na vizinhança das partículas de Co podem ser causadas pelo espalhamento de Co sobre a superfície das partículas de WC diretamente em contato com elas. Esse espalhamento, como será discutido em seção posterior, leva à formação de aglomerados de WC e ligante.

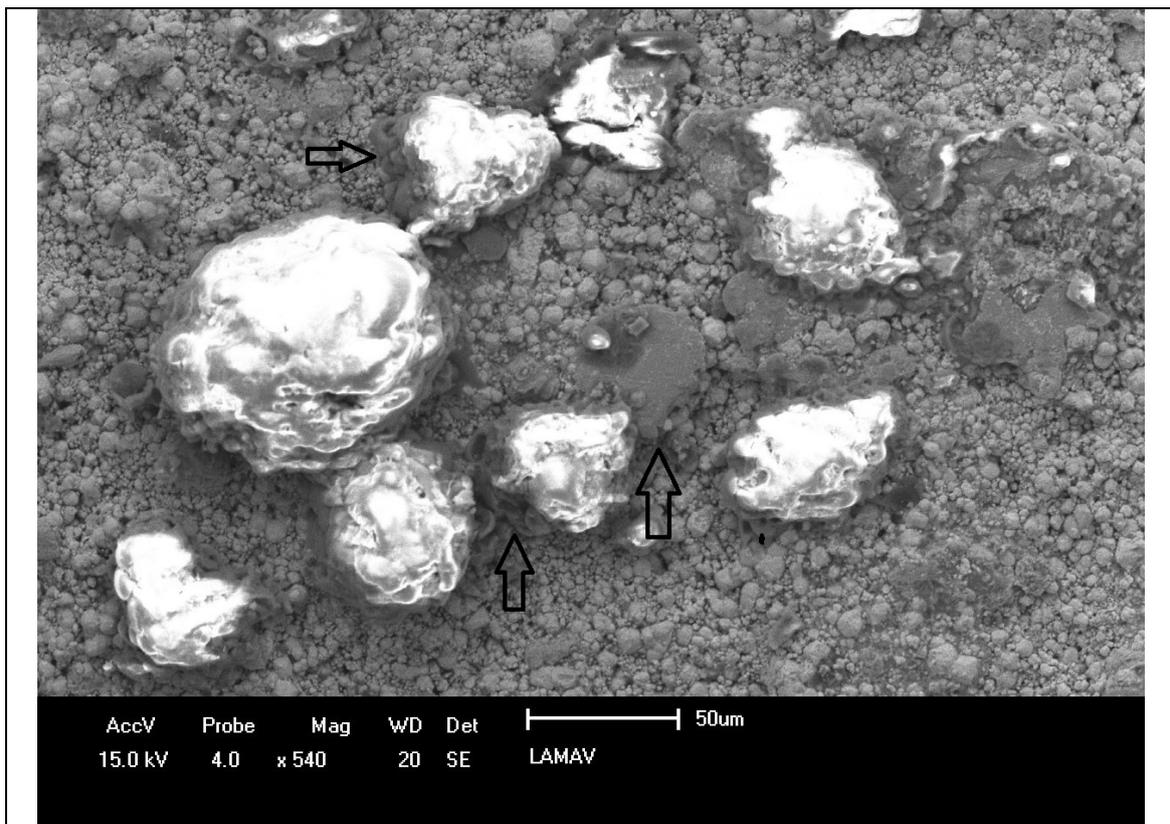


Figura 4.40 - Estrutura da amostra WC-10%Co sinterizada em 800°C. Ao redor das partículas de Co, regiões de textura diferentes podem indicar espalhamento de ligante.

A Figura 4.41 mostra com maior detalhe a região de interface de partícula de Co e das partículas vizinhas de WC.

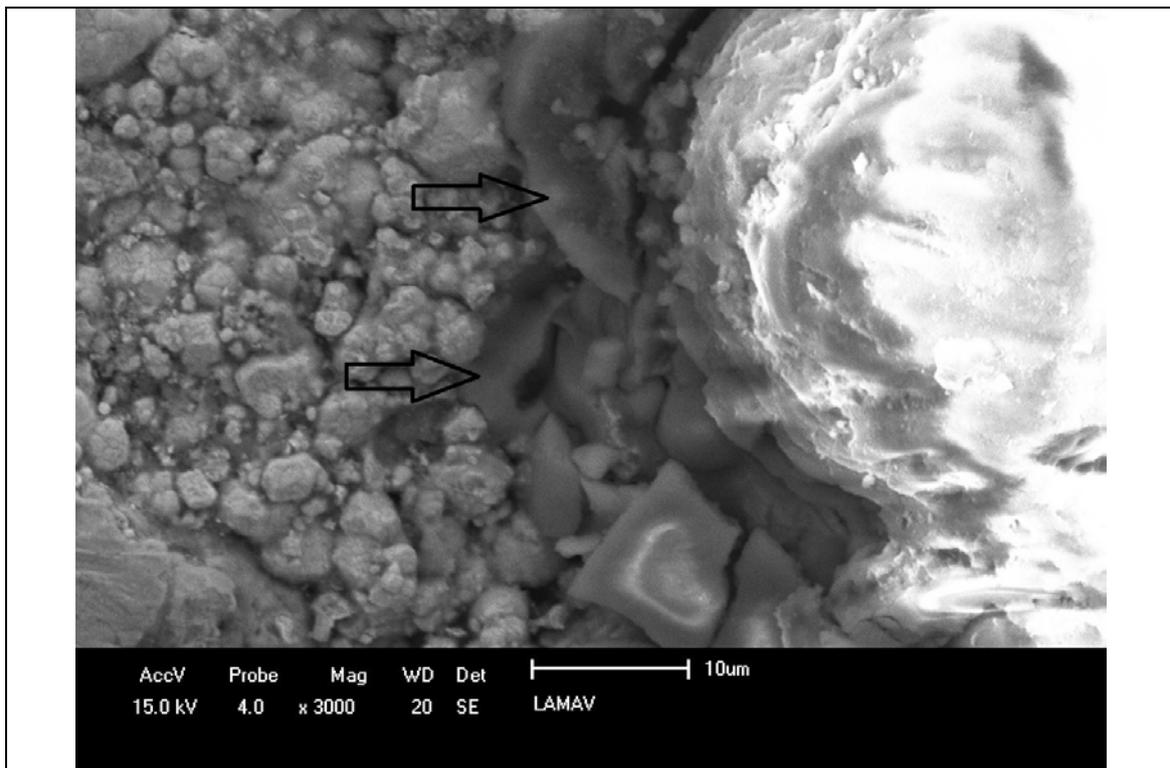


Figura 4.41 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 800°C. Ao redor da partícula de Co, há uma camada escura formada pelo recobrimento das partículas de WC pelo Co que se espalha sobre elas (indicado nas setas).

Percebe-se uma região de tonalidade mais escura e não granulada. Essa região é formada por grãos de WC cobertos por uma camada de Co que se espalhou em decorrência do aquecimento. Como resultado, forma-se um aglomerado composto de partículas de WC envoltas por uma camada de Co.

B) Temperatura de 1000°C

As Figuras 4.42 a 4.44 exibem a estrutura da amostra WC-10%Co sinterizada em 1000°C, com alta taxa de aquecimento. O estágio de sinterização dessa estrutura é bem mais evoluído do que o da amostra sinterizada em 800°C.

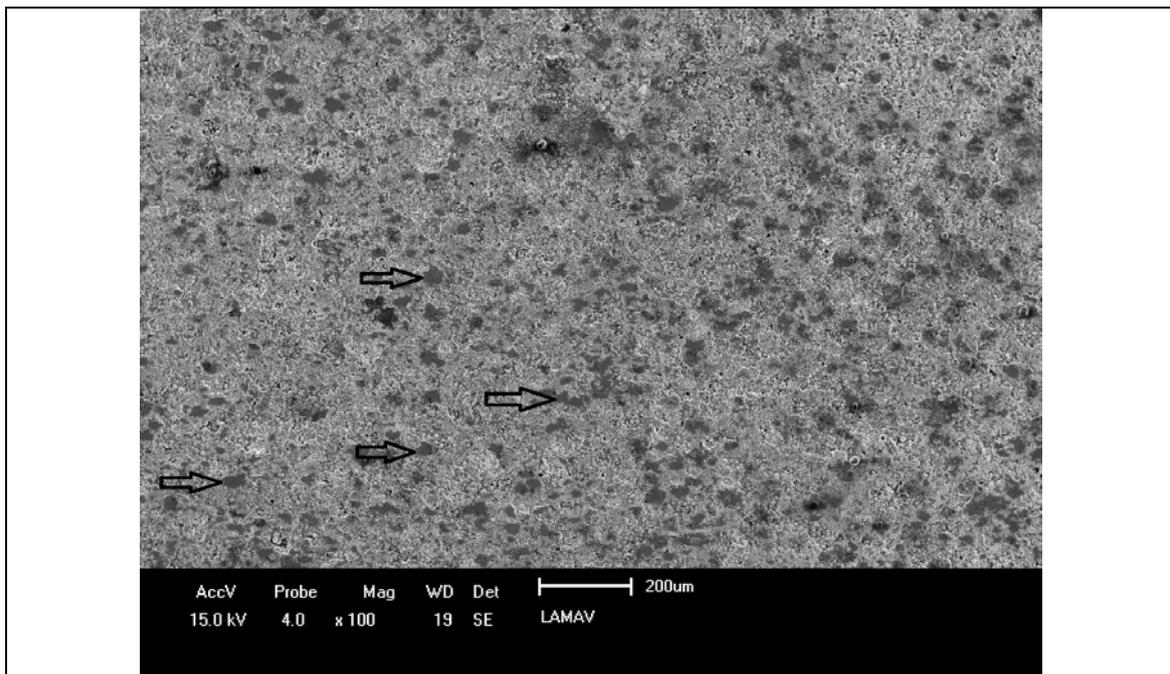


Figura 4.42 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C. Partículas dispersas de Co podem ser vistas (indicadas nas setas).

As partículas de Co dispersas entre as partículas de WC presentes na estrutura de 1000°C podem ser claramente vistas (Figura 4.42). Porém, as partículas de WC estão, nessa estrutura, aglomeradas pelo Co que se espalhou sobre elas, formando aglomerados WC-Co, como pode ser visto na Figura 4.43.

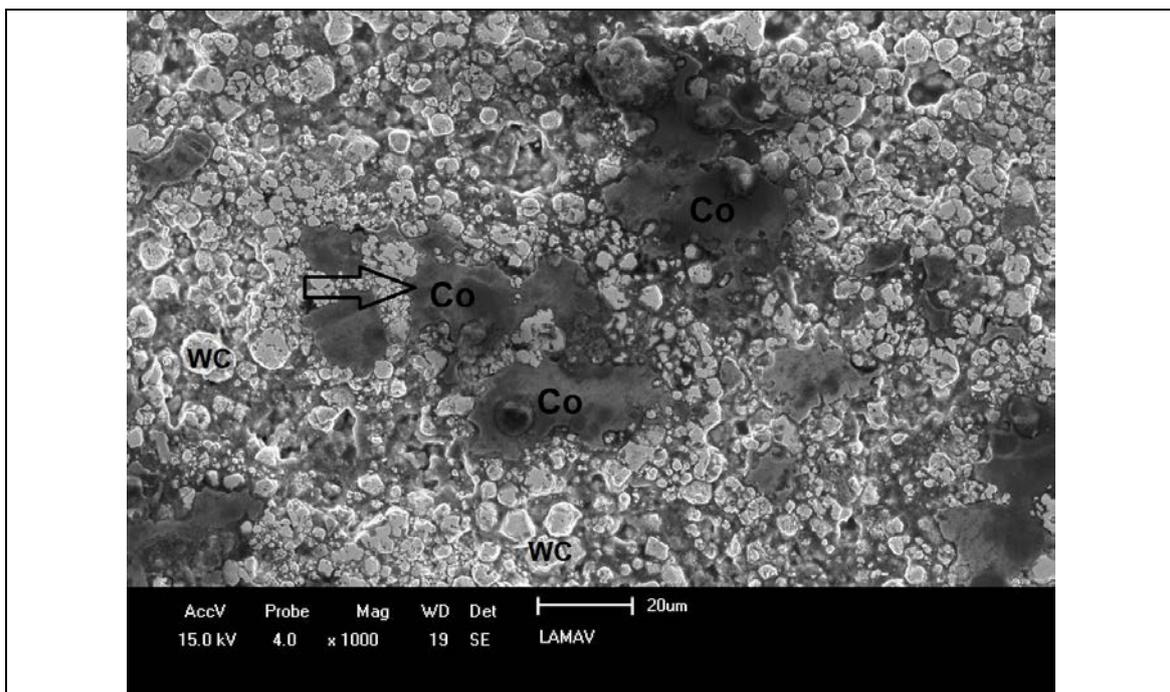


Figura 4.43 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C. As partículas de WC (cinza claro) ao redor das partículas de Co estão envolvidas por uma camada de Co (cinza escuro).

Nessa temperatura, o Co já se espalhou pelas partículas de WC, formando aglomerados que se conectam. A estrutura ganhou muito em resistência, mas poros ainda existem na estrutura (Figura 4.43). A Figura 4.44 mostra Co em torno de todas as partículas de WC, mas a compactação entre as partículas de WC não é tão boa. Alguns poros isolados podem ser vistos.

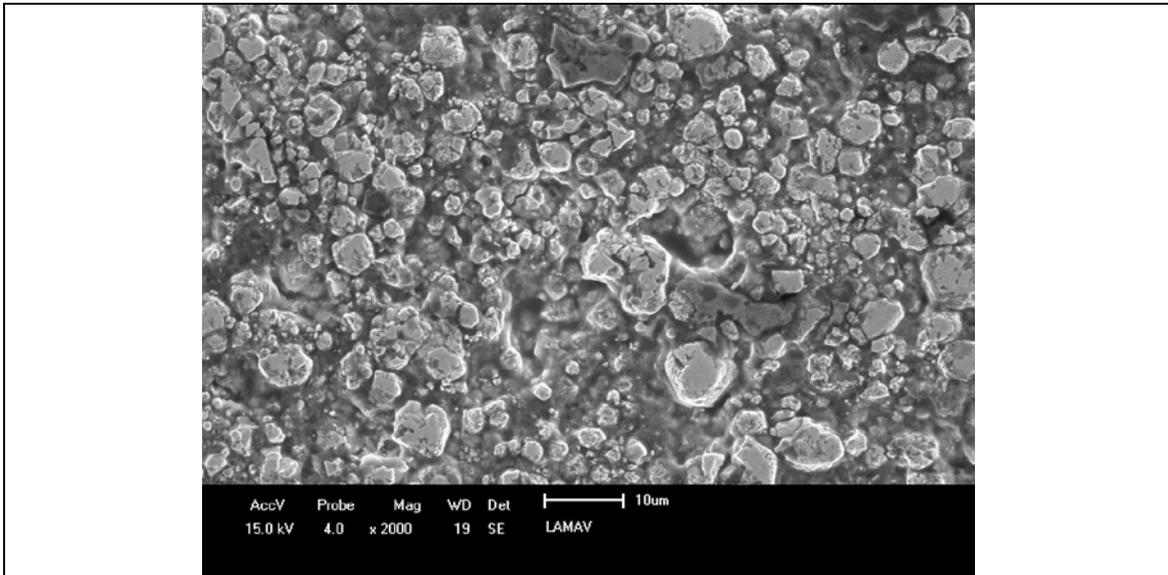


Figura 4.44 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1000°C.

C) Temperatura de 1200°C

A estrutura da amostra WC-10%Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento foi exibida nas Figuras 4.11 a 4.14. Outras duas imagens desta estrutura podem ser vistas nas Figuras 4.45 e 4.46.

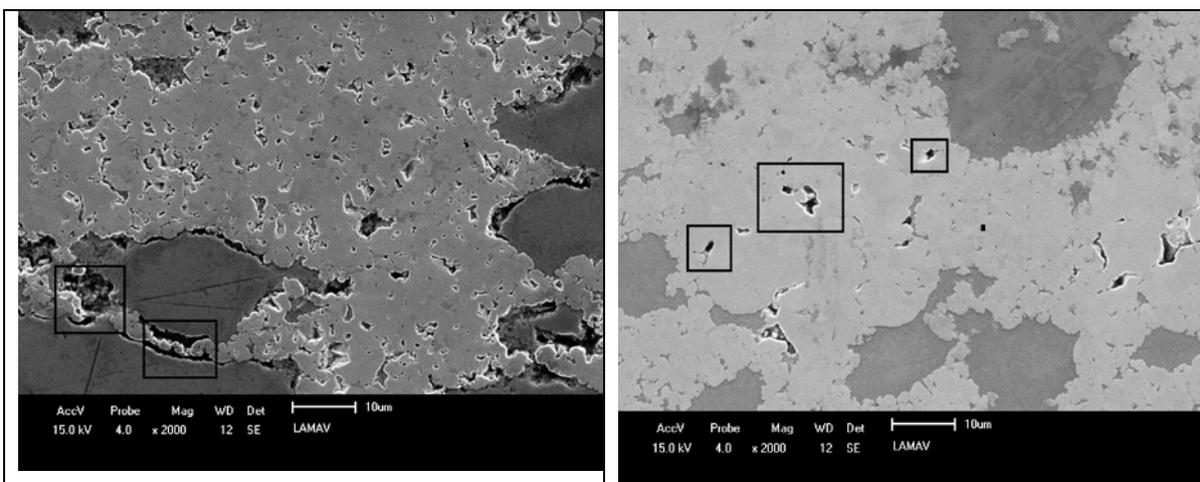


Figura 4.45 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1200°C. Poros em torno de partículas de Co. Aumento de 2000x.

Figura 4.46 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada em 1200°C. Poros entre partículas de WC que não são envoltas por Co. Aumento de 2000x.

As Figuras 4.45 e 4.46 mostram poros que podem se formar ao redor das partículas de Co ou entre as partículas de WC. Os poros ao redor das partículas de Co não são comuns. Eles podem ser formados por causa da contração térmica diferencial entre a partícula de Co e a estrutura WC-Co que forma o esqueleto da estrutura. Pode ser formada ainda pela infiltração do Co da partícula original nas partículas de WC ao redor. Isso drena Co de sua posição original. Os poros existentes entre as partículas de WC resultam da inexistência de Co na região. O Co que envolve as partículas de WC, além de preencher os vazios, pode rearranjar as partículas por exercer a força de capilaridade sobre elas.

4.3.3.2 - Liga WC-Fe-Ni-Co

A) Temperatura de 800°C

As Figuras 4.47 a 4.49 exibem a estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co, sinterizada em 800°C com alta taxa de aquecimento.

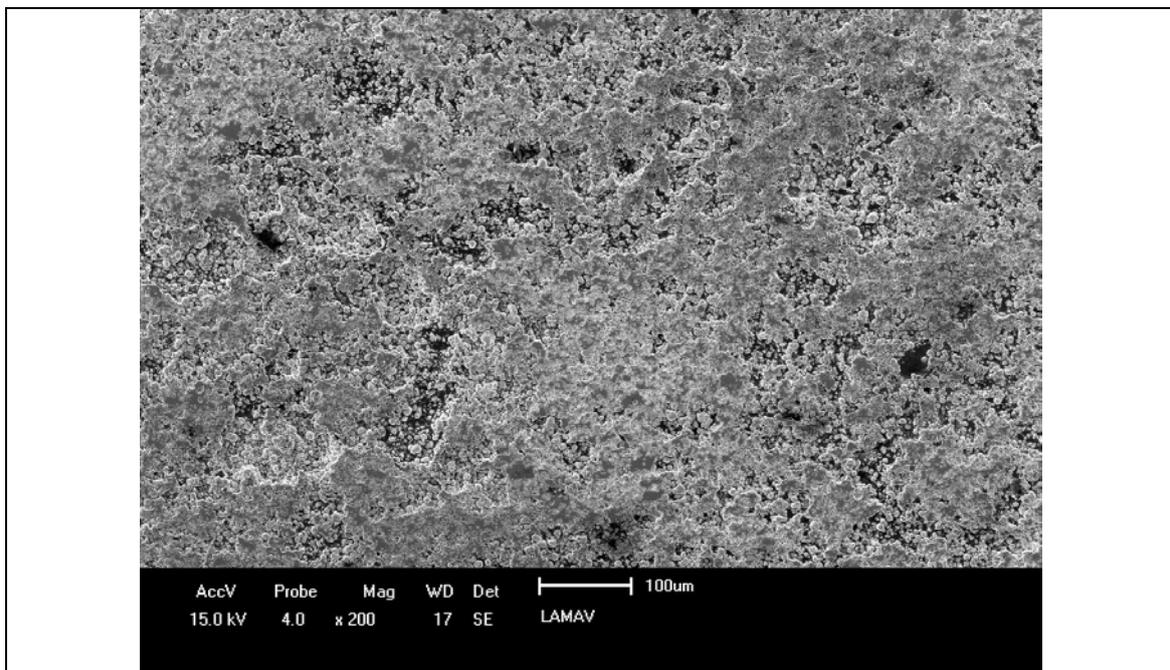


Figura 4.47 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Estrutura rugosa e porosa.

Essa estrutura é muito mais rígida do que aquela da liga WC-10%pCo, sinterizada na mesma temperatura. Contudo, sua densidade é comparável àquela (Figura 4.35).

Na estrutura da amostra preparada com ligante Co, nessa temperatura, pode-se ver claramente as grandes partículas de Co dispersas nas partículas de WC (Figura 4.40). Em torno das partículas de Co, havia um anel formado pelo início do espalhamento de Co no WC. Nessa estrutura (Figura 4.47) tais características não existem. Como as partículas de Fe-Ni-Co são mais finas e numerosas, os aglomerados WC-ligante formados a partir do espalhamento de ligante se interconectaram, formando um esqueleto por toda a estrutura. A Figura 4.48 mostra aglomerados formados a partir de partículas de ligantes que se conectaram. Poros são vistos entre os aglomerados.

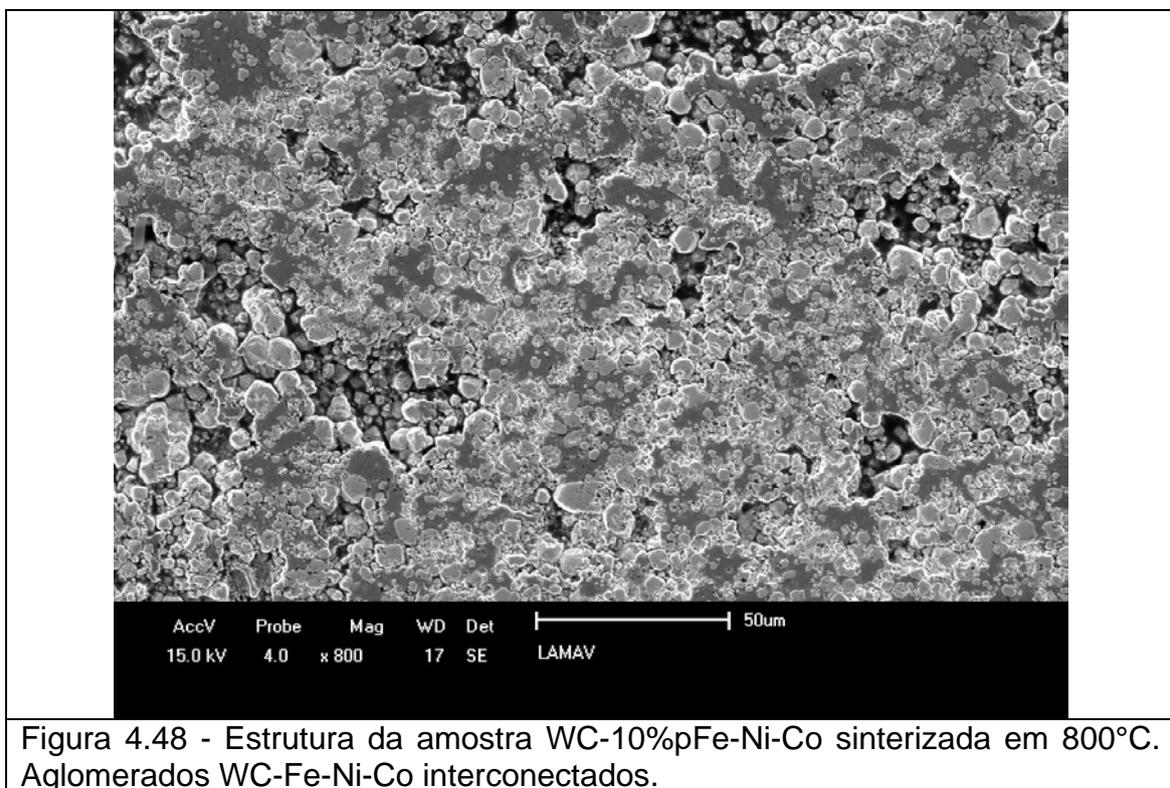


Figura 4.48 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Aglomerados WC-Fe-Ni-Co interconectados.

A Figura 4.49 mostra detalhe da estrutura dos aglomerados. A partícula de Fe-Ni-Co, que originou o aglomerado, ao se espalhar pelas partículas de WC vizinhas, desloca essas partículas em sua direção. Na medida em que isso se repete com outras partículas, aumenta a compacidade do aglomerado e cria-se uma porosidade ao redor dos aglomerados. A estrutura fica constituída de aglomerados interconectados com porosidade entre eles.

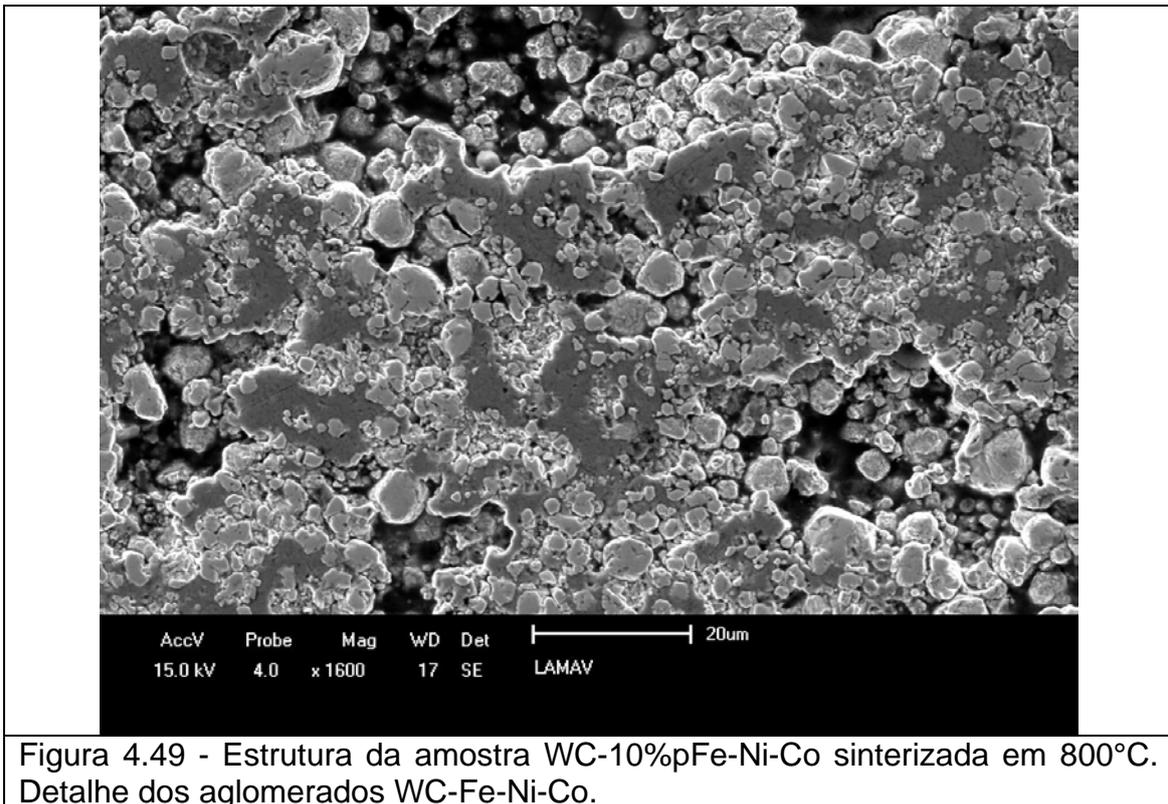


Figura 4.49 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Detalhe dos aglomerados WC-Fe-Ni-Co.

B) Temperatura de 1000°C

As Figuras 4.50 e 4.51 mostram a estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co, sinterizada em 1000°C com alta taxa de aquecimento. A conexão entre os aglomerados evolui e a porosidade que existia entre os aglomerados vai diminuindo. Nota-se a concentração de ligante na posição original de suas partículas e a existência de poros entre partículas de WC às quais o ligante ainda não chegou em quantidade suficiente.

Ainda não é possível ver qualquer sinal de facetamento das partículas de WC. Isto significa que nesta temperatura e no curto intervalo de sinterização, o mecanismo de solução-precipitação não desempenha papel observável.

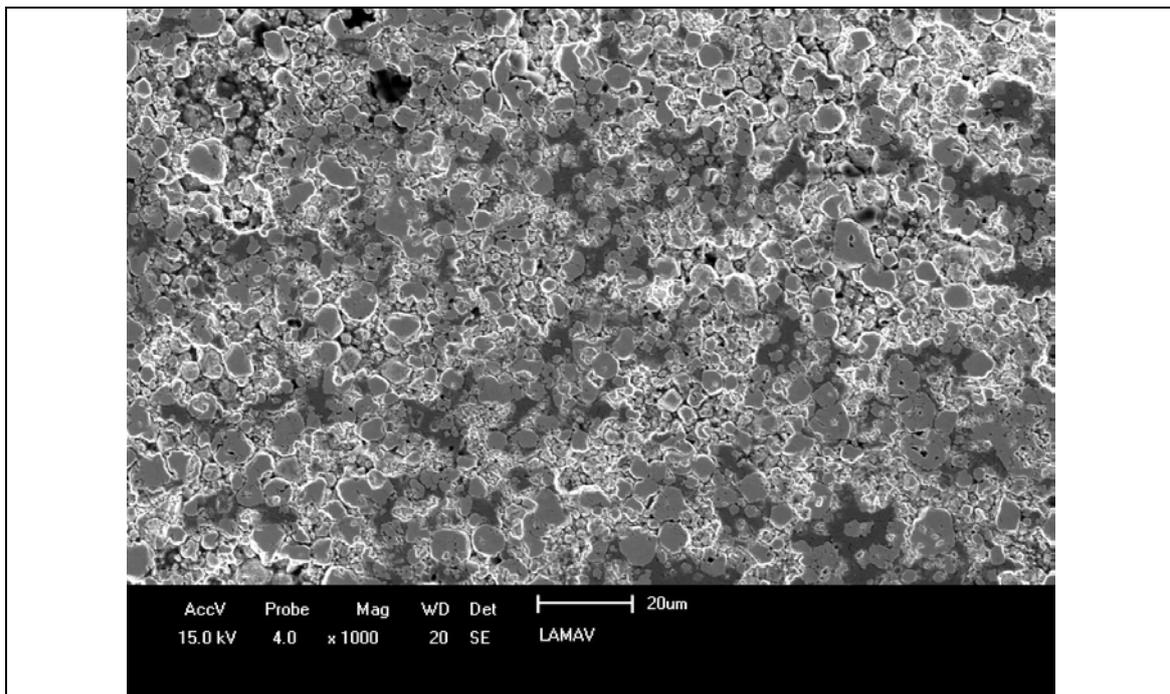


Figura 4.50 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Aglomerados em estágio avançado de conexão.

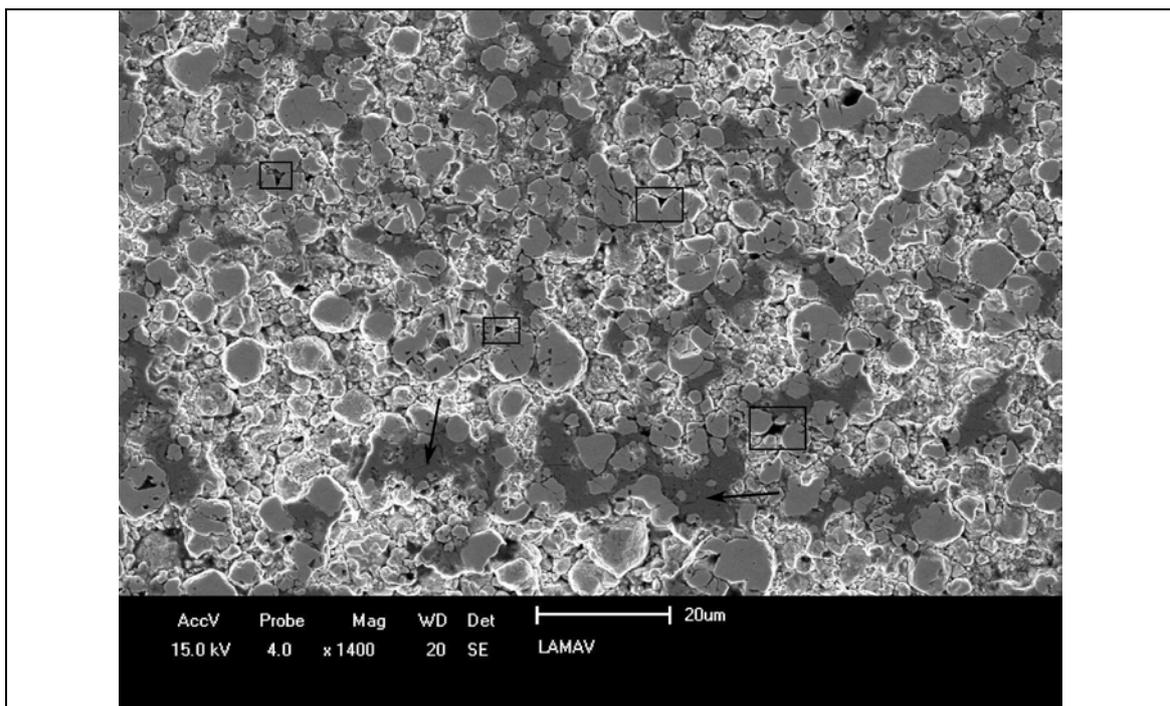


Figura 4.51 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co (setas) sinterizada em 1000°C. Poros isolados formados entre partículas de WC (retângulos).

C) Temperatura de 1200°C.

As imagens da estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento foram exibidas nas Figuras 4.21 e 4.22.

Outra imagem dessa estrutura pode ser vista na Figura 4.52. Trata-se da evolução da estrutura sinterizada em 1200°C. Os poros continuam a se fechar e as partículas de WC aumentam sua compacidade.

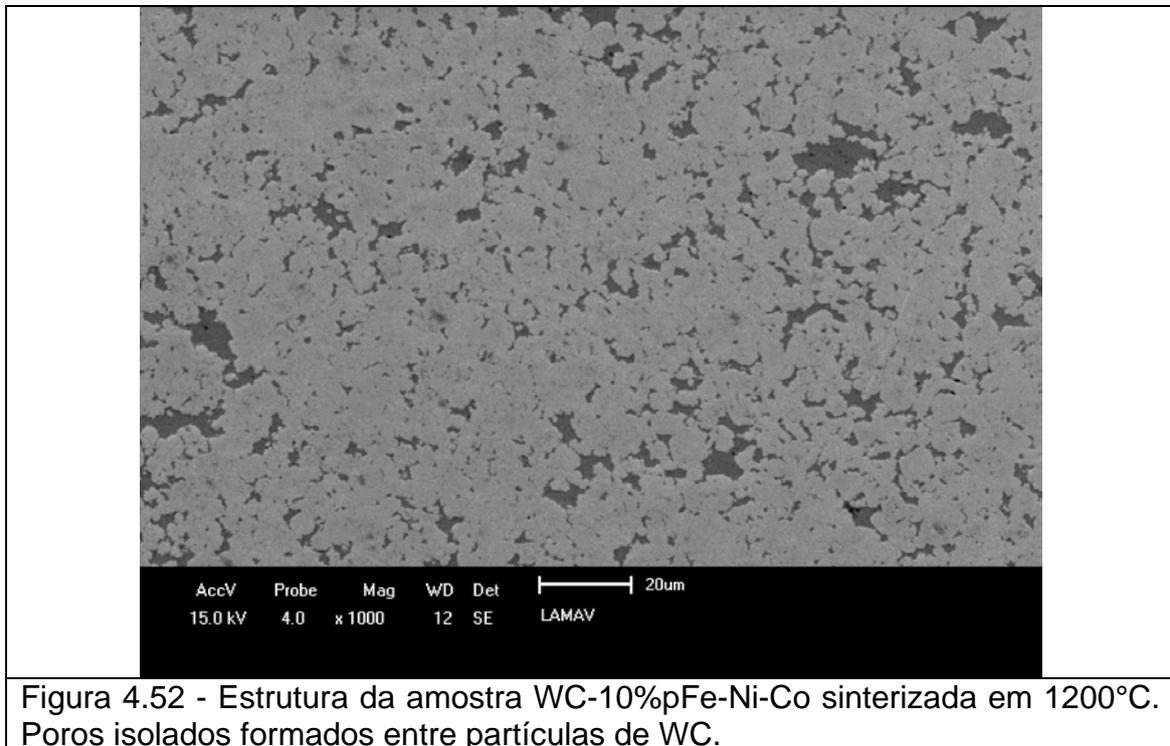
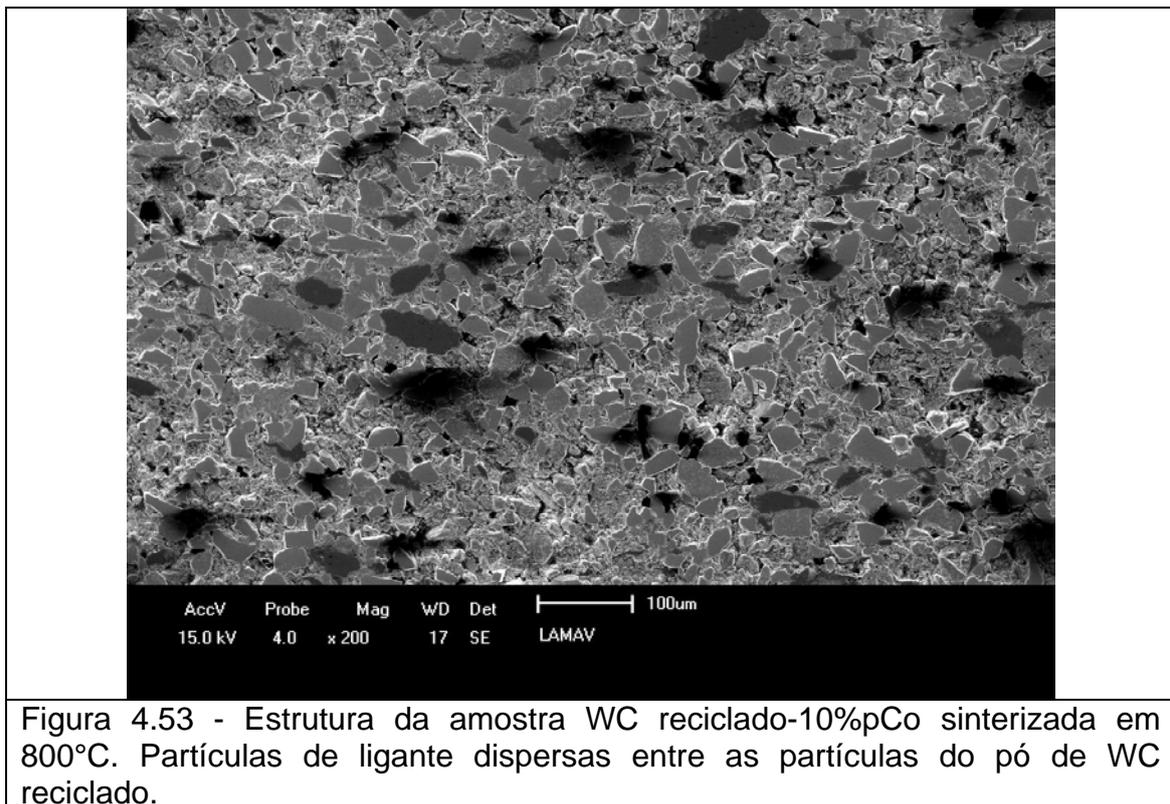


Figura 4.52 - Estrutura da amostra WC-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Poros isolados formados entre partículas de WC.

4.3.3.3- Liga WC reciclado-Co

A) Temperatura de 800°C

As Figuras 4.53 a 4.55 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%Co sinterizada em 800°C com alta taxa de aquecimento. A estruturas das amostras preparadas com pó de WC reciclado são bastante diferentes daquelas feitas com o WC comercial. O WC reciclado é o produto de pastilhas de metal duro submetidas à moagem. Portanto, o pó resultante possui partículas de diferentes tamanhos, que consistem de grãos de carbetos aglomerados por um ligante. Como as pastilhas submetidas à moagem não foram controladas, podem ser encontradas partículas feitas com diferentes tipos de carbetos, de diferentes granulometrias, aglomeradas por diferentes ligantes em diversas quantidades. Tudo isso está presente na liga, além do Co adicionado como mais ligante. Em resumo, tenta-se sinterizar partículas previamente sinterizadas de metal duro, com o ligante Co.



A Figura 4.53 exibe uma visão geral da estrutura. Trata-se de uma estrutura bastante porosa constituída por partículas angulosas, típicas de moagem, encaixadas por força da compactação. Partículas de tonalidade mais escura podem ser também observadas. São as partículas de Co adicionadas.

A Figura 4.54 mostra melhor a distribuição de tamanho e espacial das partículas da mistura. Há uma fração mais fina do pó de WC reciclado que se aloja entre as partículas maiores deste pó e do ligante Co adicionado. O EDS realizado na partícula identificada (algarismo 1) na imagem apontou que é rica em Co.

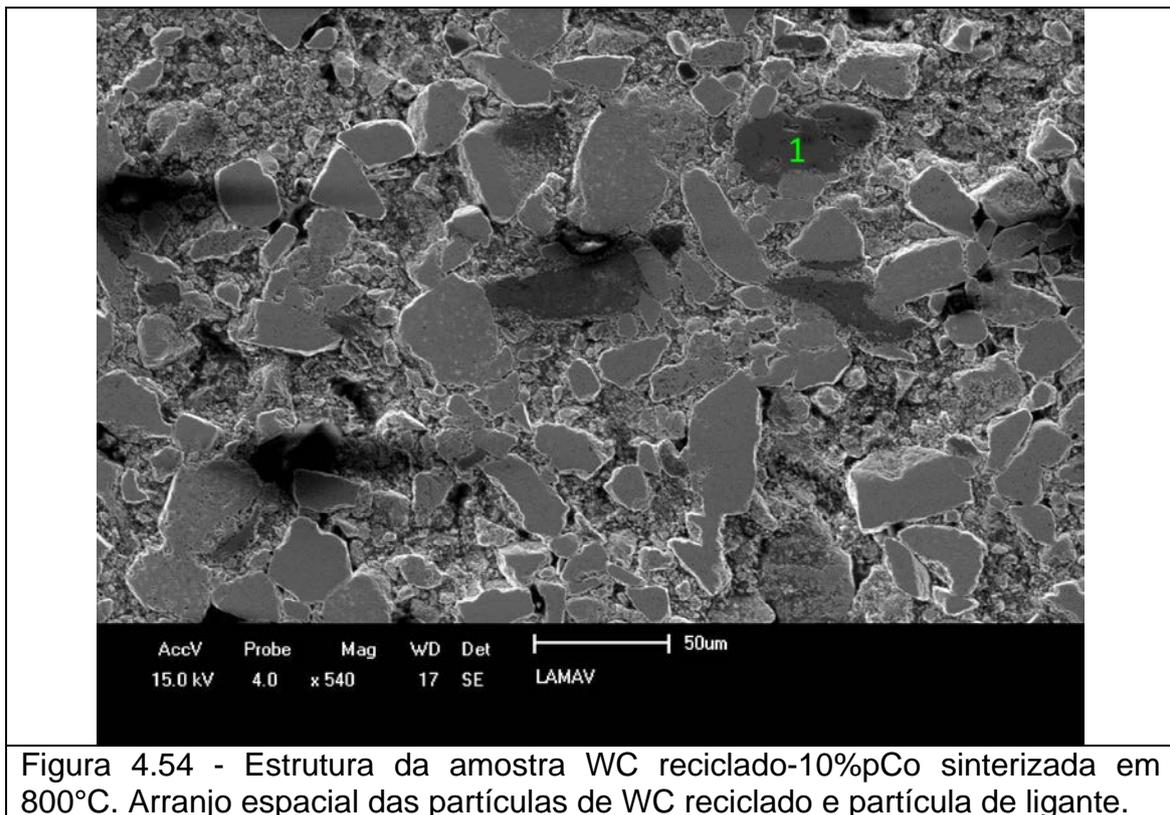
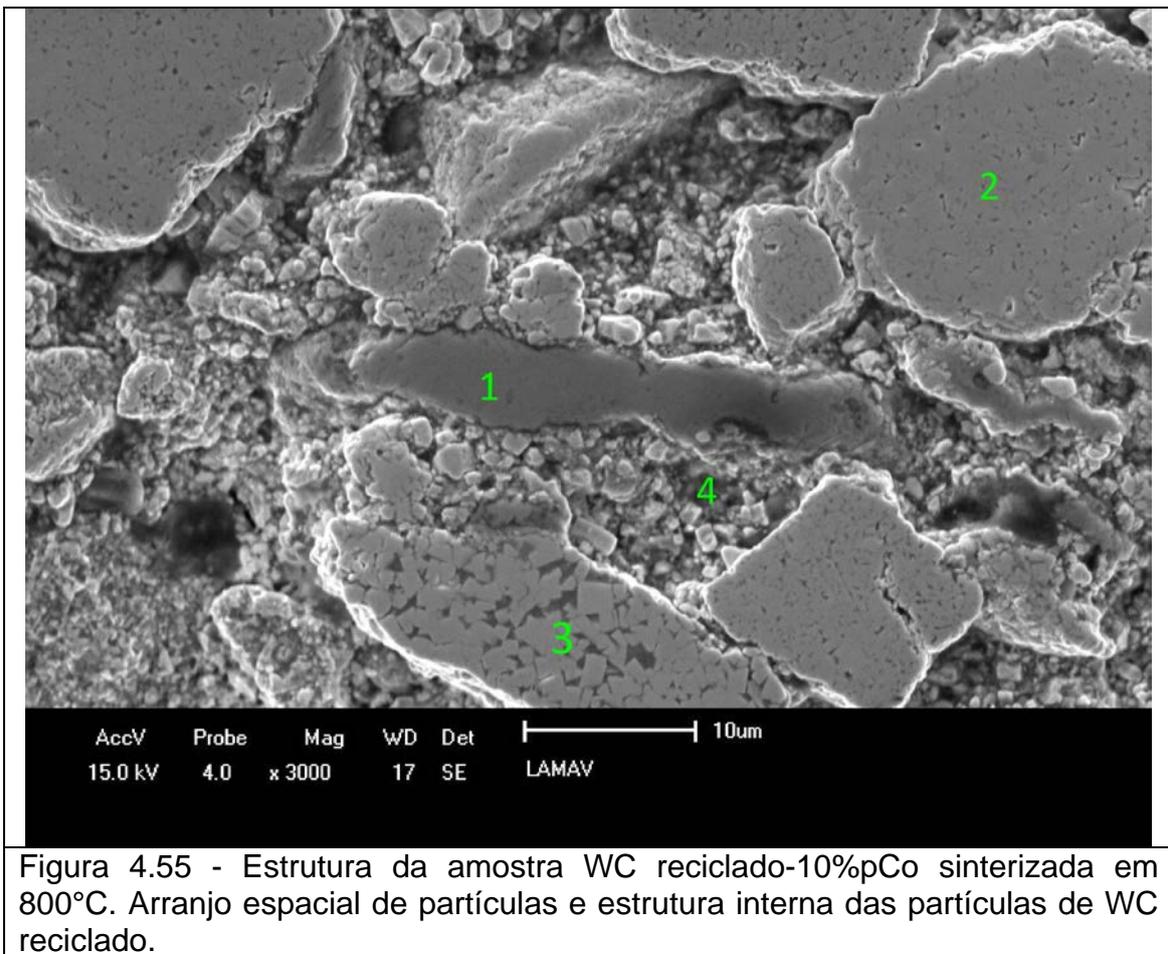


Figura 4.54 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 800°C. Arranjo espacial das partículas de WC reciclado e partícula de ligante.

A Figura 4.55 mostra outra imagem da estrutura, revelando não apenas o arranjo espacial das partículas de diferentes tamanhos, mas também a estrutura das partículas do pó de WC reciclado. Nota-se que há uma partícula alongada, identificada pelo algarismo 1, orientada segundo a direção perpendicular à compactação. Essa partícula foi apontada como sendo de Co pelo EDS. A partícula identificada com o algarismo 2 é de WC reciclado com teor pequeno de ligante. A partícula identificada com 3 é de WC reciclado com partículas de carbeto bem facetadas e com teor de ligante mais elevado do que aquele da partícula 2. O algarismo 4 marca o local em que há partículas bem mais finas de WC reciclado que ocupam o espaço entre as partículas maiores.



B) Temperatura de 1000°C

As Figuras 4.56 a 4.58 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C com alta taxa de aquecimento. A compactidade do arranjo de partículas aumentou, em comparação com aquela de 800°C. Os contornos das partículas não são mais tão nítidos. As partículas de ligante adicionado parecem continuar bem localizadas. Não são vistos sinais claros de que ele se espalhou pelas partículas de WC reciclado. As partículas de WC reciclado parecem ter se deslocado e acomodado seu formato para se encaixar umas com as outras. Porém, poros nos contornos entre as partículas persistem. Percebe-se a fração mais fina do pó de WC reciclado que se aloja entre as partículas maiores deste pó e do ligante Co adicionado.

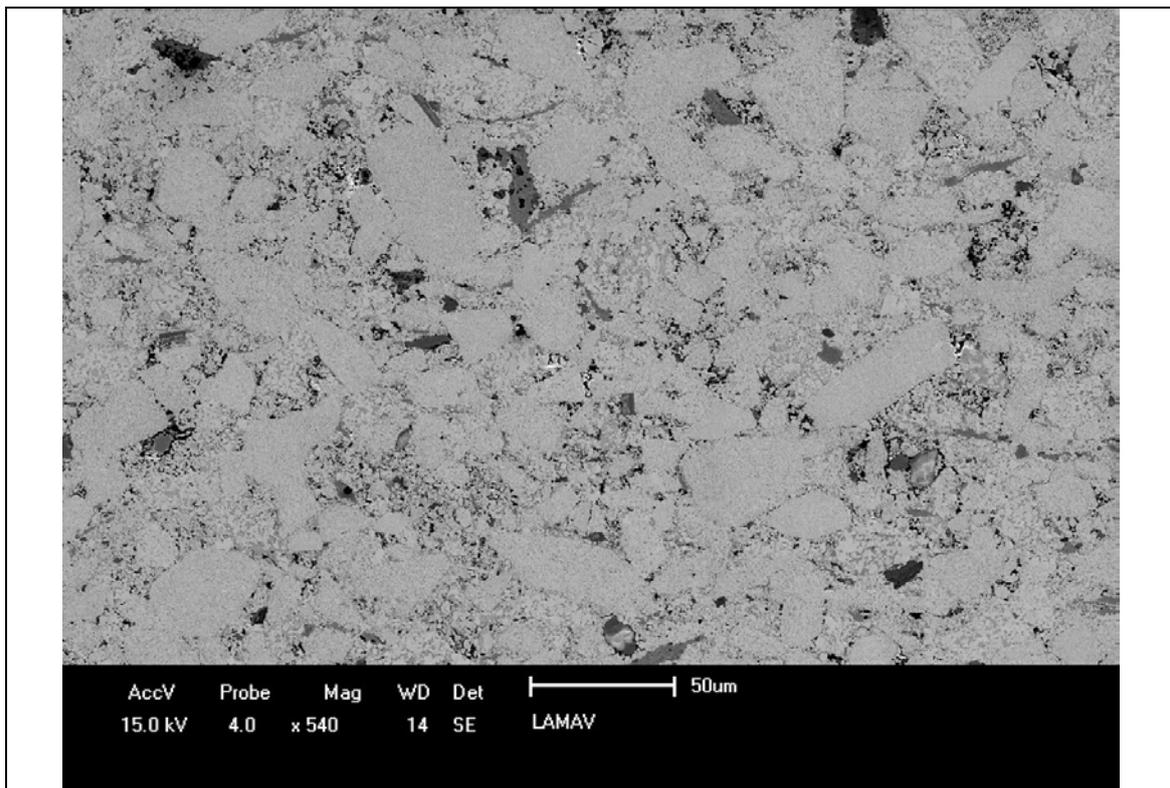


Figura 4.56 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Arranjo mais compacto de partículas.

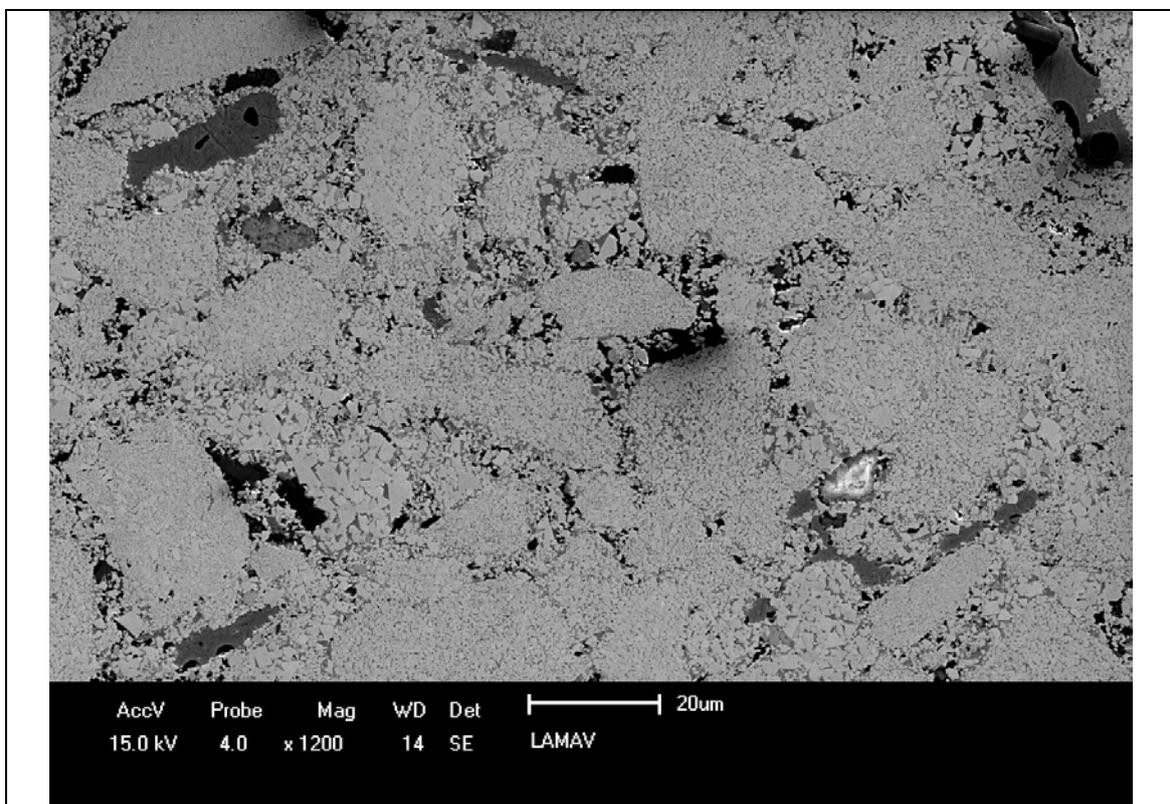


Figura 4.57 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Encaixe de partículas na estrutura.

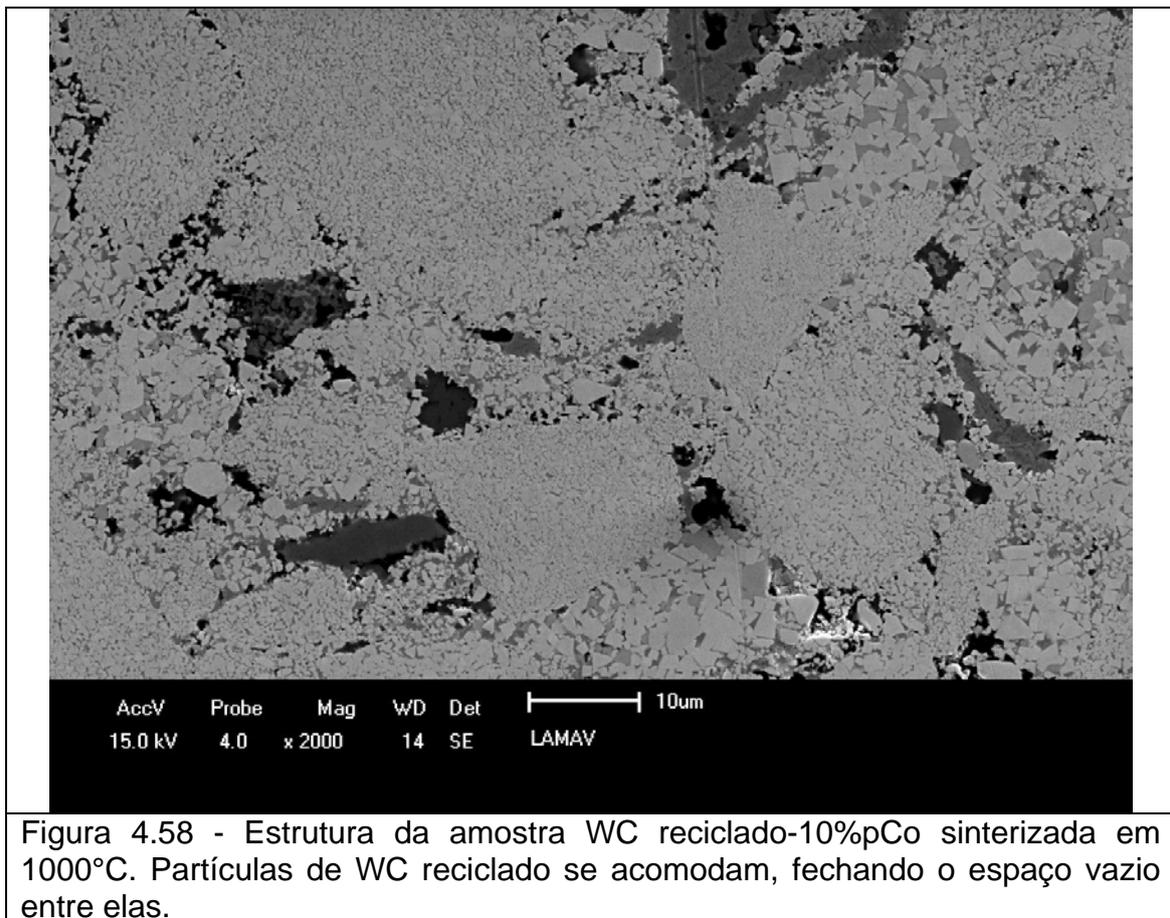


Figura 4.58 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1000°C. Partículas de WC reciclado se acomodam, fechando o espaço vazio entre elas.

C) Temperatura de 1200°C

As Figuras 4.59 a 4.61 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. É possível distinguir os contornos das partículas maiores do pó WC reciclado. Essas partículas se deslocaram relativamente e acomodaram seu formato de modo a diminuir o espaço vazio entre elas (Figura 4.62). A análise de difração de raios X não apontou a presença de carbeto η na estrutura.

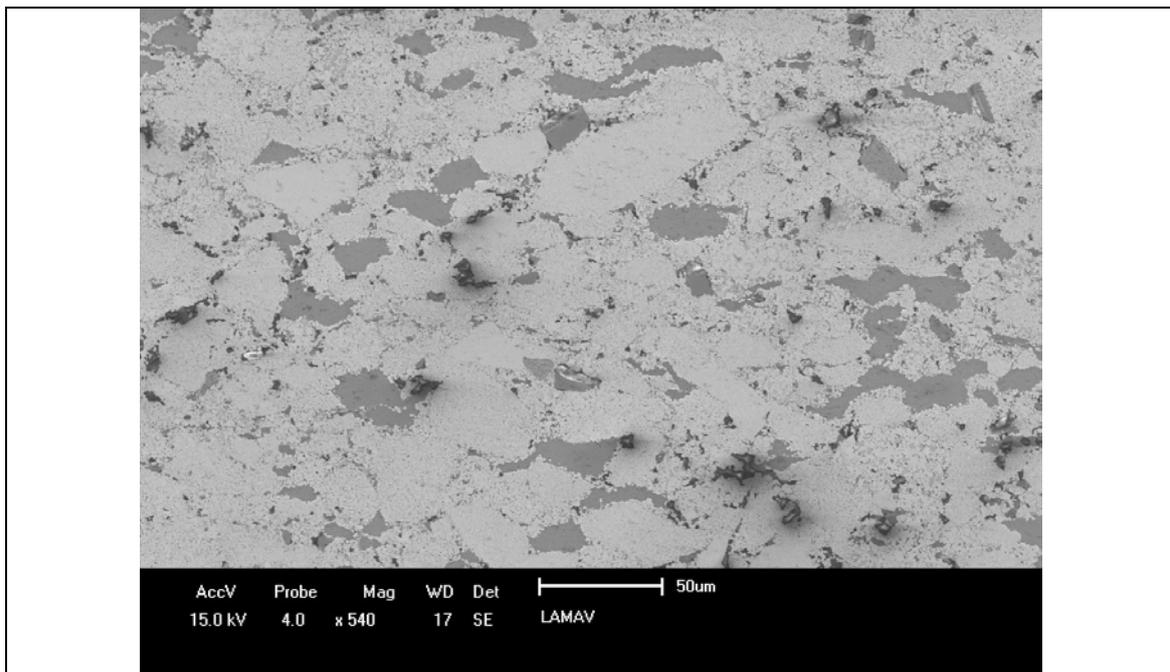


Figura 4.59 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C. Partículas de WC reciclado se acomodando para fechar poros.

As regiões de tonalidade escura na Figura 4.60 mais finas e sinuosas são de ligante. Elas não parecem se espalhar pelas partículas do pó reciclado, como fazia sobre as partículas de WC comercial.

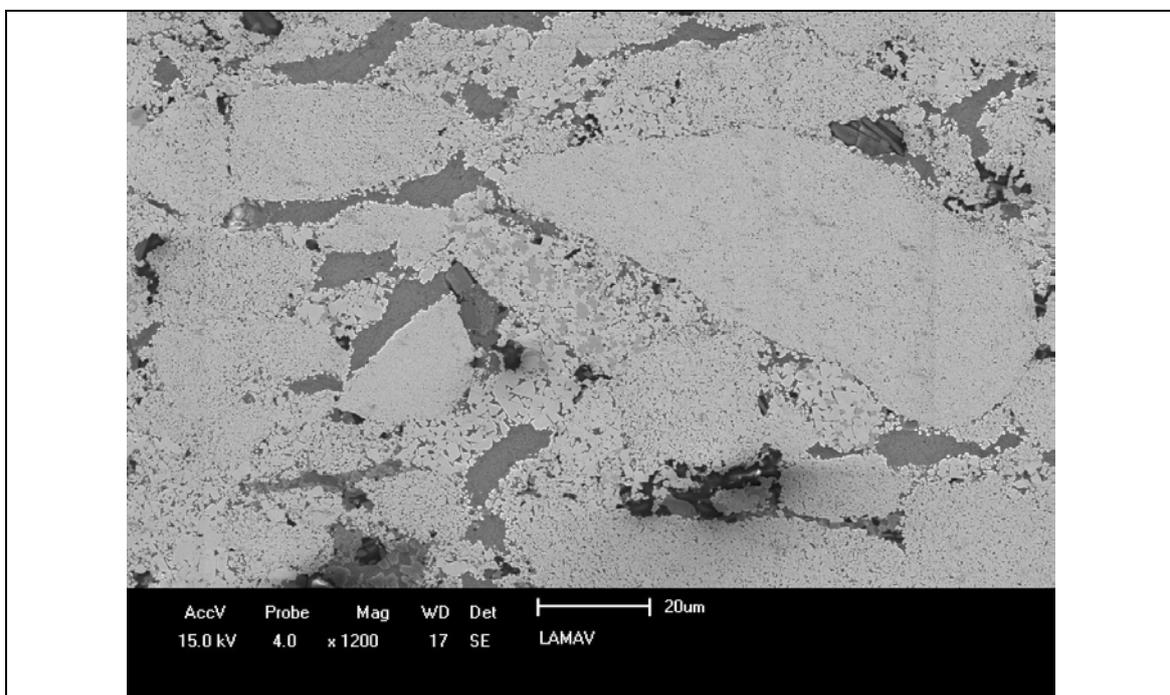
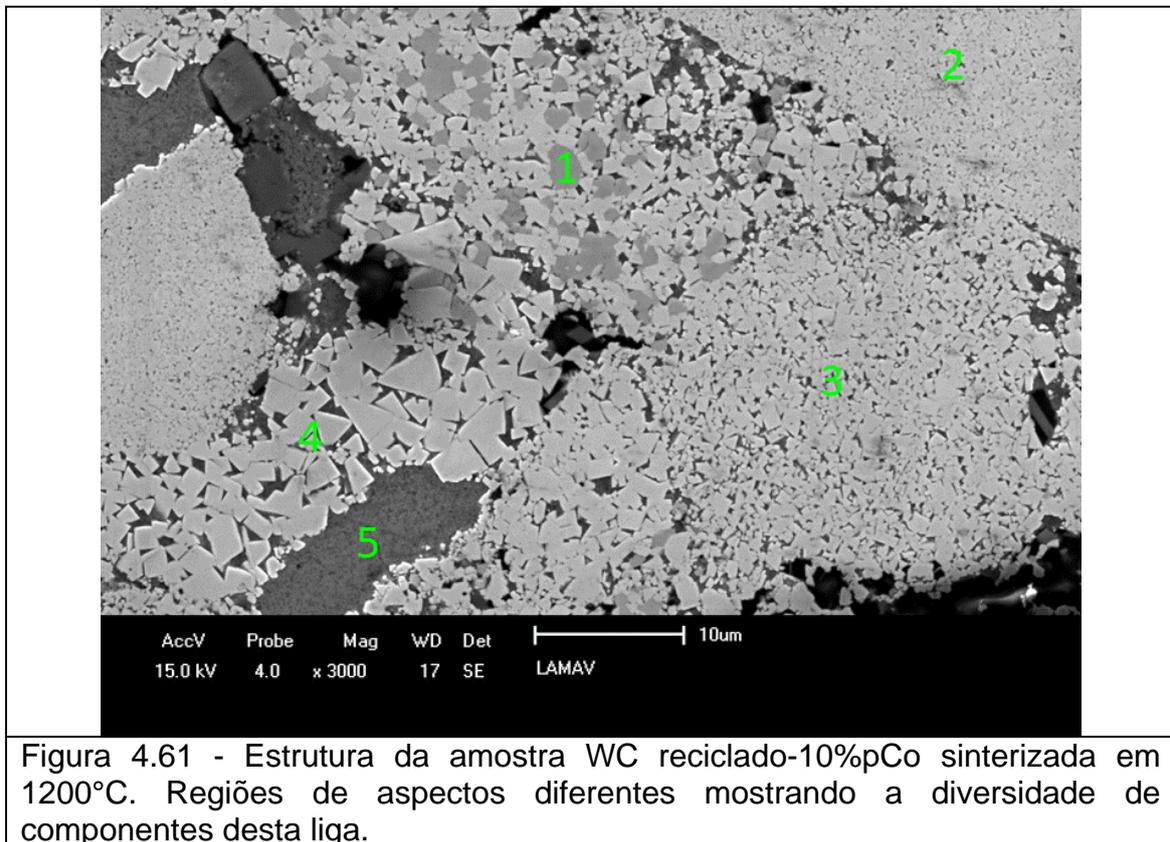


Figura 4.60 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pCo sinterizada em 1200°C. Partículas de WC reciclado, de tonalidade mais clara, com regiões de tonalidade mais escura que podem ser de ligante ou outros constituintes do pó de WC reciclado.

O pó de WC reciclado, como já mencionado, resulta da moagem de pastilhas descartadas de metal duro de origem não controlada. Assim, em sua constituição, podem ser encontradas partículas de ligas WC-Co de diversas granulometrias e composições, bem como vestígios de revestimentos duros aplicados sobre as pastilhas e, até mesmo, restos de pastilhas cerâmicas e de *cermets*. Sem mencionar impurezas introduzidas no estágio de coleta e manuseio do material.

As regiões de tonalidade escura presentes na estrutura, que podem ser vistas nas amostras preparadas com o pó reciclado podem ser de diferentes materiais, e não apenas de ligante. Análises de EDS feitas sobre algumas dessas partículas identificaram o ligante adicionado, mas também os elementos Ti e Al, que só poderiam pertencer ao pó de WC reciclado.



A Figura 4.61 mostra diferentes aspectos que a estrutura desta liga pode apresentar em regiões muito próximas. As regiões marcadas pelos algarismos 2, 3 e 4 são de partículas de WC reciclado procedentes de ligas WC-Co de granulometrias fina, média e grossa, respectivamente. A região marcada com 1 é de uma partícula de WC reciclado de uma liga contendo um carbeto cúbico, além do WC. O algarismo 1 está justamente sobre um grão de um carbeto cúbico,

identificado por ter formato e tonalidade diferentes daquelas do WC. A região identificada pelo número 5 é de traços de algum revestimento ou pastilha de *cermet*.

4.3.3.4 - Liga WC reciclado-Fe-Ni-Co

A) Temperatura de 800°C

As Figuras 4.62 e 4.63 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co.

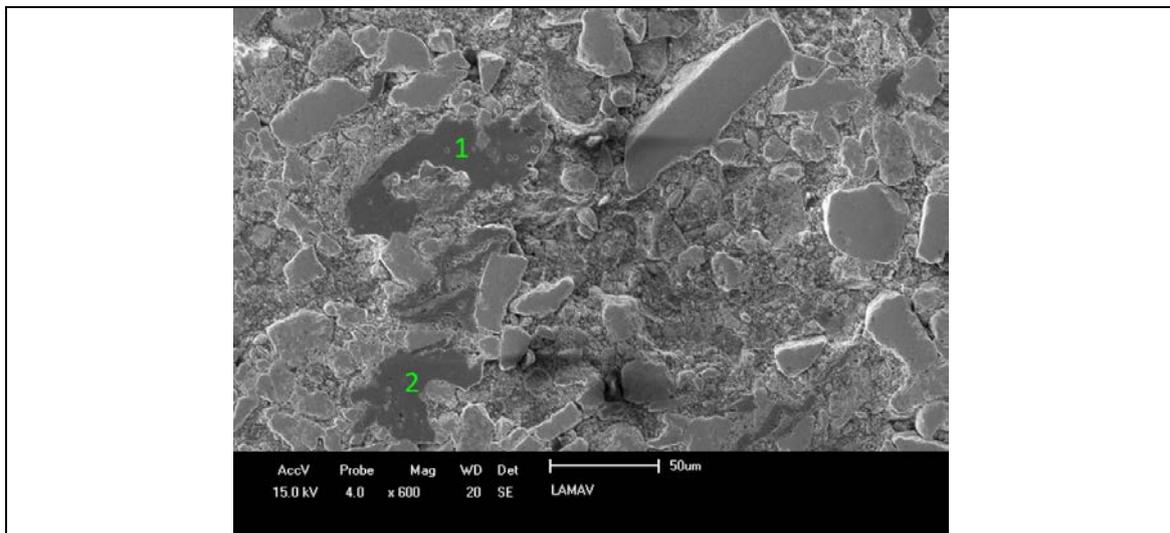


Figura 4.62 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Distribuição e arranjo de partículas de WC reciclado e de ligante na estrutura.

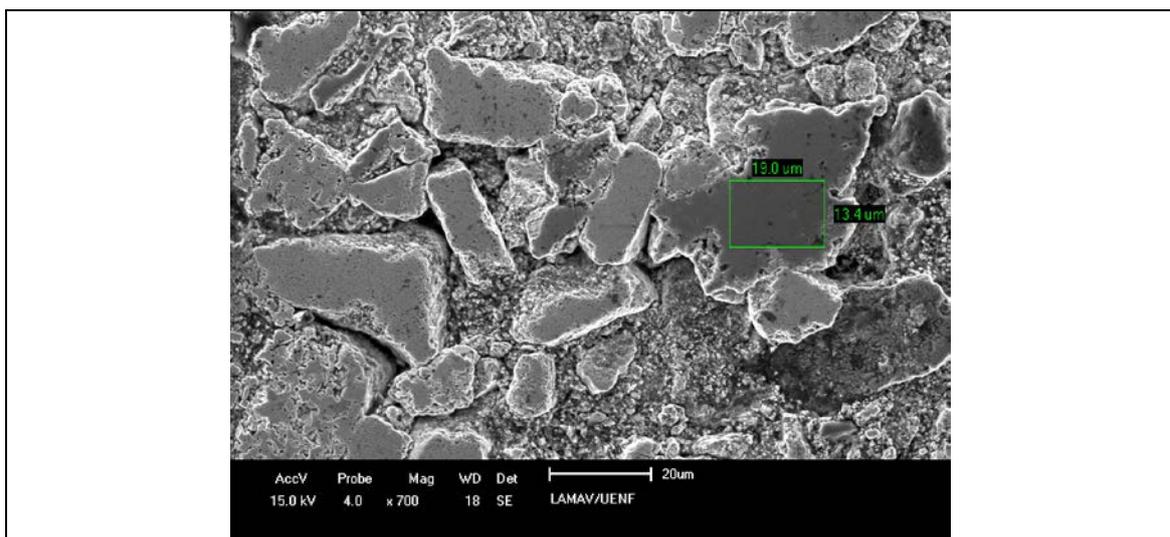
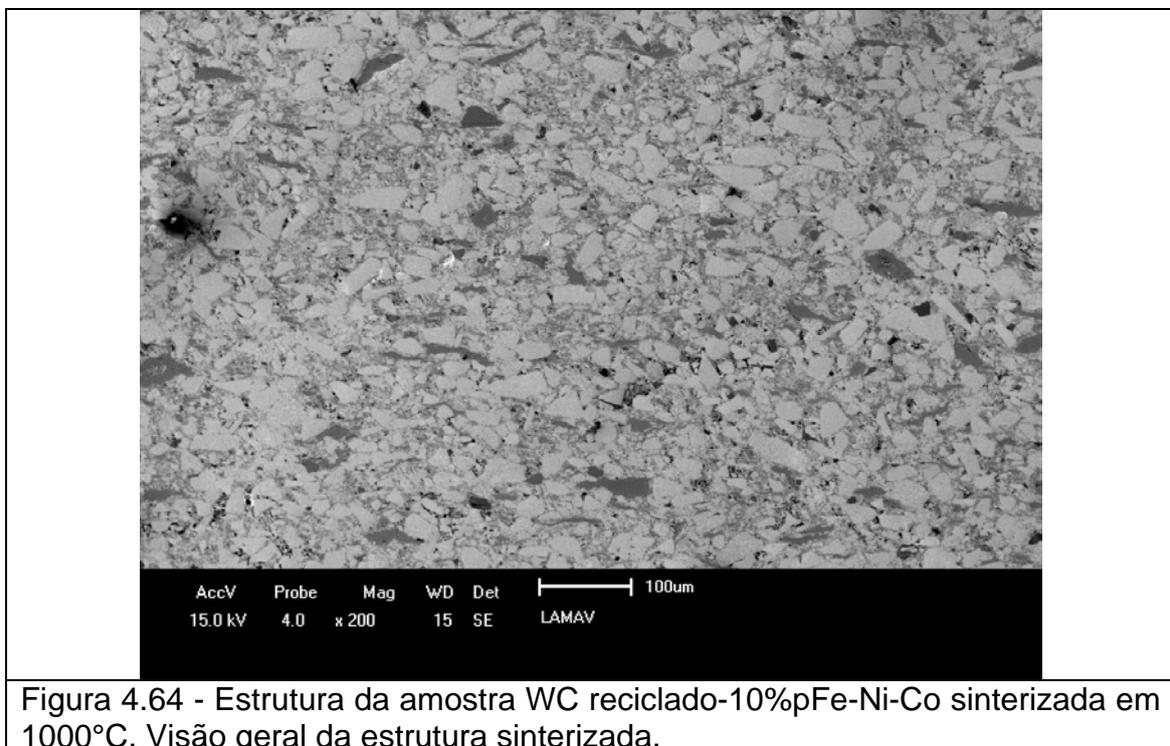


Figura 4.63 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 800°C. Grande partícula de Fe-Ni-Co em destaque.

As partículas finas de WC reciclado (finos da moagem) ocupam espaço entre as partículas maiores do próprio WC reciclado e do ligante (Figura 4.62). Quando isso não ocorre, observa-se um espaço vazio entre as grandes partículas de WC reciclado, como mostra a Figura 4.63. As partículas de ligante, identificadas na Figura 4.62 pelos algarismos 1 e 2, e em 4.63 pelo retângulo, não aparentam ter se espalhado pela estrutura, mas algumas partículas mais finas de carbeto parecem ter aderido a elas.

B) Temperatura de 1000°C

As Figuras 4.64 a 4.67 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C com alta taxa de aquecimento. Com o aumento da temperatura de sinterização, a estrutura tornou-se mais densa, seja pela acomodação da forma das partículas, seja por seu deslocamento. A Figura 4.64 dá uma visão geral da estrutura. A difração de raios X dessa amostra não apontou a presença da fase η carbeto, mas da fase martensita.



O ligante Fe-Ni-Co consegue aparentemente se distribuir melhor pela estrutura do que o Co por ser mais fino. A Figura 4.65 mostra as partículas de

WC reciclado envoltas por camadas de ligante. A grande partícula alongada identificada pelo algarismo 1 é de Fe-Ni-Co.

Quando o ligante não está presente, o espaço entre as partículas grandes de WC reciclado permanece vazio, ou é ocupado pelos finos de moagem. A Figura 4.69 mostra os finos de moagem entre partículas maiores, dando origem a uma porosidade fina.

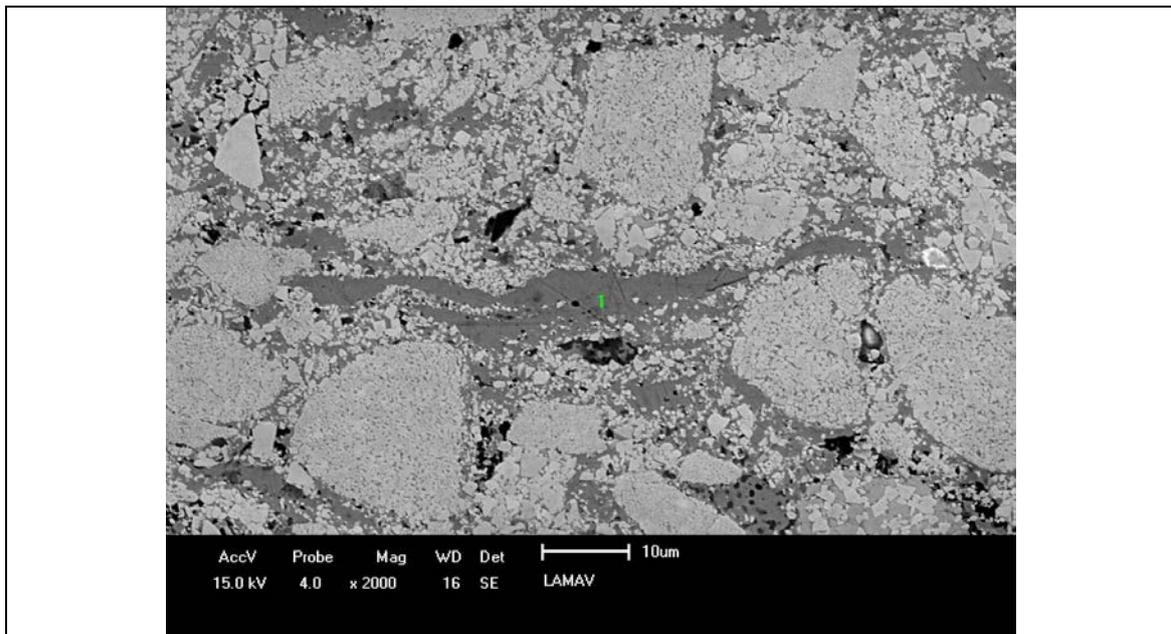


Figura 4.65 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Partículas de WC reciclado envoltas por ligante Fe-Ni-Co.

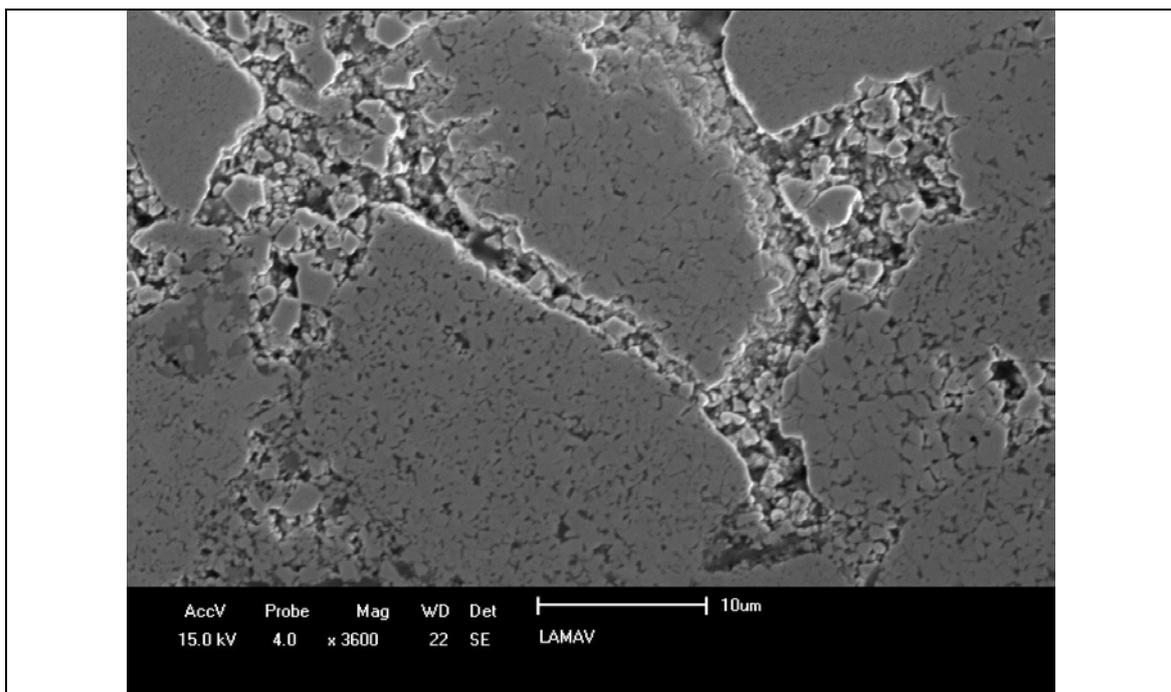


Figura 4.66 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Finos de moagem e poros entre partículas grandes de WC reciclado.

A Figura 4.67 mostra uma grande partícula de WC sendo cercada por ligante. É assim que o ligante se espalha e recobre as partículas de WC.

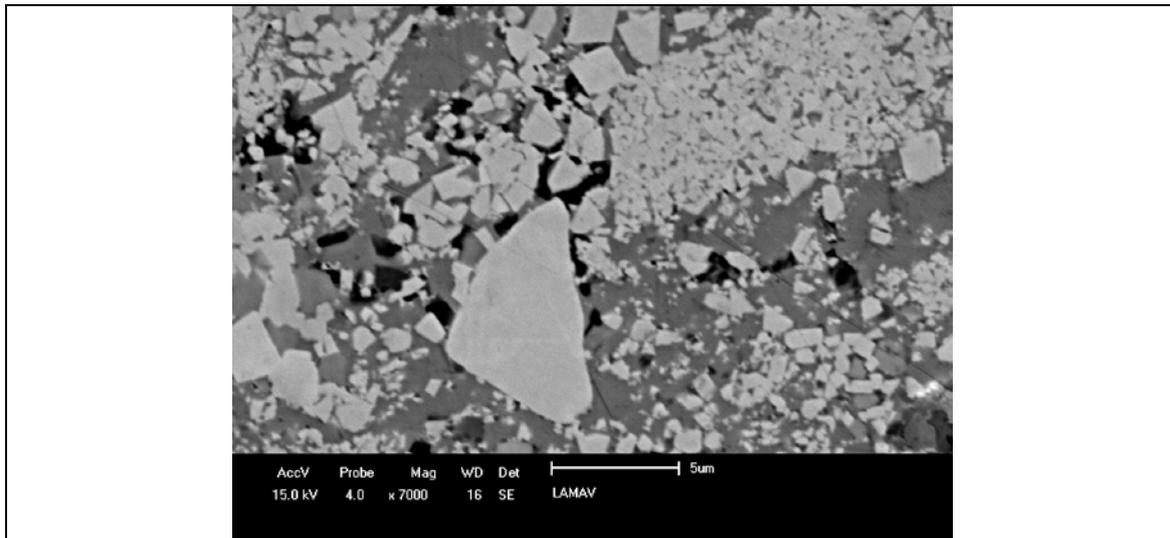


Figura 4.67 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1000°C. Grande monocristal de WC sendo coberto por ligante.

C) Temperatura de 1200°C

As Figuras 4.68 a 4.70 mostram a estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C com alta taxa de aquecimento. A estrutura continuou a densificar, ao fechar os poros entre as partículas grandes de WC reciclado, como mostra a Figura 4.68. Esses poros são agora menores em volume e número, porém ainda existem, como mostram com mais detalhes as Figuras 4.69 e 4.70. A difração de raio x não detectou a presença de carbetto η .

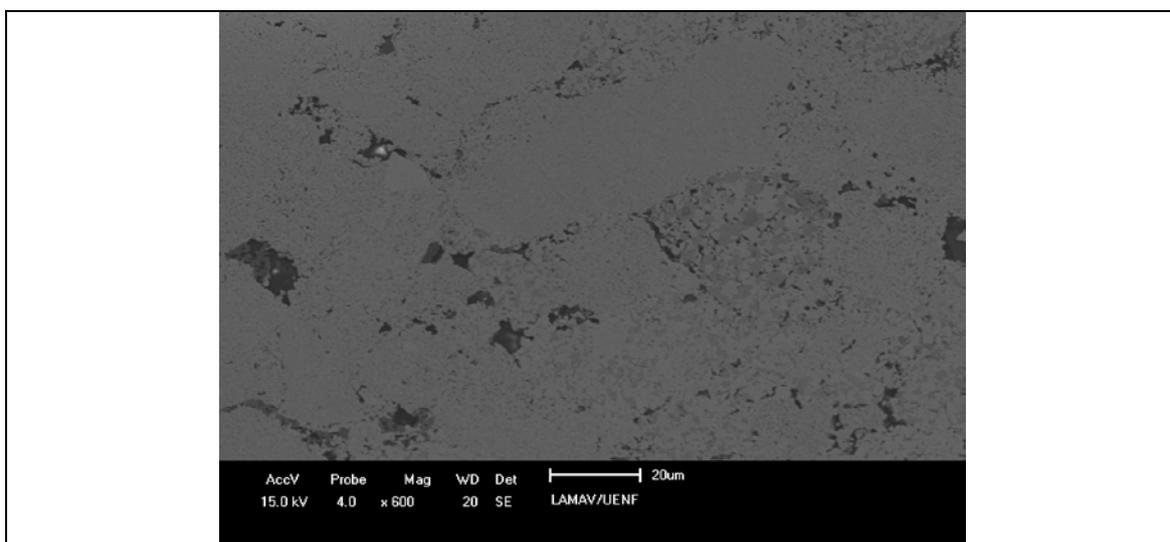


Figura 4.68 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Poros residuais nos contornos das grandes partículas de WC reciclado.

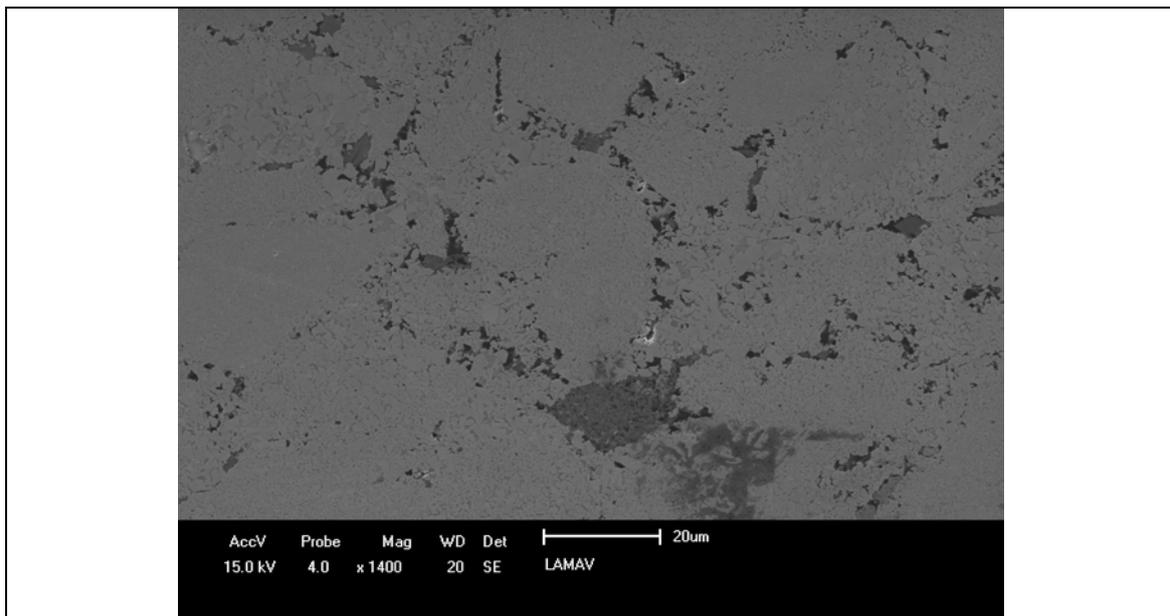


Figura 4.69 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Acomodação das partículas de WC e porosidade residual.

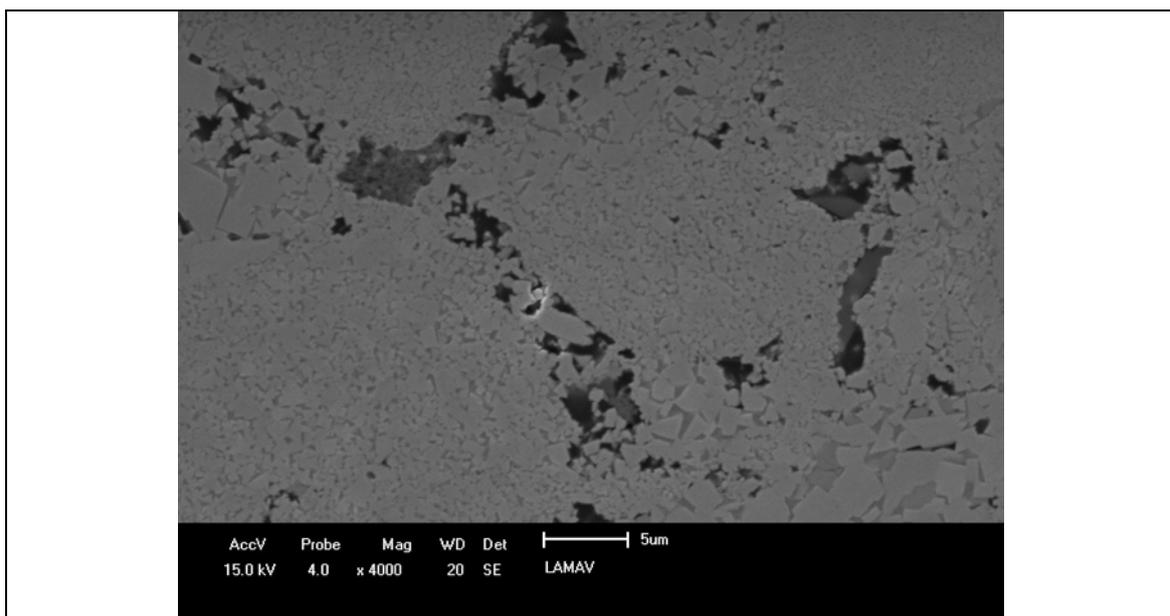


Figura 4.70 - Estrutura da amostra WC reciclado-10%pFe-Ni-Co sinterizada em 1200°C. Detalhe dos poros residuais no entorno das partículas de WC reciclado.

4.4 - Taxa de Densificação das Estruturas com Diferentes Carbetos e Ligantes

As Figuras 4.28, 4.30 e 4.31 mostram as curvas de contração das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co sinterizadas em alta e baixa taxas de aquecimento. As

Figuras 4.71 e 4.72 mostram as curvas de contração das ligas WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co sinterizadas com alta taxa de aquecimento.

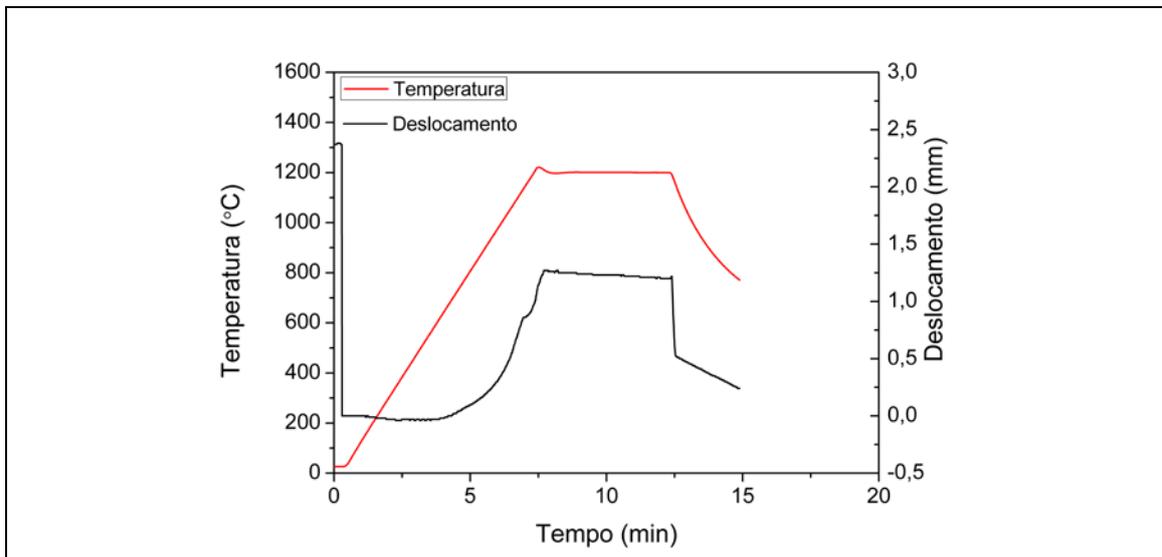


Figura 4.71 - Curva de contração linear SPS da amostra WC reciclado-Co sinterizada até 1200°C com alta taxa de aquecimento e pressão de 80MPa.

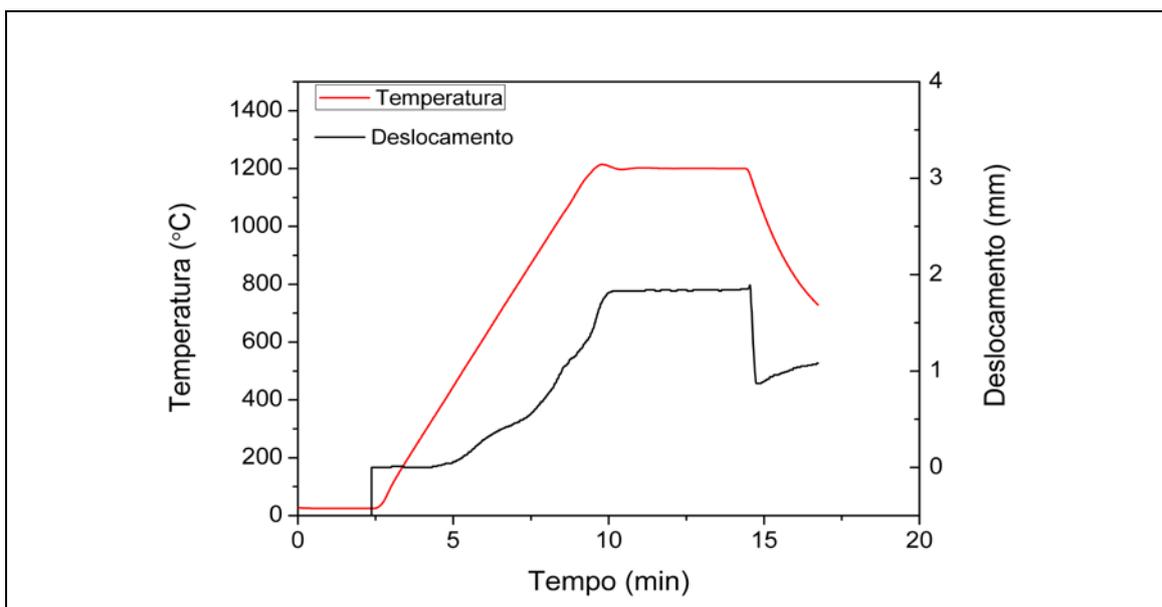


Figura 4.72 - Curva de contração linear SPS da amostra WC reciclado-Fe-Ni-Co sinterizada até 1200°C com alta taxa de aquecimento e pressão de 80MPa.

O início da contração da liga WC reciclado-Co ocorre em temperatura inferior do que aquele da liga WC-Co. A partir deste início, a taxa de contração começa a aumentar lentamente, enquanto na liga WC-Co, a taxa de contração aumentava subitamente desde o início. Outra diferença entre as ligas é que para a liga WC reciclado-Co, há uma mudança da taxa de contração, em cerca de

1130°C, em que a curva forma um “joelho”. Isso deve ser indicativo de uma mudança de mecanismo de densificação. Porém, os experimentos realizados não permitem qualquer conclusão mais específica sobre isso.

O início da contração da liga WC reciclado-Fe-Ni-Co começa ainda mais cedo do que para a liga WC reciclado-Co, em 360°C, porém o aumento da taxa de contração a partir dessa temperatura é ainda mais gradual e a taxa de contração exibe uma variação suave, até a isoterma, quando tende a zero.

4.5 - Modelo de Sinterização por SPS em Estado Sólido

4.5.1- WC-Co e WC-Fe-Ni-Co

A Figura 4.73 descreve como a estrutura evolui desde a situação inicial, em que somente a pressão está aplicada, até o final da isoterma na temperatura máxima. O diagrama descritivo pressupõe que as partículas de ligante são bastante maiores do que as partículas de WC, como é o presente caso. Independentemente do tipo de ligante usado, se Co ou Fe-Co-Ni, a estrutura evolui conforme o sentido indicado pelas setas.

A estrutura inicial é constituída de partículas de ligante dispersas entre as partículas de WC, sob a pressão da SPS (primeira Figura da sequência em 4.73). À medida que a temperatura aumenta com aquecimento rápido, o ligante começa a se espalhar, primeiro sobre a superfície das partículas de WC diretamente em contato, depois, a partir dessas, por sobre as demais (segunda Figura da sequência em 4.73).

A sinterização convencional, realizada sem uso de compactação, não registra contração da estrutura em temperaturas inferiores ao início do espalhamento e até um pouco superiores a ela, a depender da granulometria dos pós usados (da Silva, 1996). Portanto, a contração verificada na estrutura da liga WC-Fe-Ni-Co em torno de 350°C deve ser resultado do rearranjo de partículas produzido pela compactação. A curva de contração da liga WC-Co não registrou densificação em baixa temperatura. A razão disso deve ser a granulometria mais grossa do Co.

As partículas de ligante devem atuar como lubrificante, facilitando o movimento de rearranjo das partículas de WC. Como as partículas de Fe-Ni-Co são mais numerosas, porque são mais finas, seu efeito lubrificante é maior. Tão logo as partículas se rearranjam e assumem novas posições mecanicamente

estáveis, a estrutura para de contrair. Esse mecanismo de rearranjo e acomodação de partículas em decorrência da compactação corresponde ao primeiro pico da curva modelo de taxa de contração, e ao vale que segue, exibidos na Figura 4.74.

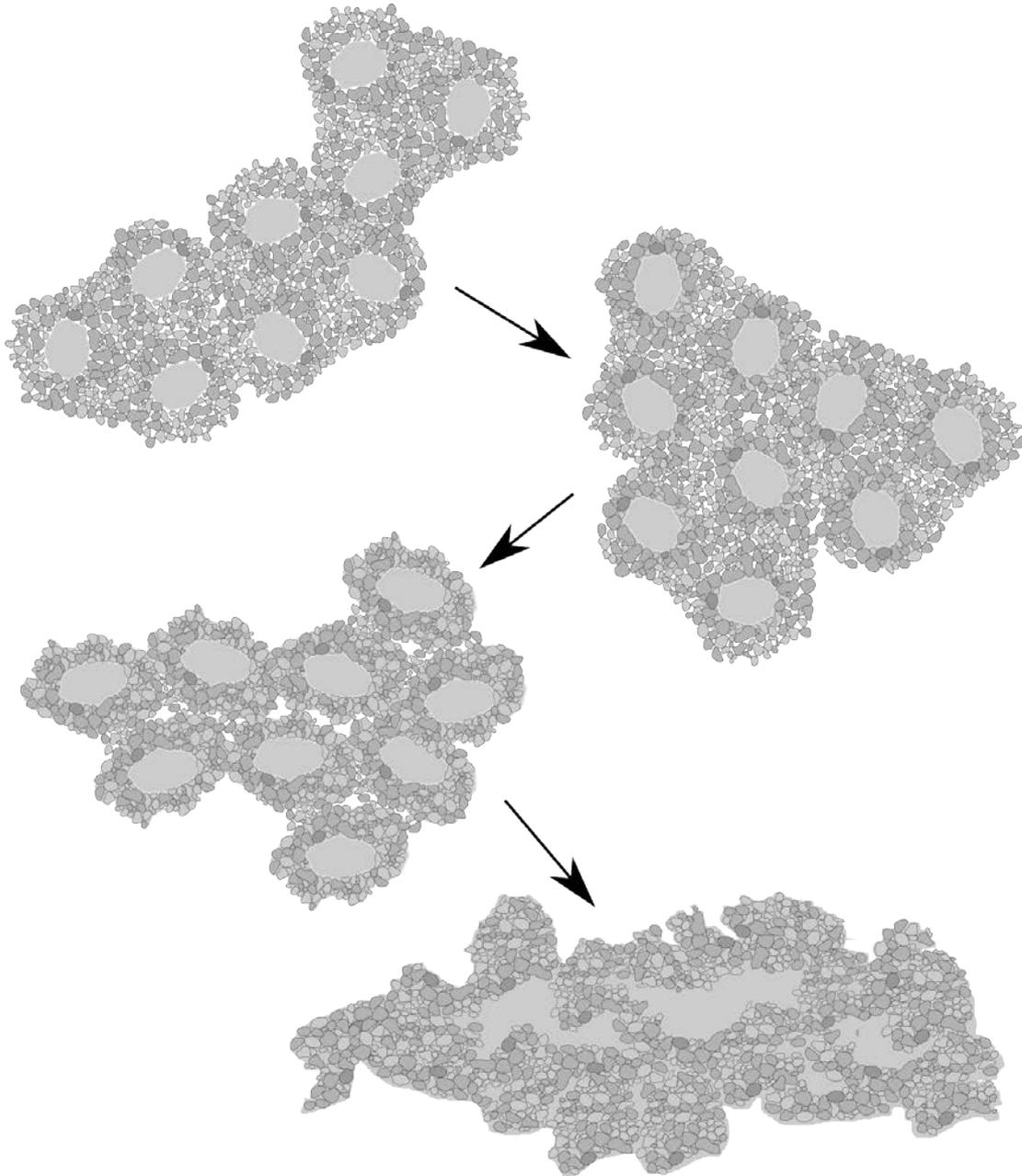


Figura 4.73 - Modelo de sinterização SPS de misturas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co. As partículas grandes em tonalidade cinza clara representam o ligante. As demais partículas representam o WC.

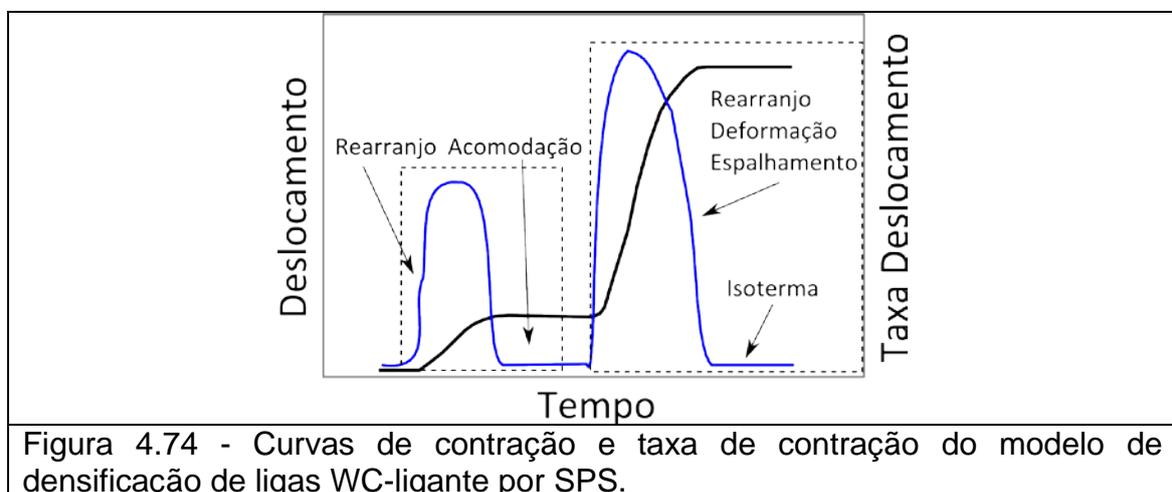
A continuação do aquecimento promove mais espalhamento do ligante, que envolve mais partículas de WC e forma aglomerados WC-ligante com maior empacotamento. A formação dos aglomerados envolve o movimento de

partículas de WC na direção do aglomerado. Isso, por um lado, aumenta a compactação de partículas no aglomerado. Por outro lado, cria poros na margem dos aglomerados. A terceira Figura da sequência em 4.73 ilustra a situação.

O espalhamento de ligante sobre as partículas de WC cria uma camada lubrificante sobre as partículas. Além disso, a elevada temperatura e a pressão sobre a estrutura produz a deformação plástica do ligante. O resultado disso é a movimentação das partículas de WC por efeito da lubrificação do ligante, pela força de capilaridade do ligante que se espalha sobre o WC e pela deformação das partículas de ligante, que começam a se alongar, alinhadas ortogonalmente à direção de compactação. A terceira Figura 4.73 da sequência também mostra isso.

A continuidade desses processos pode fazer o ligante chegar ao redor de todas as partículas de WC e levar à completa densificação da estrutura. Também forma uma estrutura texturizadas, com lagos de ligantes alongados e alinhados de acordo com a direção de compactação.

Esses mecanismos de densificação iniciam logo após o começo do espalhamento do ligante e produzem rápida densificação. Na Figura 4.74, o segundo pico de taxa de contração corresponde aos mecanismos citados.



As curvas de contração das ligas WC-Co e WC-Fe-Ni-Co com aquecimento em rampas mostraram que, quando se atinge isotermas, a taxa de contração diminui ou se anula. O segundo caso ocorre quando a estrutura possui pouca porosidade residual. As curvas de dilatométrica da sinterização convencional mostraram (da Silva, 1996) que a contração tende a zero ao se chegar em isotermas. Isso demonstra que o aquecimento promove o

espalhamento de ligante. O ligante deixa de se espalhar em isotermas. Por isso, a estrutura não densifica.

Na SPS, a isoterma paralisa o espalhamento do ligante. Com isso, sua contribuição para a densificação cessa, porém a estrutura continua a contrair, em taxa inferior, devido ao efeito da pressão de compactação, que promove deformação plástica do ligante. Se a isoterma ocorre quando a estrutura possui porosidade elevada, a deformação plástica (fluência) do ligante promove densificação. Se a porosidade é pequena, praticamente não se tem mais densificação. Esse resultado ilustra o papel importante do aquecimento na densificação. Ele produz o espalhamento rápido do ligante, que, por sua vez, produz força de capilaridade para densificação e torna o ligante um bom lubrificante para permitir o deslocamento de partículas de WC.

4.5.2- WC reciclado-Co e WC reciclado-Fe-Ni-Co

A Figura 4.75 descreve a evolução da estrutura das ligas WC reciclado-ligante (Co e Fe-Ni-Co) em função da temperatura de sinterização em SPS, enquanto a Figura 4.76 indica, nas curvas modeladas de contração e de taxa de contração, as etapas de densificação que ocorrem no curso do processo.

O pó de WC reciclado é o produto da moagem de alta energia de pastilhas descartadas de metal duro de composições e de granulometrias diferentes. Portanto, as partículas desse pó são compósitos consolidados da fase carbeto e de ligante.

A moagem produziu partículas grandes, angulosas, algumas das quais equiaxiais, enquanto outras, alongadas, com tamanho que pode chegar a 40 μ m. As partículas alongadas tendem a se alinhar perpendicularmente, de acordo com a direção de compactação empregada. A moagem também produziu uma significativa parcela de partículas finas, denominadas de finos de moagem. Esses finos formam uma massa que se acomoda entre as partículas maiores. As partículas de ligante estão dispersas em meio às partículas grossas e finas de WC reciclado.

Em baixas temperaturas, inferiores ao espalhamento do ligante, qualquer densificação ocorre por rearranjo de partículas causado pela pressão de compactação. Assim, como nas ligas WC-ligantes, o ligante atua como lubrificante. Liga WC reciclado-Co começou a contrair em 570°C, enquanto a liga

WC reciclado-Fe-Ni-Co começou em 360°C. A diferença atribui-se à maior finura do pó de Fe-Ni-Co, o que dá maior efeito “lubrificante”.

A primeira ilustração da Figura 4.75 descreve a estrutura após o início do espalhamento do ligante. As partículas de ligante estão deformadas pela compactação na direção perpendicular àquela da aplicação da carga e alinhadas. Além disso, pequenas partículas de WC reciclado estão fixadas na superfície das partículas de ligante, formando o aglomerado. A formação dos aglomerados só é possível com os finos de moagem, pois as partículas maiores não se deslocam tão facilmente pela estrutura como o pó de WC comercial.

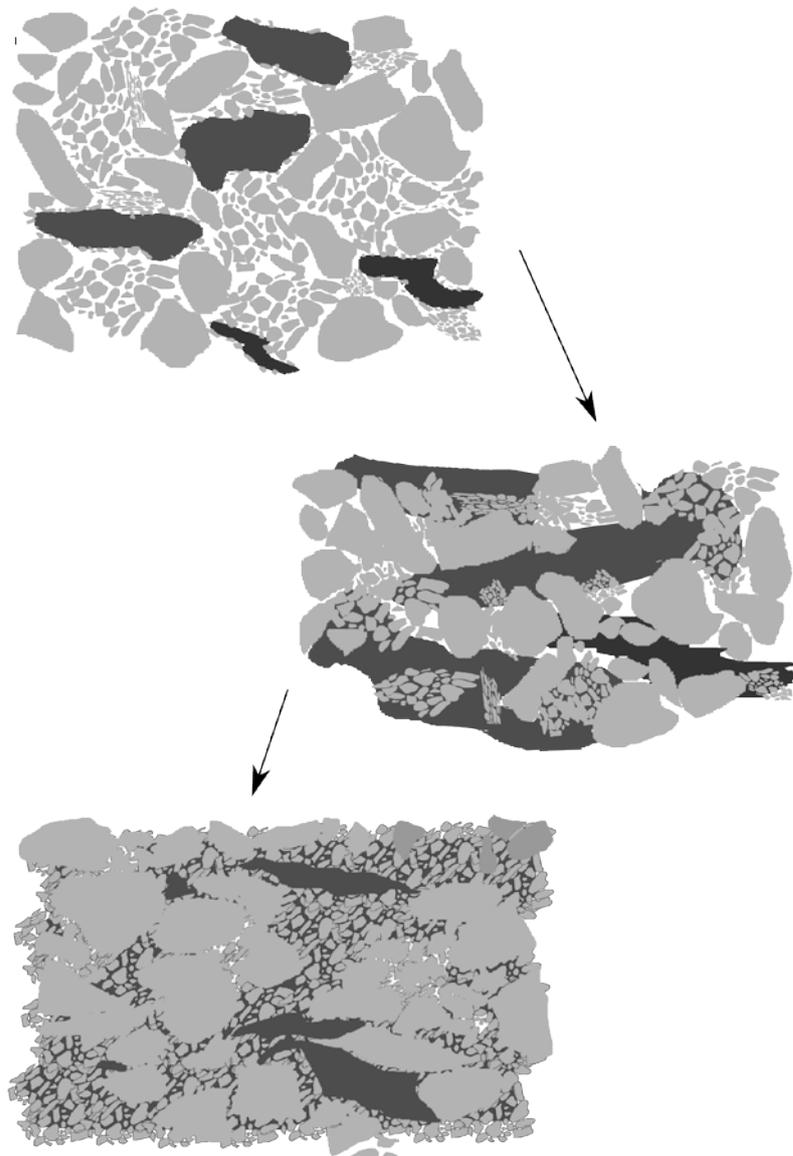


Figura 4.75 - Modelo de sinterização SPS de misturas WC Reciclado-Co e WC Reciclado-Fe-Ni-Co. As partículas grandes em tonalidade cinza clara representam as partículas de WC reciclado. As regiões de tonalidade mais escura representam o ligante.

Com o aumento da temperatura, o ligante se espalha mais (entre os finos de moagem, com mais facilidade), mas também unindo partículas maiores de WC reciclado. Neste estágio de espalhamento, o ligante funciona como lubrificante de forma mais eficaz, facilitando o movimento das partículas de WC reciclado. A estrutura diminui a porosidade. A segunda ilustração da Figura 4.75 descreve esses mecanismos.

No interior das partículas de WC reciclado também há ligante, que envolve os grãos de WC lá existentes – portanto, ele não se espalha – e sofre o efeito da temperatura e da pressão. O ligante que existe nas partículas possibilita a deformação dessas partículas por fluência. Assim, as partículas de WC reciclado sofrem deformação de acordo com as tensões que atuam sobre cada uma. Essas tensões promovem a acomodação da forma das partículas que leva ao fechamento dos poros. A acomodação dessa forma já se inicia nas temperaturas em que há o espalhamento do ligante.

O prosseguimento do aquecimento move o ligante, por espalhamento sobre as partículas de WC reciclado, mas também as deforma por fluência. As próprias partículas de WC reciclado sofrem fluência e se deformam. A mudança de formato dessas partículas faz com que os contornos das partículas se ajustem de modo a diminuir o espaço vazio entre elas. Este é um importante mecanismo de densificação nesse estágio. O ligante que infiltra esses espaços fecha definitivamente os poros.

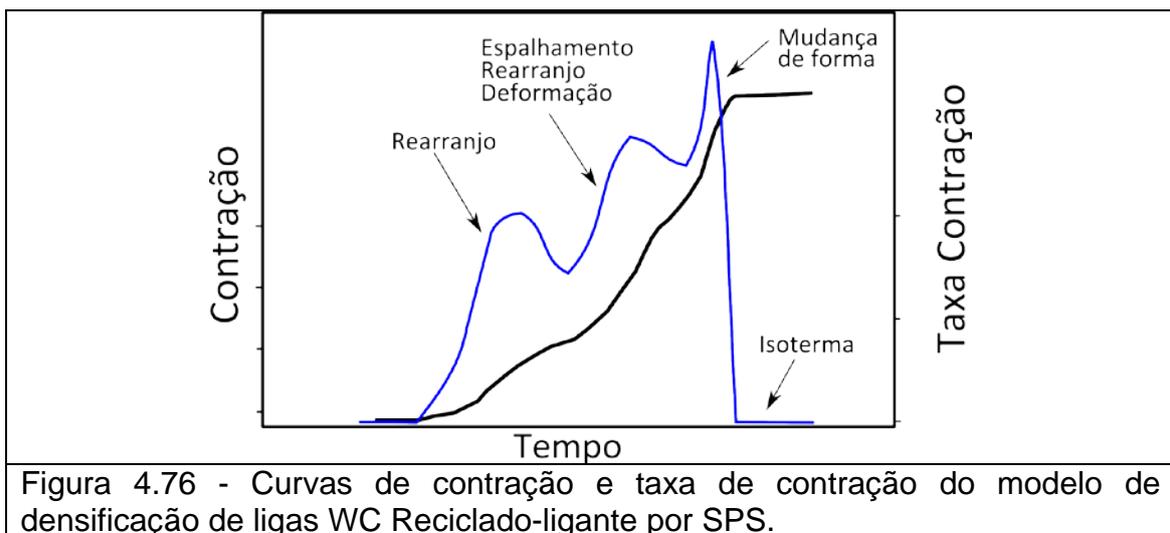
Poros residuais permanecem em locais, entre partículas de WC reciclado em que o ligante não chegou e a deformação não conseguiu produzir encaixe perfeito entre contornos. Deve ser salientado que entre as partículas de WC, encontram-se algumas menos suscetíveis à fluência (as com menos ligante, por exemplo). Essas não acomodam seu formato tão facilmente e isso pode deixar poros residuais em seu entorno.

A Figura 4.76 é um modelo de curvas de contração e de taxa de contração para ligas preparadas com WC Reciclado e ligantes (Co e Fe-Ni-Co). Ao contrário das ligas com WC comercial, que apresenta estágios separados de densificação, as ligas que usam o pó reciclado apresentam contração gradual durante todo o período da SPS, exceto na isoterma, em que a taxa de contração tende rapidamente a zero. Apenas variações suaves da taxa de contração indicam o predomínio de algum mecanismo de densificação sobre os demais.

Logo após o início da contração (Figura 4.76), em temperaturas abaixo do espalhamento do ligante, a densificação ocorre por rearranjo de partículas sob ação da força de compactação. Para esse mecanismo, as partículas de ligante facilitam ao atuar como lubrificante. Como as partículas de Fe-Ni-Co são mais finas, lubrificam melhor e a mistura com este ligante começa a densificar em temperaturas menores. O primeiro pico da curva de taxa de contração corresponde a este mecanismo.

Quando o ligante começa a se espalhar, os mecanismos de densificação de fluência do ligante e deslocamento de partículas do WC reciclado facilitada pela lubrificação do ligante, ambas sob efeito da compactação, passam a dominar. Isso é representado pelo segundo pico da taxa de contração.

O terceiro pico de taxa de contração corresponde à forte deformação das partículas de WC reciclado, que alteram a forma para encaixar seus contornos, reduzindo o espaço vazio entre elas.



4.5.3 - Comparação entre a estrutura sinterizada por SPS e a estrutura sinterizada convencionalmente.

As Figuras 4.77 e 4.78 mostram as estruturas da amostra WC-10%pCo sinterizadas em forno convencional por 1400°C por 60 minutos em vácuo de 10^{-2} Torr. A taxa de aquecimento é de 3°C/minuto, bastante inferior àquela usada nos experimentos de SPS. A estrutura possui muitos poros isolados de formato arredondado, sem aparentar qualquer alinhamento, como mostra a Figura 4.77.

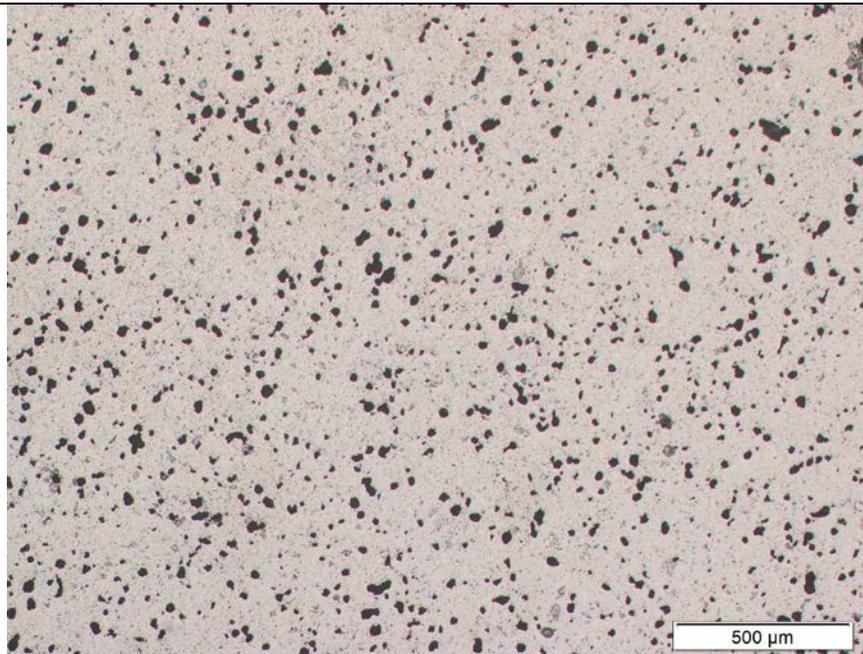


Figura 4.77 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada convencionalmente em 1400°C por 60 minutos. Poros onde antes eram partículas de Co (da Silva, 1996).

A Figura 4.78 mostra a estrutura mais detalhadamente. É possível ver alguns poros grandes isolados e outros menores distribuídos pela estrutura. Observa-se ainda a distribuição de Co entre as partículas de WC.

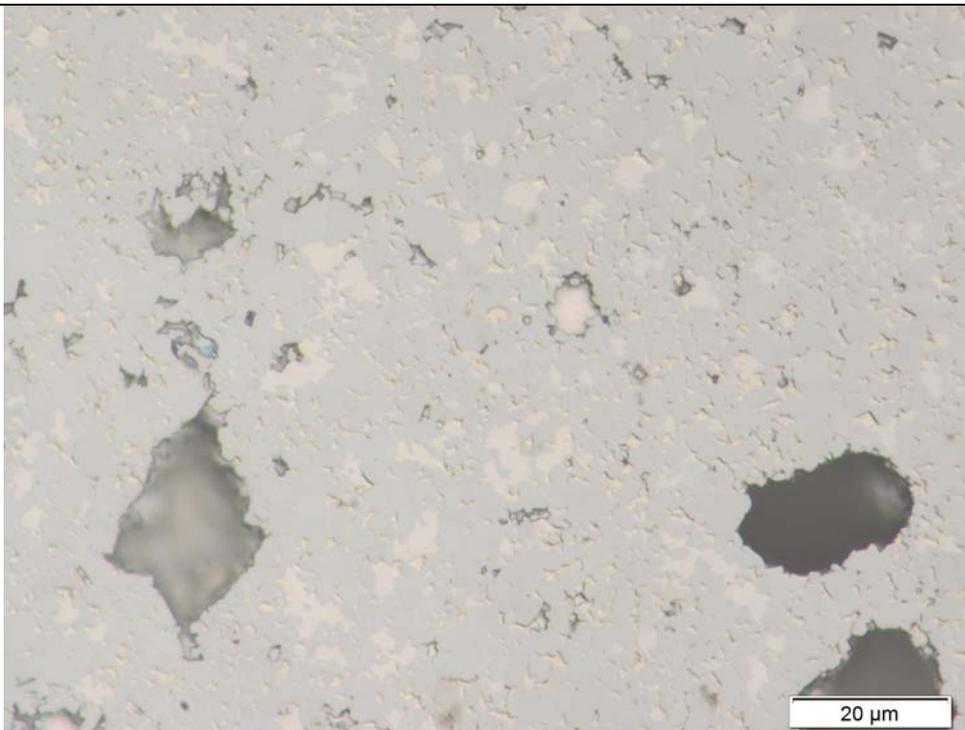


Figura 4.78 - Estrutura da amostra WC-10%pCo sinterizada convencionalmente em 1400°C por 60 minutos. Distribuição de Co entre partículas de WC facetadas (da Silva, 1996).

Em 1400°C, a sinterização ocorre por fase líquida. Este modelo de sinterização foi descrito por Da Silva (1996). Quando o líquido se forma, o Co já está espalhado sobre as partículas de WC. Porém, nessa liga especificamente, as partículas de Co estão aglomeradas. Era esperado que o Co não conseguisse se espalhar em distâncias muito grandes a partir dessas partículas, de modo que grande parte das partículas de WC não está coberta de Co. Portanto, ao se formar, o líquido infiltra pela porosidade, molhando as partículas de WC, promovendo seu rearranjo e preenchendo os poros.

Dessa forma, o líquido é drenado dos locais antes ocupados pelas partículas de Co, dando origem aos grandes poros vistos na estrutura, que são aproximadamente do mesmo tamanho que as partículas de Co. Como a pressão não foi aplicada, não houve deformação e alinhamento das partículas de Co, como visto nas estruturas em que se usou SPS. Os pequenos poros ainda observados indicam que mesmo o líquido por uma hora não conseguiu fechar todos os poros.

Nota-se também que os grãos de WC apresentam facetamento, que é indicativo da ação do mecanismo de solução-precipitação que conduz ao crescimento de grão.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- O pó da liga Fe-Ni-Co é pré-ligado e constituído das fases martensita e austenita.
- O pó de WC reciclado é constituído de partículas angulosas de metal duro de composições e granulometrias distintas, e por finos de moagem dos materiais de origem.
- Densidades relativas acima de 99% foram obtidas com a liga WC-Co em SPS em 1200°C, independentemente da taxa de aquecimento. No caso do ligante Fe-Ni-Co, a máxima densidade foi possível somente em sinterização com rampas de aquecimento, por causa do tempo mais longo de sinterização.
- As durezas das ligas com os ligantes Co e Fe-Ni-Co foram comparáveis e independentes da taxa de aquecimento usada.
- A SPS produz estruturas quase densas com ligantes Co e Fe-Ni-Co e pó de WC comercial, porém estruturas texturizadas conforme a direção de compactação e com lagos de ligante.
- O crescimento é quase totalmente inibido pela SPS, devido à temperatura mais baixa e o tempo mais curto de processamento, sem necessidade de adição de inibidor de crescimento de grão.
- A taxa de aquecimento influencia fortemente a taxa de contração das estruturas das ligas de todas as composições testadas. Quanto maior a taxa de aquecimento, maior a taxa de contração. A taxa de contração diminui ou zera em condições de isoterma, a depender da porosidade existente.

- A maior taxa de contração produzida por aquecimentos mais rápidos não resulta em maior densidade final da estrutura por causa do tempo mais curto de sinterização para aquecimentos mais rápidos.
- As ligas preparadas com WC reciclado e com ambos os ligantes apresentaram dureza comparável entre si e entre aquelas das ligas preparadas com WC comercial, apesar das ligas com WC reciclado apresentarem densidades ligeiramente inferiores.
- Os resultados de dureza e de densidade sugerem que a rota de SPS para pós de WC obtidos a partir da moagem de pastilhas descartadas é um processamento de reciclagem atraente, dos pontos de vista ambiental e econômico, que merece mais investigação.
- Os mecanismos de densificação em SPS das ligas empregadas são: rearranjo de partículas, espalhamento de ligante e deformação de partículas por fluência do ligante, para as ligas com WC comercial. Para as ligas com WC reciclado, além dos mecanismos citados há a deformação por fluência das partículas de WC reciclado, que promove densificação por ajuste de forma das partículas. A ocorrência de cada mecanismo predomina em alguma etapa do processo e pode ser determinada nas curvas de contração e de taxa de contração.
- O espalhamento do ligante promovida pelo aquecimento rápido é a principal razão da SPS conseguir densificar tão rapidamente a liga de metal duro. O espalhamento contribui com a densificação por produzir forças de capilaridade, por tornar as camadas de ligante que recobrem as partículas de carbeto um ótimo lubrificante para facilitar o rearranjo de partículas.
- Para as ligas com Fe-Ni-Co ricas em Fe, a temperatura em que o líquido se forma está pouco acima de 1200°C. Picos de aquecimento podem formar líquido, introduzindo gradientes de densidades e expulsão do líquido da estrutura devido à pressão de compactação.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Medir tenacidade à fratura e resistência mecânica das ligas sinterizadas.
- Investigar o efeito da texturização da estrutura na anisotropia de propriedades do metal duro densificado por SPS.
- Explorar mais aprofundadamente a rota SPS de pós reciclados de metal duro, com pós de composição e granulometria controladas para compreender melhor o efeito de cada parâmetro sobre a estrutura e suas propriedades.
- Fazer um levantamento para verificar a viabilidade econômica da rota de reciclagem de metal duro.
- Os resultados mostraram ser importante para a densificação da estrutura a boa dispersão e o refinamento do pó de ligante. Fazer experimentos com pós mais finos e técnica de dispersão mais eficaz.
- Fazer a sinterização do pó de WC reciclado sem a adição de ligantes para analisar o comportamento após a sinterização. Estudar os mecanismos de densificação da estrutura considerando somente os ligantes de origem do pó reciclado. Investigar o efeito da taxa de aquecimento sobre a taxa de densificação e a formação da estrutura. Comparar os dados com os obtidos com o WC reciclado usando os ligantes Co e Fe-Ni-Co.
- Controlar a procedência do WC reciclado. Deve-se conhecer as informações básicas, como por exemplo, qual o tipo de ferramenta que será reciclada e se ela possui ou não revestimento. Caso tenha, controlar o tipo de revestimento. Isso irá garantir um maior

monitoramento sobre a composição do metal duro descartado que será trabalhado e direcionar da melhor forma a pesquisa.

- Explorar o uso de SPS na síntese de estruturas de metal duro com gradientes de composição. A sinterização por fase líquida convencional tende a alterar gradientes de composição por causa da mobilidade do líquido. A não existência de líquido na estrutura eliminaria este problema, porém a sinterização convencional em estado sólido é incapaz de fechar a porosidade da estrutura. A SPS poderia viabilizar a sinterização em estado sólido, uma vez que a aplicação da pressão garantiria, em princípio, o fechamento dos poros. O objetivo será avaliar se a SPS consegue fechar a estrutura do gradiente de composição das amostras, sem alterar o perfil de composição.
- Para um melhor direcionamento da pesquisa com o WC reciclado e obtenção de resultados ainda mais positivos deve ser adotado um controle da procedência do material reaproveitado. As informações básicas devem ser verificadas, como por exemplo, o tipo de ferramenta que será reciclada e se ela possui ou não revestimento. Caso tenha, controlar o tipo de revestimento. Isso irá garantir um maior monitoramento sobre a composição do metal duro descartado que será estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bock, A. (1995). On grain growth of ultrafine WC during powder carburization and hard metal sintering. Post Doctoral report. Viena, Áustria: Universidade Técnica de Viena.

Bonache, V., Salvador, M. D., Fernández, A., & Borrell, A. (2011). Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, pp. 202-208.

Cha, S. I., Hong, S. H., & Kim, B. K. (2003). Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Materials Science and Engineering A*, 351, pp. 31-38.

Colmenares, M. M. (2011). Investigation on WC-FeMn(Si) sintered hardmetal. Tese de Doutorado. Alemanha: Ruhr Universität - Bochum.

da Rocha, M. V. (Novembro de 2015). Oxide dispersion strengthened (ODS) steeld produced by spark plasma sintering for nuclear fusion application. Monografia de final de curso. Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do Norte Fluminense.

da Silva, A. P. (1996). Study on sintering and grain growth of WC-based hardmetals. Tese de Doutorado. Viena, Áustria: Universidade Técnica de Viena.

da Silva, A. P., Schubert, W.-D., & Lux, B. (2001). The role of the binder phase in the WC-Co sintering. *Materials Research*, vol.4,n.2.

da Silva, A. P., Silva, N. F., & Gomes, U. U. (2001). Effect of the milling technique on the dispersion, sintering and hardness of WC-Co hard metals. *International Journal of Powder Metallurgy*, 37, 6, p. 57.

de Macedo, H. R., da Silva, A. P., & de Melo, D. A. (2003). The spreading of cobalt, nickel and iron on tungsten carbide and the first stage of hard metal sintering. *Materials Letters*, 57, pp. 3924-3932.

DNM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Dezembro (2014), *Informe Mineral*, 23p. ISSN 0101-2053.

Dupuy, A. D. (Junho de 2011). Modeling and experimental studies of densification rates in current activated densification. Tese de Mestrado. Riverside, Califórnia, EUA: University of California Riverside.

Ettmayer, P., Kolaska, H., & Ortner, H. M. (2014). History of Hardmetals. Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, *Comprehensive Hard Metals*. Elsevier.

Gillia, O., & Bouvard, D. (2000). Phenomenological analysis of densification kinetics during sintering: application to WC-Co mixture. *Materials Science and Engineering A*, pp. 185-191.

Guilemany, J. M., Sanchiz, I., Mellor, B. G., Llorca, N., & Miguel, R. J. (1993). Mechanical-Properties relationships of Co/WC and Co-NiFe/WC hard metal alloys. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*, 12, pp. 199-206.

Groza, J. R., & Zavaliangos, A. (A287 de 2000). Sintering activation by external electrical field. *Materials Science & Engineering A*, pp. 171-177.

Huang, S. G., Li, L., Vanmeensel, K., Van der Biest, O., & Vleugels, J. (2007). VC, Cr₃C₂ and NbC doped WC-Co cemented carbides prepared by pulsed

electric current sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25, pp. 417-422.

Hulbert, D. M., Anders, A., Andersson, J., Lavernia, E. J., & Mukherjee, A. K. (2009). A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 60, pp. 835-838.

Janot, R., Guérard, D., (2005). "Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries". *Progress in Materials Science*. Vol. 50, pp. 1-92.

Junior, L. A. F. P (Outubro de 2014). Sinterização de Compósitos TiB_2 -AlN via Plasma Pulsado Aplicado a Ferramenta de Corte. Tese de doutorado, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do norte Fluminense, pp.80.

Kim, H.-C., Oh, D.-Y., & Shon, I.-J. (2004). Sintering of nanophase WC-15vol%Co hard metals by rapid sintering process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22, pp. 197-203.

Kim, H.-C., Shon, I.-J., Garay, J. E., & Munir, Z. A. (2004). Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22, pp. 257-264.

Kim, H.-C., Shon, I.-J., Yoon, J.-K., & Doh, J.-M. (2007). Consolidation of ultra-fine WC and WC-Co hard materials by current activated sintering and its mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25, pp. 46-52.

Kursawe, S., Pott, P., 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*, vol 19, pp. 335-340.

Macedo, H. R. (2002). Primeiro estágio de sinterização de ligas de metal duro: degaseificação e espalhamento de metais ligante. *Tese de Doutorado*. Natal, RN, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Mazali, I. O. (2009) Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP.

Meredith, B., & Milner, D. R. (1976). Densification mechanisms in the tungsten carbide-cobalt system. *Powder Metallurgy* 19,1, pp. 38-45.

Munir, Z. A., & Anselmi-Tamburini, U. (2006). The effect of electric current and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41, pp. 763-777.

Nelson, R. J., & Milner, D. R. (1972). Densification processes in the tungsten carbide-cobalt system. *Powder Metallurgy* 15, 30, pp. 346-363.

Netto, A. B (2010). Reciclar é Preciso. **Usinagem Tech**. Revista Eletrônica, n.1, p. 6-11, Outubro 2010. Disponível em: <http://pt.calameo.com/read/00063225586b3e6f2445a>>. Acesso em: 20 Dez. 2015.

Olevsky, E. A., Kandukuri, S., & Froyen, L. (2007). Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: impact of high heating rates. *Journal of Applied Physics*, 102, p. 114913.

Orrù, R., Licheri, R., Locci, A., Cincotti, A., & Cao, G. (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering R*, 63, pp. 127-287.

Penrice, T. W. (1987). Alternative binders for hard metals. *Journal of Material Shaping Technology* 5, pp. 35-39.

Petersson, A. (2004). Cemented Carbide Sintering: . Tese de Doutorado. Stockholm, Suécia: Royal Institute of Technology. Dep. Materials Science and Engineering.

Prakash, L. (1993). A review of the properties of the tungsten carbide hardmetals with alternative binder systems. Proc. of the 13th International Plansee Seminar, vol. 2, 80. Reutte, Áustria: Metallwerk Plansee.

Prakash, L. (2014). Fundamentals and general applications of hardmetals. Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive hard materials. ELSEVIER.

Roebuck, B., Almond, E. A., & Cottenden, A. M. (1984). The influence of composition, phase transformation and varying the relative F.C.C. and H.C.P. phase contents on the properties of dilute Co-W-C alloys. *Materials Science and Engineering*, vol66,n2, pp. 179-194.

Rudy, E. (1973). Boundary phase stability and critical phenomena in high order solid solution systems. *Journal of less common metals*, pp. 43-70.

Schubert, W.-D., Fugger, M., Wittmann, B., & Useldinger, R. (2015). Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders. Int. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49, pp. 110-123.

Sivaprahasam, D., Chandrasekar, S. B., & Sundaresan, R. (2007). Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25, pp. 144-152.

Snowball, R. F., & Milner, D. R. (1968). Densification processes in the tungsten carbide-cobalt system. *Powder Metallurgy*, 11, 21, pp. 23-40.

Tokita, M. (1997). Mechanism of spark plasma sintering. Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials (pp. 69-76). Saka: Osaka University.

Uhrenius, B., Pastor, H., & Pauty, E. (1997). On the composition of Fe-Ni-Co-WC cemented carbides. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 15, pp. 139-149.

Wittmann, B., Schubert, W.-D., & Lux, B. (2002). WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol 20, pp. 51-60.

Wu, X. Y., Zhang, W., Li, D. X., & Guo, J. D. (2007). Microstructure of WC in WC-Co cemented carbides consolidated by electric discharge. *Materials Science and Technology*, 23,5, pp. 627-629.