

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTA PRESSÃO E DA ALTA
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO WC-10Co DOPADO
COM TERRAS-RARAS**

CRISTIANE MARIA FERNANDES GOMES MARQUES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO – 2011**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTA PRESSÃO E DA ALTA
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO WC-10Co DOPADO
COM TERRAS-RARAS**

CRISTIANE MARIA FERNANDES GOMES MARQUES

"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das exigências
necessárias para a obtenção do título de Doutor
(D.Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MAIO – 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

34/2011

Marques, Cristiane Maria Fernandes Gomes

Estudo da influência da alta pressão e da alta temperatura nas propriedades do WC-10Co dopado com terras-raras / Cristiane Maria Fernandes Gomes Marques. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xv, 141f. : 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, 2011.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais de Alta Dureza.

Bibliografia: f. 134-141.

1. Metal duro 2. Terra-rara 3. Alta pressão 4. Propriedades mecânicas 5. Ferramentas de corte I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.1892

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTA PRESSÃO E DA ALTA
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO WC-10Co DOPADO
COM TERRAS-RARAS**

CRISTIANE MARIA FERNANDES GOMES MARQUES

"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das exigências
necessárias para a obtenção do título de Doutor
(D.Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 05 de maio de 2011

Comissão Examinadora:

Prof. Guerold S. Bobrovnitchii (Ph. D., Engenharia Mecânica)
UENF/LAMAV

Prof. Roberto Trindade Faria Jr. (D.Sc., Física)
UENF/LCFIS

Prof. João José de Assis Rangel (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais)
UCAM-IFF

Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc., Engenharia de Materiais)
Orientador - UENF/LAMAV

Dedico este trabalho ao meu esposo Fabio Marques, aos meus pais Benedicto Gomes e Amarílis Fernandes Gomes, ao meu irmão Alzimar Fernandes Gomes e a toda a minha família pelo grande amor, incentivo e apoio nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em seu plano para minha vida, além de me proporcionar a oportunidade de vivenciar esta experiência e concretizar este trabalho, me forneceu a coragem e manteve meu equilíbrio espiritual nas adversidades desta jornada.

Ao Prof. José Nilson França de Holanda e ao Prof. Guerold Bobrovnitchii pela oportunidade, orientação e principalmente confiança que foram fundamentais no desenvolvimento desta Tese de Doutorado.

Ao Professor e grande ser humano Guerold Bobrovnitchii pela sabedoria ímpar, pelos incríveis ensinamentos, pela generosidade, dedicação ao que faz, coragem e determinação que se traduziram para mim em uma enorme lição de vida.

Ao Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva pelas dicas imprescindíveis para o desenvolvimento e concretização deste trabalho.

A Profa. Ana Lúcia pelo apoio e conselhos que foram relevantes nos momentos difíceis.

A Empresa DURIT pela realização do ensaio de força coercitiva.

Ao Prof. Eduardo Atem de Carvalho pela orientação nos ensaios de compressão.

A técnica e amiga Luciana pelo auxílio na etapa de caracterização microestrutural.

Aos bolsistas do laboratório de metalografia Alex e Matheus pelo auxílio prestado na realização de alguns experimentos para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos pela força, incentivo e descontração nas horas em que mais precisei.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação do curso de Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais e funcionários da UENF que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas	X
Nomenclaturas	XI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO -----	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	04
2.1 - Histórico do desenvolvimento do metal duro -----	04
2.2 - Aspectos Gerais Sobre o Desenvolvimento do Metal Duro ---	13
2.3 - Tecnologia Geral de Fabricação do Carbetto de Tungstênio Cementado -----	15
2.3.1 - Produção do pó de carbetto de tungstênio -----	16
2.3.2 - Compactação da massa WC-Co -----	19
2.3.3 – Sinterização convencional de metais duros -----	20
2.3.3.1 - Remoção do lubrificante -----	25
2.3.3.2 - Controle do carbono -----	26
2.3.3.3 – Densificação -----	28
2.3.3.4 – Microestrutura -----	29
2.3.3.5 – Resfriamento -----	31
2.3.4 - Propriedades e aplicações -----	32
2.4- Metal duro contendo elementos de terra-rara -----	39
2.4.1 - Formas e tipos de elementos de terra-rara adicionados -----	39
2.4.2 - Teor de elemento de terra-rara -----	40
2.4.3 - Métodos de adição de elementos de terra-rara -----	41
2.4.4 - Fabricação de metais duros contendo terras-raras ----	42
2.4.5 - Mecanismos de ação de elementos de terra-rara -----	44
2.4.6 - Propriedades mecânicas, aplicações e desempenho de corte -----	47
2.5- Sinterização sob altas pressões e altas temperaturas de materiais superduros -----	57
2.5.1 - Aplicação de altas pressões estáticas e altas	

	temperaturas na sinterização de materiais superduros -----	58
	2.5.2 - Célula reativa -----	60
CAPÍTULO 3-	MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE -----	63
3.1 -	Modelo da estrutura de metais duros sinterizados -----	63
3.1.1 -	Modelo da estrutura -----	64
3.1.2 -	Colocação de um problema -----	67
3.1.3 -	Resultados numéricos dos cálculos -----	68
3.2 -	Aplicação do método Saltykov para determinação das características de distribuição das partículas do WC em volume de metais duros -----	75
3.2.1 -	Condições de aplicação do método de Saltykov -----	75
3.2.2 -	Argumentos sobre a forma das partículas de WC em metais duros com ligante -----	76
3.3 -	Procedimento experimental -----	80
3.3.1 -	Matérias-primas -----	81
3.3.1.1 -	Carbeto de tungstênio (WC) -----	81
3.3.1.2 -	Cobalto (Co) -----	82
3.3.1.3 -	Terras-raras -----	83
3.3.1.4 -	Grafite e calcita -----	85
3.3.2 -	Preparação das Misturas -----	85
3.3.3 -	Preparação dos componentes de sinterização -----	87
3.3.3.1 -	Montagem da célula reativa dentro da cápsula deformável -----	87
3.3.4 -	Ensaio de Calibração -----	87
3.3.4.1 -	Calibração da pressão -----	88
3.3.4.2 -	Calibração da temperatura -----	90
3.3.5 -	Sinterização das Pastilhas Via Alta Pressão e Alta Temperatura -----	91
3.3.6 -	Tratamento das Pastilhas Sinterizadas -----	91
3.3.7 -	Preparação Metalográfica das Pastilhas -----	92
3.3.8 -	Caracterização Microestrutural -----	92

3.3.8.1	- Microscopia ótica	92
3.3.8.2	- Microscopia eletrônica de varredura	92
3.3.8.3	- Análise química via EDS	92
3.3.8.4	- Difração de raios-X	93
3.3.9	- Propriedades Físicas e Mecânicas das Pastilhas Sinterizadas	93
3.3.9.1	- Massa Específica Aparente (MEA)	93
3.3.9.2	- Densidade relativa	94
3.3.9.3	- Força Coercitiva (Hc)	94
3.3.9.4	- Resistência à Compressão	94
3.3.9.5	- Módulo de Elasticidade Compressivo Axial	96
3.3.9.6	- Microdureza	97
3.3.9.7	- Resistência ao desgaste	98
CAPÍTULO 4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	- Propriedades do metal duro WC-10Co dopado com terras raras	99
4.1.1	- Densificação	99
4.1.1.1	- Massa Específica Aparente	99
4.1.2	- Força coercitiva, Hc	103
4.1.3	- Resistência à compressão	105
4.1.4	- Módulo de elasticidade compressivo axial	108
4.1.5	- Microdureza	109
4.1.6	- Resistência ao desgaste	110
4.2	- Análise microestrutural das amostras sinterizadas	111
4.2.1	- Microscopia ótica do metal duro sinterizado	111
4.2.2	- Análise microestrutural via microscopia eletrônica de varredura	113
4.2.2.1	- Aspecto da superfície de fratura	113
4.2.2.2	- Microestrutura sinterizada do metal duro	117
4.2.3	- Análise por difração de raios-X	120
4.3	- Modelo teórico X resultados experimentais	128
CAPÍTULO 5-	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	130
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1 -	Fluxograma esquemático dos processos de fabricação de carbeto de tungstênio cementados -----	16
Figura 2.2 -	Esquema do princípio do funcionamento do moinho de bolas	18
Figura 2.3 -	Representação do mecanismo de sinterização no estado sólido de acordo com Milner et al. -----	21
Figura 2.4 -	Secção parcial transversal do diagrama de fase do sistema W-C-Co representando uma liga com 6 % em peso de Co -	26
Figura 2.5 -	Relação temperatura-densidade para WC-10Co mantido por 30 min em cada ponto -----	28
Figura 2.6 -	Efeito da sinterização no crescimento de grão dos compactos WC-25Co -----	30
Figura 2.7 -	Campo coercitivo versus percentagem em peso de cobalto no WC-Co comercial -----	38
Figura 2.8 -	Procedimento para a fabricação de pó de Co contendo terra-rara pelo método de co-precipitação -----	43
Figura 2.9 -	Procedimento para a fabricação de pó de Co contendo terra-rara pelo método de dopagem -----	44
Figura 2.10 -	Densidade relativa do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h -----	45
Figura 2.11 -	Efeito do ítrio na resistência à flexão do metal duro YT5 ----	49
Figura 2.12-	Efeito do ítrio na dureza do metal duro YT5 -----	50
Figura 2.13 -	Efeito dos óxidos de terra-rara na resistência à flexão do carbeto cementado YG8 -----	50
Figura 2.14 –	Resistência à compressão do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h -----	51
Figura 2.15 –	Dureza do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h -	51

Figura 2.16 -	Desgaste do flanco dos metais duros YG8, YG8N e YTG8R na usinagem de ferro fundido -----	53
Figura 2.17 -	Desgaste do flanco dos metais duros YT14 e YT14R na usinagem do 38CrNi3MoVA -----	54
Figura 2.18 -	Etapas da tecnologia de fabricação dos materiais superduros -----	58
Figura 2.19 -	Representação esquemática dos dispositivos de alta pressão -----	59
Figura 2.20 -	Esquema dos métodos de aquecimento utilizados na célula reativa para DAP com concavidade -----	61
Figura 3.1 -	Modelo de estrutura dos metais duros sinterizados -----	64
Figura 3.2 -	Célula elementar do modelo estrutural da situação apresentada -----	66
Figura 3.3 -	Dependência entre propriedades elásticas do metal duro com mesoestrutura (WC disperso) e teor volumétrico do Co -----	69
Figura 3.4 -	Dependência $\sigma_z = f(\varepsilon_z)$ para volume de Co de 6 % (A), 10 % (B) e 15 % (C) -----	70
Figura 3.5 -	Trabalho relativo da deformação ε das fases WC e Co em liga metálica WC + 10%Co -----	72
Figura 3.6 -	Dependência entre trabalho somatório (I), seus componentes de deformação elástica (II) e plástica (III) e grãos de deformação da liga a base de WC + 10%Co -----	74
Figura 3.7 -	Forma dos cristais de WC em metal duro sinterizado -----	76
Figura 3.8 -	Distribuição de partículas de WC de acordo com suas dimensões em volume da liga WC + 15%Co -----	79
Figura 3.9 -	Esquema geral da metodologia empregada -----	80
Figura 3.10 -	Micrografia do pó de WC -----	82
Figura 3.11 -	Micrografia do pó de Co -----	83
Figura 3.12 -	Micrografia do pó de La_2O_3 -----	84
Figura 3.13 -	Micrografia do pó de CeO_2 -----	84
Figura 3.14 -	Micrografia do pó de Y_2O_3 -----	85
Figura 3.15 -	Esquema da deformação da célula reativa no DAP com bigorna com concavidade toroidal (Prensa hidráulica 630 ton., modelo DO 138B) -----	88

Figura 3.16 -	Variação da resistência elétrica dos calibrantes em função da pressão no cilindro principal da prensa -----	89
Figura 3.17 -	Representação esquemática da montagem da célula reativa usada no DAP com bigorna com concavidade toroidal, para a calibração da temperatura -----	90
Figura 3.18 -	Esquema do ensaio de compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico -----	96
Figura 3.19 -	Esquema da aplicação do método Vickers -----	97
Figura 4.1 -	Massa específica aparente do WC-10Co em função do teor de terra-rara sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa -----	99
Figura 4.2 -	Densificação do WC-10Co em função do teor de terra-rara sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa -----	100
Figura 4.3 -	Influência do óxido de lantânio sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa -----	103
Figura 4.4 -	Influência do óxido de cério sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa -----	104
Figura 4.5 -	Influência do óxido de ítrio sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa -----	104
Figura 4.6 -	Resistência à compressão do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara -----	106
Figura 4.7 -	Aspecto de uma das peças de WC-10Co obtidas via HPHT	107
Figura 4.8 -	Módulo de elasticidade compressivo axial do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara -----	108
Figura 4.9 -	Microdureza do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara -----	109
Figura 4.10 -	Micrografia do WC-10Co (Am0) sinterizado -----	112
Figura 4.11 -	Micrografia da amostra Am4 sinterizada -----	112
Figura 4.12 -	Micrografia da amostra Am5 sinterizada -----	112

Figura 4.13 -	Micrografia da amostra Am10 sinterizada -----	113
Figura 4.14 -	Micrografia da fratura do metal duro - amostra isenta de terras-raras (Am0) -----	114
Figura 4.15 -	Micrografia da fratura do metal duro - amostras com adiçaõ de La ₂ O ₃ -----	114
Figura 4.16 -	Micrografia da fratura do metal duro - amostras com adiçaõ de CeO ₂ -----	115
Figura 4.17 -	Micrografias da fratura do metal duro - amostras com adiçaõ de Y ₂ O ₃ -----	116
Figura 4.18 -	Micrografia (MEV 500 x) da amostra Am4 sinterizada -----	117
Figura 4.19 -	Micrografia (MEV 2000 x) da amostra Am6 sinterizada -----	117
Figura 4.20 -	EDS amostra Am0 sinterizada -----	118
Figura 4.21 -	EDS amostra Am1 sinterizada -----	118
Figura 4.22 -	EDS amostra Am7 sinterizada -----	119
Figura 4.23 -	EDS amostra Am12 sinterizada -----	119
Figura 4.24 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am0 (WC-10Co) -----	122
Figura 4.25 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am1 (WC-10Co-0,5La ₂ O ₃)	122
Figura 4.26 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am2 (WC-10Co-1La ₂ O ₃)	123
Figura 4.27 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am3 (WC-10Co-1,5La ₂ O ₃)	123
Figura 4.28 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am4 (WC-10Co-2La ₂ O ₃)	124
Figura 4.29 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am5 (WC-10Co-0,5CeO ₂)	124
Figura 4.30 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am6 (WC-10Co-1CeO ₂)	125
Figura 4.31 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am7 (WC-10Co-1,5CeO ₂)	125
Figura 4.32 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am8 (WC-10Co-2CeO ₂)	126
Figura 4.33 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am9 (WC-10Co-0,5 Y ₂ O ₃)	126
Figura 4.34 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am10 (WC-10Co-1 Y ₂ O ₃)	127
Figura 4.35 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am11 (WC-10Co-1,5 Y ₂ O ₃)	127
Figura 4.36 -	Difratogramas de raios-X da amostra Am12 (WC-10Co-2 Y ₂ O ₃)	128

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 - Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos metais duros -----	15
Tabela 2.2 - Propriedades de carbetos cementados ligados com cobalto	33
Tabela 2.3 - Grupos de metais duros à base de carbeto de tungstênio de acordo com a aplicação, conforme ISO 513 -----	35
Tabela 2.4 - Classificação ISO R513 (1964) de carbetos de acordo com o uso para usinagem -----	36
Tabela 2.5 - Propriedades de metais duros com terras-raras -----	48
Tabela 2.6 - Efeitos dos tipos de elementos de terra-rara nas propriedades mecânicas do metal duro YT5 -----	49
Tabela 2.7 - Efeitos dos tipos de elementos de terra-rara nas propriedades mecânicas do metal duro YT15 -----	52
Tabela 2.8 - Comparações de desempenhos de corte do YT5R e outros metais duros -----	55
Tabela 3.1 - Propriedades elasto-plásticas dos materiais utilizados nos cálculos -----	68
Tabela 3.2 - Limite do escoamento do metal duro $\sigma^*(0,02)$ GPa em comparação com a solução -----	71
Tabela 3.3 - Valores da deformação limitada e limite da resistência à compressão -----	73
Tabela 3.4 - Distribuição das áreas de secções aleatórias -----	77
Tabela 3.5 - Composição química do pó de WC utilizado -----	81
Tabela 3.6 - Composição química do pó de Cobalto utilizado -----	82
Tabela 3.7 - Composição química dos elementos de terras-raras utilizados -----	83
Tabela 3.8 - Composição das misturas sem e com terras-raras (% em peso) -----	86
Tabela 4.1 - Desgaste das peças sinterizadas sem e com terras-raras --	110

NOMENCLATURAS

v	- Teor volumétrico do WC
d	- Diâmetro da superfície da esfera da célula elementar estrutural
ℓ	- Aresta do cubo (célula elementar estrutural)
σ_Z	- Tensão média em volume aplicada na direção Z
F_Z	- Força resultante aplicada nas faces $z = \pm \frac{\ell}{2}$
ε_Z	- Deformação média volumétrica
V	- Volume da célula da estrutura
μ	- Coeficiente efetivo de Poisson
σ_e	- Tensão de escoamento do metal;
H_f	- Módulo de fortalecimento sob compressão axial
E	- Módulo de elasticidade
V_{Co}	- Teor volumétrico do cobalto
A_{def}	- Trabalho relativo da deformação
A_e	- Componente elástico
$A_{pl.}$	- Componentes plástico
A	- Área da figura plana
i	- Número de ordem do grupo dimensional da área da secção
H_i	- Altura média do prisma de i° grupo dimensional
a_i	- Aresta do prisma do i° grupo dimensional
n_i	- Quantidade de secções pertencentes ao i° grupo dimensional
N_i	- Quantidade de micropartículas do i° grupo dimensional em unidade de volume da liga (metal duro)
AM0	- Amostra contendo 0% de La_2O_3 , 0% de CeO_2 e 0% de Y_2O_3
AM1	- Amostra contendo 0,5% de La_2O_3
AM2	- Amostra contendo 1,0% de La_2O_3
AM3	- Amostra contendo 1,5% de La_2O_3

AM4	- Amostra contendo 2,0% de La_2O_3
AM5	- Amostra contendo 0,5% de CeO_2
AM6	- Amostra contendo 1,0% de CeO_2
AM7	- Amostra contendo 1,5% de CeO_2
AM8	- Amostra contendo 2,0% de CeO_2
AM9	- Amostra contendo 0,5% de Y_2O_3
AM10	- Amostra contendo 1,0% de Y_2O_3
AM11	- Amostra contendo 1,5% de Y_2O_3
AM12	- Amostra contendo 2,0% de Y_2O_3
DAP	- Dispositivo de alta pressão
P_1	- Pressão no cilindro principal da prensa
P_2	- Pressão no interior da câmara de alta pressão
T	- Temperatura
I	- Corrente elétrica
MO	- Microscopia ótica
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
DRX	- Difração de raios-X
θ	- Ângulo de difração de raios-X
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva
MEA	- Massa específica aparente
P_u	- Massa da pastilha saturada em água
P_s	- Massa da pastilha seca
P_i	- Massa da pastilha imersa em água
V_a	- Volume aparente
ρ_{rel}	- Densidade relativa das pastilhas
ρ_s	- Densidade das pastilhas sinterizadas
ρ_t	- Densidade teórica do WC/10Co
Hc	- Força Coercitiva
σ_{CA}	- Tensão compressiva axial de ruptura
P	- Carga de ruptura
D	- Diâmetro das pastilhas
E_A	- Módulo de elasticidade compressivo axial
ε	- Deformação sofrida pelo material

Δh	- Variação da altura do material
h_0	- Altura inicial
h_f	- Altura final
d	- Comprimento médio da diagonal da impressão
HV	- Dureza vickers
ΔM	- Perda de massa
m_i	- Massa obtida antes do ensaio de desgaste
m_f	- Massa obtida após ensaio de desgaste

Resumo da Tese apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTA PRESSÃO E DA ALTA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO WC-10Co DOPADO COM TERRAS-RARAS

Cristiane Maria Fernandes Gomes Marques

05 de maio de 2011

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.

Este trabalho versa sobre a obtenção do metal duro WC-10Co dopado com elementos de terras-raras sob condições de alta temperatura e alta pressão. Esta nova metodologia empregada é de grande interesse tecnológico. Foi avaliado o comportamento de sinterização do WC-10Co dopado com diferentes elementos de terras-raras (La_2O_3 , CeO_2 e Y_2O_3) preparado sob condições de alta pressão e alta temperatura. Foram preparadas diversas misturas de WC-10Co contendo até 2 % em peso de terra-rara da fase cobalto. Os pós misturados foram inicialmente compactados via prensagem uniaxial em matriz de aço cilíndrica ($\phi = 7 \text{ mm}$) a 800 MPa. Em seguida os compactos foram sinterizados a 1400 °C durante 40 s sob pressão de 5,5 GPa. Os metais duros produzidos foram caracterizados em termos de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios-X, massa específica aparente, densidade relativa, força coercitiva, resistência mecânica, módulo de elasticidade, microdureza e resistência ao desgaste. Os resultados experimentais mostraram que o comportamento de sinterização do WC-10Co depende do tipo e da quantidade de elemento de terra-rara adicionado. Foi observado que os melhores resultados em termos de comportamento de densificação foram obtidos para peças dopadas com 1 % em peso de Y_2O_3 (97,43 %) e 2 % em peso de La_2O_3 (96,35 %). As propriedades mecânicas do WC-10Co foram influenciadas pelos elementos de terras-raras, cujas adições mais efetivas foram para WC-10Co-1 La_2O_3 , WC-10Co-1 CeO_2 e WC-10Co-1,5 Y_2O_3 . As propriedades mecânicas do WC-10Co também são dependentes da formação de uma estrutura homogênea de WC com Co. Assim, foi desenvolvido um modelo teórico que descreve a estrutura de metal duro WC-10Co sinterizado envolvendo parâmetros como: forma geométrica, tamanho e distribuição de tamanho de partícula, superfície específica, teor volumétrico, etc. Foi observada uma boa correlação entre o modelo teórico e os resultados experimentais.

Abstract of the thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for
obtaining Doctor degree in Materials Science and Engineering

**Study of the influence of high pressure and high temperature on properties
of WC-10Co doped rare earths**

Cristiane Maria Fernandes Gomes Marques

May 5th, 2011

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda.

This work is about getting the WC-10Co hardmetal doped with rare-earth elements under conditions of high temperature and high pressure. This new methodology is of great technological interest. It was evaluated the sintering behaviour of WC-10Co doped rare-earth (La_2O_3 , CeO_2 and Y_2O_3) prepared under high pressure and high temperature. Several WC-10Co mixtures containing up to 2 wt% rare-earth of the cobalt phase were prepared. The mixed powders were pressed at 800 MPa in a cylindrical matrix ($\phi = 7$ mm). Then the compacts were sintered at 1400°C during 40 s under pressure 5,5GPa. Hardmetals produced were characterized in terms of optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, apparent density, relative density, coercive force, mechanical strength, elasticity modulus, microhardness and wear resistance. It was observed that the best results in terms of densification behavior were obtained for pieces doped with 1wt% Y_2O_3 (97,43%) and 2wt% La_2O_3 (96,35%). The mechanical properties of WC-10Co were influenced by the rare-earth elements, which were most effective additions to WC-10Co-1 La_2O_3 , WC-10Co-1 CeO_2 and WC-10Co-1, 5 Y_2O_3 . The mechanical properties off WC-10Co are also dependent on the formation of a homogeneous structure of WC with Co. Thus, it was developed a theoretical model that describes the structure of WC-10Co cemented carbide sintered involving parameters such as geometric shape, size and distribution of particle size, the specific surface, volume level, etc. t was observed a good correlation between the theoretical and experimental results.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O metal duro constitui-se em um típico exemplo de um material compósito. Eles são uma classe de materiais duros e de alta resistência ao desgaste. São produzidos via processos convencionais da Metalurgia do Pó (M/P), tais como compactação, sinterização por fase líquida, prensagem a quente e sinter/HIP (White, 1998).

Esses materiais, em geral, são constituídos por duas fases, sendo uma fase cerâmica e uma fase metálica e, por isso, são também conhecidos como carbetos cementados. A fase cerâmica é do tipo carbeto de elementos da Tabela Periódica pertencentes aos Grupos IV, V e VIB, tais como tungstênio (W), titânio (Ti), tântalo (Ta), nióbio (Nb) e molibdênio (Mo). Os mais utilizados são carbeto de tungstênio (WC) e carbeto de titânio (TiC). A fase metálica é composta por metais do Grupo VIIIB, sendo na maioria dos casos cobalto (Co) (Thümmeler e Oberacher, 1993). Isto é decorrente de sua capacidade de molhabilidade nas partículas de carbetos, que possibilita a aglomeração das partículas, conferindo tenacidade ao material. O WC devido à sua natureza metálica apresenta uma excelente condutividade térmica.

As propriedades do compósito estão relacionadas a uma combinação das propriedades dos constituintes individuais. Assim, a dureza do carbeto aliada à tenacidade do metal ligante são as propriedades atrativas deste tipo de material.

Comparados a outros sistemas, WC-Co exibe a melhor combinação de resistência mecânica, resistência ao desgaste e boa tenacidade (Shaffer et al., 1991). Considerando tal fato, WC-Co constitui-se num sistema único neste campo dos materiais.

De acordo com as aplicações, as propriedades dos metais duros podem ser modificadas a partir de alterações nas proporções dos materiais empregados na sua fabricação. A faixa de composições de metais duros é ampla, onde a fase cobalto varia de 3 a 25 % em peso (Thümmeler e Oberacher, 1993). No entanto, a composição mais usual e, também, de interesse da Presente Tese de Doutorado, é aquela baseada em 90 % de WC e 10 % em peso de Co (German, 1994).

Esses carbeto têm como principais aplicações ferramentas de corte e operações de usinagem em geral. Além disso, os carbeto podem ser aplicados também em matrizes para estiramento, trefilação, estampagem e conformação de metais, na mineração e peças resistentes ao desgaste. Assim, esses materiais são aplicados naquelas atividades que requerem elevada resistência à abrasão, dureza e resistência ao impacto, tais como usinagem pesada e perfuração de poços.

Na Presente Tese de Doutorado utilizou-se uma nova metodologia de obtenção de metais duros sob condições de alta pressão (5,5 GPa) e alta temperatura (1400 °C). Além do mais, estudou-se o efeito da adição de elementos de terras-raras sobre a estrutura, microestrutura e propriedades físicas e mecânicas do metal duro WC-10Co.

Pesquisas têm sido voltadas para o entendimento do efeito de terras-raras sobre as características de sinterização de metais duros nos últimos anos. As razões para isto devem-se aos possíveis efeitos benéficos que os elementos de terra-rara podem causar nas propriedades mecânicas, tais como: aumento da dureza e da resistência mecânica e ainda melhoria do desempenho de corte dos metais duros (Xu et al., 2001). Todavia, ainda é pequeno o número de trabalhos envolvendo este tema na literatura científica.

O conhecimento sobre a influência da alta pressão no processamento de metal duro com a introdução de terras-raras traz a perspectiva de uma nova etapa no desenvolvimento dessa classe de materiais. Além disso, tem sua importância como base para o desenvolvimento de futuras aplicações da técnica de alta pressão. Por este motivo, na busca de materiais com propriedades ainda melhores torna-se interessante o estudo da influência da alta pressão e da alta temperatura aplicadas simultaneamente, com a adição de terras-raras nas propriedades do metal duro.

Ressalta-se, ainda, o interesse neste tipo de material devido ao fato dele poder ser utilizado para fins de perfuração de poços, tendo assim grande aplicação na indústria petrolífera brasileira, particularmente a instalada na Região Norte-Fluminense (Bacia de Campos).

Neste contexto, o objetivo principal deste Trabalho de Doutorado é o desenvolvimento de metal duro, WC-10Co, dopado com diferentes elementos de terras-raras, utilizando-se uma metodologia não usual sob condições de alta

pressão e alta temperatura, visando obter propriedades superiores às dos processos convencionais de obtenção deste tipo de metal duro com terras-raras.

Os tópicos abordados neste trabalho estão dispostos da seguinte forma:

No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica abordando a história do desenvolvimento do WC-Co e aspectos relacionados tanto com as características e desenvolvimento de metal duro comum e com adição de terra-rara, quanto com tecnologia de alta pressão e alta temperatura para materiais superduros.

No capítulo 3, são descritos os materiais e métodos de análise utilizados na realização da presente Tese de Doutorado.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nos experimentos e discussão dos mesmos.

No capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões da presente Tese de Doutorado.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Histórico do desenvolvimento do metal duro

A história do desenvolvimento do metal duro começou a partir dos anos 20 do século passado. As exigências do desenvolvimento industrial mundial levaram ao surgimento deste material sendo sua principal utilização como ferramenta.

Escrever esta história é uma tarefa bastante difícil devido à carência de bibliografias sobre o assunto. O histórico citado aqui são trechos do livro de Bernard Williams, diretor da “European Powder Metallurgy Association”, que numa tentativa de apresentar a história do metal duro, fez em 1992 um trabalho de revisão do Geoffrey E. Spriggs (Irlanda), tendo posterior publicação na revista Ucraniana “Mundo Ferramental” de nº 3, em 1998.

A seguir, será apresentado de forma sucinta um breve histórico sobre o desenvolvimento e aplicação de metal duro:

1922 – Karl Schröeter com orientação do Franz Scaupy na Osram, Berlim, determinou que o pó WC obtido pela combinação do W com teor de carbono de 3, 7 e 20 % e depois misturado com 10 % do metal pode ter porosidade mínima sob temperatura de 1500 e 1600 °C. As pastilhas deste material foram utilizadas como parte das ferramentas, principalmente para trefilação. Segundo Scaupy, este material no início foi obtido com adição de Ni e depois com Co. Esse metal duro é conhecido como “Osram Hardmetal”. A troca da ferramenta diamantada pelo novo material diminuiu o custo da operação.

1923 - 1924 – Osram, AEG e Siemens conseguem aplicar as pastilhas de metal duro como ferramenta de usinagem e corte. O novo metal duro foi utilizado pelas empresas Osram, AEG e Siemens não somente para trefilação, mas também como ferramenta de corte.

1925 – Schröeter determinou que o carbeto de tungstênio é monocarbeto com teor de carbono de 6,17 %. Ele ofereceu a tecnologia da obtenção de WC sob condição de conservação das “características do pó”. O teor de cobalto aumentou de 20 %.

1926 – Schröeter informou que por meio da otimização do estado fásico dos “materiais de partida”, como foi determinado, é possível fabricar metal duro de alta qualidade da marca “N” no qual supera os aços rápidos, ferro cinzento e aços à base de Mn no tratamento de usinagem.

1926 – 1927 – As Companhias F. Krupp A.G e Esser apresentaram as primeiras ferramentas comerciais à base de metal duro com nome “Widia” (como o diamante). Em 1927, o novo metal duro “Hardmetal - WC-6%Co” foi um sucesso na feira de Leipzig durante a usinagem de aços e ferros fundidos. Ao público, foi mostrado que as velocidades de corte eram em 2-3 vezes maiores do que as das ferramentas de aço rápido. Este material foi um sucesso.

1929 – Krupp criou outra grande marca “H” tendo estrutura fina com teor de Co de 6%. Foram desenvolvidas as marcas do metal duro “ELMARID” e “DYNIT”. As empresas Schwarzkopf Metallwork e Deutsche Edelstahlwork AG receberam oficialmente as séries das patentes de metal duro com base na adição de Mo, Ti, Ta, Co e V. No mesmo ano, os pesquisadores da antiga URSS receberam amostras de metal duro chamadas de “Pobedit” (WC-10%Co). Depois, foram obtidos os metais duros com composição WC-8%Co que se tornaram marcas industriais.

1930 – A Fahsteel Co. dos EUA desenvolveu a ferramenta de corte composta de 87%TaC e 13%Ni. O pesquisador responsável, Clarence W. Balke, chamou este metal duro de “RAMET”. Foi obtida a patente, e pela primeira vez no mundo tinha-se um metal duro sem a presença de W.

Krupp criou o metal duro com estrutura fina utilizando 70%Co e para inibir o crescimento de grãos fez-se dopagem de 1%TaC e 0,6%VC (0,5-2 μm).

Wynean e Kelley publicaram dados sobre o sistema trifásico de WC-Co e Sykes informou particularidades do sistema W-C.

1931 - Schwarzkopf e Hirschl da Metallwork Plansee começaram a produzir o metal duro denominado TITANIT (Mo_2C – 42,5%; TiC – 42,5%; Ni – 14% e Cr - 1%). Apesar de ter sido um sucesso na usinagem de alguns materiais, a liga mostrou-se frágil.

G. Böhler obteve com J. Holzberger a patente do metal duro composto de TiC-Cr-Mo-W- Ni-Co.

Os trabalhos científicos de Osram e Krupp permitiram chegar a conclusões de que a dopagem do metal duro básico WC-Co com TiC diminuía o desgaste da ferramenta. Com base nestas pesquisas, foi apresentada a marca comercial “Widia-X” (WC-84%, TiC-10%, Co-6%) por Schröeter, Agte, Moers e Wolff.

Nos EUA, F. C. Kelley da Carboloy apresentou o “Carboloy 77B” cuja composição é 60%WC, 27%TaC e 13%Co.

1932 – Krupp ofereceu para trefilação o metal duro WC-15%C, mas este não obteve avanços. Os americanos compraram a patente de Schröeter e seus colaboradores e desenvolveram a “Carboloy Grade 831” (59%WC, 31%TiC e 10%Co).

Gregory Comstock da Firth-Sterling Street Co. apresentou a nova marca de metal duro “FIRTHITE” que era constituído por mais de dois carbetos (WC-TiC-TaC). Este metal duro foi utilizado para usinagem de aços de alta velocidade.

1932 – 1934 – A Metallwork Plansee lançou os metais duros “TITANIT-U1” e “U2” para usinagem de aços. Suas composições eram respectivamente 16% de TiC, 0-2 % de Mo₂C, 5 a 6% de Co e 14% de TiC, 0-2 % de Mo₂C, 8 a 10% de Co. O restante em ambos os casos era preenchido por WC.

1935 – 1938 – Na véspera dos conflitos militares da Segunda Guerra Mundial (1939 - 1945), Krupp ofereceu para o mercado três novas marcas para corte de aço: “padrões S1, S2 e S3” com composições:

- 16%TiC-6%Co-78%WC;
- 14%TiC-8%Co-78%WC;
- 5%TiC-7%Co-88%WC.

Isto foi considerado um avanço, pois novas exigências foram estabelecidas para diferentes condições de corte: velocidades altas – avanços e profundidades menores; velocidades baixas – avanços e profundidades maiores.

1938 – Krupp mais uma vez apresentou nova marca: “F1” contendo 25%TiC, 9%Co e o restante WC, para acabamento final. A Alemanha com o crescimento da indústria militar estava sofrendo com a falta de W.

Kieffer e Hotopp elaboraram o metal duro sem a presença de W tendo composição TiC-VC-Fe (Ni, Co). Mais tarde, entre 1941 e 1944, foi obtida pela prensagem a quente o metal duro contendo 44%TiC, 47%VC, 3%Fe, 3%Ni e 3%Cr₃C₂.

1939 – 1945 – Krupp desenvolveu em 1941 o metal duro especial “F2” com 60% TiC destinado ao acabamento final dos aços.

Skaupy em 1942 criou a teoria da resistência do metal duro que diz:

- menos de 3%Co não fortalece o esqueleto do material;
- 3 a 8%Co - a resistência é dada somente pelo WC;
- > 8%Co - a resistência é dada pela fase ligante.

Em 1943, Dawidl e Hinnüber, publicaram os resultados dos trabalhos que se relacionam com a teoria do esqueleto. Neste período foi desenvolvido o projétil com carbeto fundido, inicialmente na Alemanha, e depois com WC (12 – 15%) nos EUA.

1945 – 1951 – Em 1948, Schwarzkopf da Metallwerk Plansee criou a marca “W7” de metal duro à base de TiC, Co (Ni) e Cr.

A Carboloy desenvolveu o Cr_3C_2 – Ni – material que pode ter 600 combinações para instrumentos e ferramentas destinadas à usinagem em meio corrosivo. A composição típica foi 83% Cr_3C_2 , 15%Ni e 2%W.

Em 1949, McKenna publicou abertamente informação sobre o metal duro “KENTANIUM” à base de TiC, TaC, NbC e Co (Ni).

Trent, Carter e Bateman, em 1950, observaram que um dos metais duros desenvolvidos por eles foi utilizado nas pás do motor reativo Armstrong Whitworth “Mamba”, mas sua vida útil foi baixa.

1952-1956 – Goetzil e Skolnick desenvolveram o estranho metal duro com base na infiltração de aço especial no esqueleto do TiC. As propriedades deste material mudavam com a aplicação da têmpera.

Hinnüber e Rüdiger deram informações sobre metais duros complexos para uso em altas temperaturas: 35%TiC, 10%WC, 20%(Nb/Ta)C, 10% Cr_3C_2 , 25%Co.

Em 1952, Gurland e Norton deram informações sobre experimentos relacionados com o papel do Co nos metais duros. As suas conclusões foram diferentes daquelas que tiveram Dawidl – Hinnüber em relação à teoria do esqueleto.

Gurland, em 1954, publicou pesquisas sobre a influência do teor de carbono na estrutura e propriedades dos metais duros.

1957 – 1962 – Palmqvist (1957) desenvolveu uma proposta de determinação de tenacidade baseada no método Vickers. Ele também publicou particularidades do seu trabalho sobre a metodologia da determinação da “tenacidade” do metal duro, utilizando como meio de medição, a soma dos comprimentos das trincas próximas aos 4 ângulos (método Vickers). Esta pesquisa foi baseada na teoria de Amman e Hinnüber (1957).

No fim da década de 50, os trabalhos realizados por Humenik, Parikh e Moskowitz na Ford Manufacturing Process Laboratory (EUA) despertaram novo interesse nos metais duros baseados em TiC, Mo_2C e Ni. As suas pesquisas

mostraram que uma melhoria significativa da molhabilidade entre os grãos do TiC e o ligante Ni pode ser alcançada por meio do controle das adições de Mo em Mo₂C. Como resultado disso, a dopagem metálica que diminui o grão do carbetto, garantiu à obtenção de metal duro com resistência aumentada. As empresas Adamus e Production Tool Alloy (EUA) obtiveram licença para produzir este material.

O desenvolvimento espontâneo, neste período, da indústria de mineração, levou a obtenção de novas marcas de metal duro baseado em WC com tamanhos de grãos de 2-4 μm e com 7-12%Co.

Gurland, em 1963, informou que existe correlação entre resistência, composição e distância entre grãos para efetividade dos metais duros.

1963 – 1968 – Este período foi caracterizado por produção intensa de novas marcas de metal duro, especialmente insertos para fixação em ferramentas.

Em 1964, Trent obteve patente da pastilha “estratiforma”. Isto significou o surgimento de pastilha dupla – a camada superior foi de 1 mm de WC-4%Co e o restante de WC-15%Co, Depois, foram criadas pastilhas duplas feitas de CVD (deposição química de vapor), PVD (deposição física de vapor) e HPHT (alta pressão e alta temperatura).

Em 1965, Hachisheka e colaboradores patentearam o metal duro à base de TiC com dopantes de TaC, WC e NbC tendo como ligantes Ni e Mo.

Suzuki e Kubota, baseando-se no trabalho de Gurland, publicaram em 1965 justificativas de que o teor de carbono, estando em limites de região de duas fases do metal duro WC-Co, tem influência relevante nos limites de resistência à flexão. A resistência máxima à flexão pode ser observada quando o teor de carbono está próximo ao estequiométrico.

Andersen, em 1967, publicou informações sobre a influência da porosidade na resistência do metal duro.

1969 - 1974 – Apesar de ter sido a partir de 1930 que foi conhecido que as dopagens menores de VC, Cr₃C₂, etc. inibem o crescimento de grãos durante a sinterização dos metais duros com estrutura de grãos finos, foi somente no fim dos anos 60, quando Suzuki publicou os detalhes dos estudos deste fenômeno, que foi mostrado que a quantidade de “retardador” necessário para limitação do

crescimento de grãos depende da quantidade de ligante e limite de solubilidade do carbeta na fase líquida.

No final de 1969, o surgimento dos materiais fibrosos e em camadas foi um sucesso. Tanto Krupp quanto Sandvik queriam simultaneamente lançar novidade sobre a produção de insertos de corte revestidos pelas camadas metálicas. Esse desenvolvimento, apesar de primitivo neste período, da tecnologia de produção do metal duro, resultou num aumento imprescindível (200-300%) da resistência ao desgaste durante a usinagem de aços. A publicação desta informação provocou um aumento dos trabalhos científicos no que diz respeito a revestimentos, nas companhias Carboloy, Seco, Kennametal, Plansee, etc.

Kieffer e Ettmayer com colaboradores (1968-1970) mostraram que o Ti, N e Ti(CN) poderiam ser utilizados como fase sólida (ou dura) nos metais duros que tem adesão de Mo ou Mo₂C ao ligante Ni para melhoria das características de molhamento.

Lardner (1970) publicou informações sobre a influência de alguns elementos de inclusões sobre as dimensões dos grãos obtidos durante a carbonetação do W ou durante o ciclo de sinterização.

Em 1971, Rüdiger com co-autores (Centro Científico de Krupp) publicaram as grandes novidades da análise química da fase ligante Co em metal duro WC-Co sinterizado. Eles notaram que o teor de W em fase ligante dependia da composição do carbono, dimensões dos grãos de WC, teor de cobalto e condições de aquecimento e refrigeração no ciclo de sinterização.

Lux patenteou o método da deposição do Al₂O₃ nos insertos de metal duro através do processo de CVD.

Em 1972, Toshiba Tungerloy obteve patente relacionada com metal duro desenvolvido à base de TiC com adição de TaC, WC, ZrC e/ou VC e fases ligantes: Ni, Cr e Mo.

Wimet fabricou novo metal duro com partículas de WC-Co da ordem de submícron. A base desta produção foi um novo pó, bem classificado pelas partículas WC com tamanho de 0,7 – 0,9 µm. As marcas bem populares da Wimet foram aquelas em que os metais duros tinham teor de Co de 10 e 15 %.

Depois do surgimento do processo “HIP” (prensagem isostática a quente), foram desenvolvidos os metais superduros à base de pó submícron com teor de Co de 2 e 3 %.

Em 1973, Lauder e Beetle informaram sobre a influência da utilização da prensagem a quente na qualidade do metal duro.

Rudy publicou pesquisa que diz respeito à região monocarbídica/mononitrídica dos sistemas quaternários Ti-Mo-C-N e Ti-W-C-N. O resultado foi a obtenção de um núcleo do Ti(CN) composto de partícula rígida de nitreto nobre de Ti(CN) e cercado por anel nobre de Mo. Esses estudos tornaram-se base para o desenvolvimento dos “cermets” elaborados no Japão na metade dos anos 70.

Tillwick e Joffe mostraram resultados sobre a influência do W em solução na fase ligante do WC-Co em relação às propriedades magnéticas. Eles mostraram que há dependência linear entre saturação e solubilidade do W na fase líquida. Isto levou ao método indireto da determinação da falta de carbono no metal duro quando o teor de cobalto é exatamente conhecido.

A empresa Metallwork Plansee patenteou o método do revestimento múltiplo dos insertos, pelo processo CVD. Este método permitia obter camada externa de TiC de 2 μm . Depois surgiu a camada de TiC(CN) com 3 μm e por fim, camada de 97-98%TiN e 2-3%TiC com espessura de 5 μm .

Ainda no ano de 1973, começaram a aparecer as primeiras publicações sobre os processos de revestimentos-PVD, incluindo a metalização iônica e atomização catódica.

Em 1974, as empresas Fremlia e Askouri reportaram sobre o aumento da dureza de WC-Co após tratamento pelo íon hélio em um ciclotron.

1975 – 1980 – Em 1975, a Ford obteve patente sobre o método da produção de metal duro à base de TiC com adição de TiN, VC e ligantes como Ni, Al e/ou Mo. Estes metais duros eram bastante utilizados na usinagem de aços.

Em 1978, foi lançado o padrão internacional sobre a classificação de porosidade e teor de carbono no metal duro sinterizado.

Em 1979-1980, a Mitsubishi fabricou o metal duro “cermet” composto de Ti(CN) como fase sólida e de Ni como ligante. Este metal duro apresentou resistência térmica elevadíssima.

Em 1979, Sandvik lançou um material com alta resistência à corrosão: WC-Ni.

A Sumitomo desenvolveu o PVD – processo para revestimento de insertos de metal duro TiC e TiN. Ele também pôs em prática o processo da implantação iônica descoberto pelo Matlox, em 1964.

1981 – 1986 - No período de 1981 a 1983, foi lançada no mercado a marca “cermets” que é composta do complexo de fases ligantes (Ni, Mo, Al e Co) com adição de WC ao Ti(CN) na fase sólida. Objetivo: aumentar a resistência térmica.

Em 1981, Grab e Nemeth (kennametal) conseguiram patente sobre o endurecimento da zona externa de insertos de metal duro pela fase ligante por meio de adição dos elementos dos grupos IVB e VB da tabela periódica – grupos de nitretos de metais, em pós iniciais.

Em 1982, Lassner, Schreiner e Lux publicaram relatório detalhado sobre os caminhos do aparecimento de inclusões prejudiciais durante a produção dos pós, como por exemplo, o pó de WC, e também a influência destes insertos fabricados.

Mitsubishi patenteou a composição do metal duro WC-Ni-Co-Al-Cr, na qual as partículas dispersas de Ni₃Al aparecem na fase ligante. Estes metais duros apresentavam tenacidade alta, resistência aumentada contra abrasão e corrosão.

Neste período, no mercado, apareceram insertos com revestimentos de multicamadas de TiC-TiN-Al₂O₃. Sandvik implantou revestimentos complexos de TiN-TiC-TiN.

1987 – 1991 – Em 1988, Sandvik patenteou o processo de mudança do teor de ligante na camada externa dos insertos de metal duro. Por exemplo, em insertos destinados a ferramentas para perfuração de minerais, a zona interna possuía um teor mais alto de ligante.

Em 1988, Kolaska e Ettmayer mostraram que os metais duros com melhores características de elasticidade eram feitos de carbetos e nitretos complexos à base de (Ti, Ta, Nb, V, Mo, W).(CN) – Ni-Co-Ti-AlN, o que aumentava a resistência térmica abrasiva. Baseando-se nisso, Krupp desenvolveu duas marcas de metal duro.

Neste período, todos os trabalhos científicos e tecnológicos chegaram ao auge e Sumitomo, em 1988 e 1989, implantou novas marcas de metal duro. Estes insertos melhorados apresentaram resistência térmica alta e dinâmica. Outras companhias do mundo começaram paralelamente a implantar as novas marcas “cermet”. Neste negócio, o Japão desempenhava o papel mais importante, pois tinha em seu mercado interno 25 -27 % da usinagem de “cermet”.

Em 1988, Zhuzhou Carbide lançou a nova marca de WC-Co com ligantes à base de metais raros.

A partir deste período, cada companhia que produzia ferramenta de corte, desenvolvia insertos com revestimentos de multicamadas. Alguns deles tinham até 15 camadas e todos tinham TiC, TiN, Ti(CN), Al₂O₃ em combinações variáveis. Já outros tinham HfC e ZrC.

Kennametal tornou-se um dos líderes mundiais na utilização do revestimento de PVD e também lançava os revestimentos combinados de CVD/PVD. Uma outra saída foi proposta para introdução de camadas de carbeto de Cr e nitreto de Cr nos insertos, utilizando processos de PVD (VNIITS, Moscou). Depois entraram no mercado Sumitomo e Mitsubishi com insertos revestidos por Ti e carbo-nitretos.

Em 1991, surgiram os filmes de diamantes. Inicia-se então a disputa entre a Sumitomo e a Mitsubishi. A Sumitomo lançou os insertos que possuíam monocristais de diamante em corpo de metal duro. O Instituto de Materiais Superduros de Kiev – Ucrânia inventou o material slavutitch composto de metal duro e pó diamantado.

Mais recentemente, com o surgimento da nanotecnologia, a situação no mundo das ferramentas de corte começou a mudar. As nanopartículas foram aplicadas pela Sumitomo na produção de brocas, o que fez com que esta apresentasse um aumento de resistência em 30 %. Surgiram marcas de metal duro para cilindros de laminação que trabalham sob 1000 °C. Isto foi possível por causa da utilização do WC-Co ligado por Cu, Ni e Cr.

A União Soviética (URSS), na véspera da 2^a Guerra Mundial, proibiu a publicação dos resultados das pesquisas nesta área. Atualmente, é reconhecido que a marca “Renics” foi utilizada com sucesso na Segunda Guerra Mundial. Após a guerra, a ciência soviética manteve-se na competição pelo mercado de ferramenta de corte.

Outros fabricantes suecos que tiveram sua importância decisiva na evolução tecnológica do metal duro como a Söderfors, com suas pastilhas especiais RECORD; a Vikmanshyttan, com o metal duro STEELRAM; a Uddeholm com os metais UDDIA e o UDDEX; e a Bofors com o metal BODUR; quase todos foram adquiridos ou desapareceram, permanecendo em primeiro plano, a Sandvik Coromant (Marcondes, 1990). À medida que intensificava suas

pesquisas, a Sandvik, com sua visão voltada para o futuro, adquiria outras empresas na Europa e desenvolvia novas alternativas para ferramentas de corte, tais como (Marcos históricos, 2005):

1993 - T-Max 290. A fresa universal para cantos a noventa graus.

1994 - GC 4015 – terceira geração de pastilhas com cobertura Al_2O_3 . Início da nova geração de fresas – a família CoroMill.

1995 - Primeira empresa a introduzir, em escala industrial, pastilhas de metal duro com cobertura de diamante, CD 1810 – pastilhas com cobertura PCD para usinagem Al.

1996 - CoroMill 200. Fresa multi-função com pastilhas redondas.

1997 - T-Max Wiper. Pastilhas Wiper para usinagem com altos avanços.

1998 - Delta-C Twin Grade . Duas brocas em uma - a exclusiva Twin grade Gc1030.

1999 - CoroCut. O novo sistema para cortar e ranhurar.

2000 - CoroGrip. Mandril de arraste de alta precisão.

E os desenvolvimentos continuaram sendo que, hoje, a Sandvik Coromant é a líder mundial em ferramentas avançadas de metal duro e sistemas de ferramentas para usinagem de metais.

Finalmente, com a técnica de alta pressão, o metal duro começou a desempenhar papel exclusivo. Isto porque a partir de 1950 tornou-se imprescindível a utilização deste material para a obtenção de diamantes sintéticos e outros materiais superduros.

Vale salientar que ao longo dos anos foram tantas as pesquisas resultando em tantas combinações para o metal duro que seria impossível citar todas aqui.

2.2- Aspectos Gerais Sobre o Desenvolvimento do Metal Duro

Como o carbetto cementado também pode ser chamado de metal duro, então para se ter uma padronização, neste trabalho será utilizado daqui por diante o termo metal duro.

Os metais duros tornaram-se um marco no desenvolvimento da técnica de manufatura, através da metalurgia do pó (M/P).

A grande contribuição para esse fato está no princípio básico da Tecnologia da M/P que transforma pós metálicos ou cerâmicos por meio de pressão e calor, sem a completa fusão dos materiais compostos. Assim, o produto

já é obtido com acabamento final utilizando-se uma temperatura abaixo do ponto de fusão do principal elemento constituinte.

Conforme citado anteriormente no desenvolvimento histórico, esses compósitos foram desenvolvidos primeiramente na Alemanha em resposta à necessidade de um material de matriz mais duro com resistência ao desgaste suficiente para trefilação de arames e filamentos de tungstênio. Eles foram desenvolvidos com a finalidade de substituir as caras matrizes de diamantes até então em uso (White et al., 1998). Depois da Alemanha, a produção iniciou-se nos EUA. Por estes motivos, tais materiais foram considerados um dos maiores desenvolvimentos industriais do século 20.

Posteriormente, os carbetos foram utilizados também em operações de corte de metal. O primeiro metal duro a ser produzido foi o carbeto de tungstênio com o cobalto como uma fase ligante (WC-Co). Os grânulos de tungstênio combinados com carbono em temperaturas elevadas resultam em um composto extremamente duro. O pó de carbeto de tungstênio, na forma de partículas finas é ligado numa estrutura de um corpo sólido com o auxílio de um agente de cementação metálico.

O agente de cementação metálico, para permitir a solidificação do corpo, deve possuir propriedades como: boa afinidade química com as partículas de carbeto, ponto de fusão relativamente baixo, capacidade limitada para formar liga com o carbeto, e grande utilidade (White et al., 1998). O cobalto é o agente de cementação metálico que melhor satisfaz estes requisitos.

O tungstênio e o carbono formam dois compostos simples de interesse, o carbeto de ditungstênio (W_2C), que se decompõe em $2750\text{ }^\circ\text{C}$ e o monocarbeto de tungstênio (WC), que se decompõe em $2800\text{ }^\circ\text{C}$ (Massalski, 1986). Este último constitui-se no material no qual se baseia toda a indústria de metal duro.

As tentativas anteriores para produzir matrizes trefiladoras a partir de uma liga eutética de WC e W_2C não foram bem sucedidas. Tal material apresentava muitas falhas e fraturava facilmente.

No sentido de melhorar as propriedades, a composição do material foi modificada várias vezes através da adição de outros carbetos além do WC e outros metais. A fase do carbeto pode conter, por exemplo, o carbeto de titânio (TiC), o carbeto de tântalo (TaC) e o carbeto de nióbio (NbC). Enquanto que a fase do metal pode ter a sua quantidade e/ou composição variada com Ni, Cr, Fe-

Ni, Mo. Por exemplo, inicialmente, o metal duro foi usado com sucesso em ferramentas de corte para a usinagem de ferros fundidos e ligas de alumínio.

Em 1931, a usinagem de aços também foi possível com a adição de carbeto duplo de tungstênio e tântalo, apresentado pela Fahsteel Metallurgical Co (EUA), que permitiu melhorar suas propriedades de estabilidade química e térmica. Por volta de 1938, a introdução de carbetos de titânio, na forma de carbetos simples ou duplo, e mais tarde o carbetos de nióbio, complementou o produto através de composições mais complexas, porém mais adequadas para a usinagem de materiais ferrosos de cavaco longo (Lenel, 1980).

Deste modo, tem sido produzida uma variedade de metais duros, os quais são utilizados em uma ampla faixa de aplicações. Mais da metade da produção é utilizada para fins de corte (Thümmler e Oberacher, 1993).

2.3- Tecnologia Geral de Fabricação do Carbetos de Tungstênio Cementado

Como mencionado, os metais duros são fabricados pela técnica da Metalurgia do Pó, onde os pós de carbetos e o pó ligante são sinterizados juntos para formar um corpo sólido.

O processo de fabricação envolve uma seqüência de etapas e operações que influenciarão fortemente nas propriedades, microestrutura e desempenho do produto final. Assim, deve ser dada uma atenção especial a cada etapa, mantendo um controle cuidadoso para que se possa alcançar ao final as características desejadas para o produto. Destaca-se que fatores como os listados na Tabela 2.1 também influenciam fortemente as propriedades mecânicas dos metais duros (Bedoya, 1993).

Tabela 2.1- Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos metais duros (Bedoya, 1993).

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

As etapas de fabricação dos carbeto de tungstênio cementados são apresentadas no fluxograma mostrado na Figura 2.1 (Fang et al., 1998). Ressalta-se que este fluxograma apresentado não corresponde a uma única rota convencional existente na tecnologia de fabricação do metal duro. Assim, existem outras rotas de processamento apresentando diferentes etapas que podem ser escolhidas pelo fabricante.

Atualmente, estudos como o de Rodrigues et al. (2006) também apresentam uma rota alternativa à rota convencional da metalurgia do pó denominada HPHT (alta pressão e alta temperatura), cuja ênfase é dada no último item 2.5.

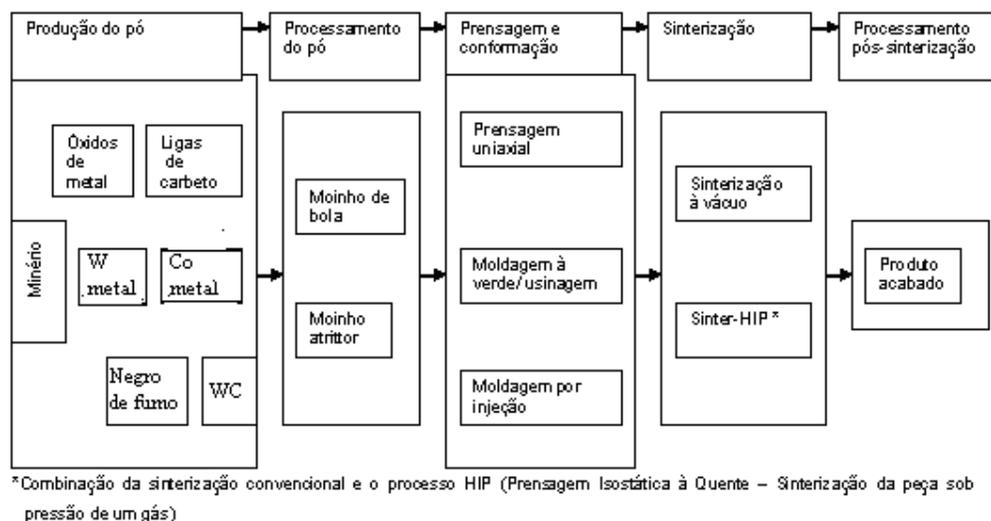


Figura 2.1- Fluxograma esquemático dos processos de fabricação de carbeto de tungstênio cementados (Fang et al., 1998).

2.3.1- Produção do pó de carbeto de tungstênio

Os minerais de tungstênio, além de existirem em abundância na Terra, são de importância econômica e estratégica.

O tungstênio ganhou maior importância industrial no início do século 20 e, atualmente é um metal refratário explorado em muitos países. Os cinco países maiores produtores são: China, Canadá, Rússia, Estados Unidos e Bolívia. A China com cerca de 35 % das reservas mundiais (Costa, 2001) é o maior produtor.

Ressalta-se que o Brasil detém cerca de 0,3 % das reservas de minério de tungstênio existentes no mundo. Com suas poucas indústrias neste setor, o Brasil está desenvolvendo e aperfeiçoando a técnica de produção, desde a fabricação de pós até a peça acabada.

Os minerais de tungstênio estão divididos em dois grupos: Wolframita e Scheelita.

O processo de produção do pó de carbetto de tungstênio é bastante flexível, no qual se pode citar a produção convencional, a produção do pó de granulação fina e a produção do pó de granulação grosseira. Esta flexibilidade permite que sejam produzidos pós com tamanhos de partícula entre 0,15 e 50 μm , o que resulta numa variedade de produtos oferecidos para diversas aplicações industriais.

Tradicionalmente, o minério é quimicamente processado com paratungstato de amônia (APT) e óxidos de tungstênio. Estes compostos são então reduzidos para pó de metal de tungstênio por hidrogênio. O pó de tungstênio é misturado com negro de fumo de alta pureza, colocados em barquinhas revestidas de grafite e aquecidos numa atmosfera de hidrogênio em temperaturas entre 1400 e 1500 °C, na qual são obtidas partículas de carbetto de tungstênio que variam de 0,5 a 30 μm . O tamanho das partículas do pó de tungstênio, usado para a carburação, influencia diretamente o tamanho de partícula do pó de carbetto de tungstênio. O pó resultante é policristalino (Santhanam et al., 1998).

A temperatura mínima requerida para formar estequiometricamente o WC é 1400 °C (Eloff, 1991). Normalmente, as temperaturas são mantidas tão baixas quanto possível, para prevenir o crescimento de grãos em cristais de WC recentemente formados. Na retirada dos pós já carbonetados dos fornos, ocorre a aglomeração. Após resfriamento, o pó de carbetto de tungstênio é desaglomerado por moagem em moinho de bolas (Fig. 2.2) ou trituradores. As etapas finais são homogeneização (em misturadores de cone duplo) e peneiramento para ajustar o tamanho de partícula.

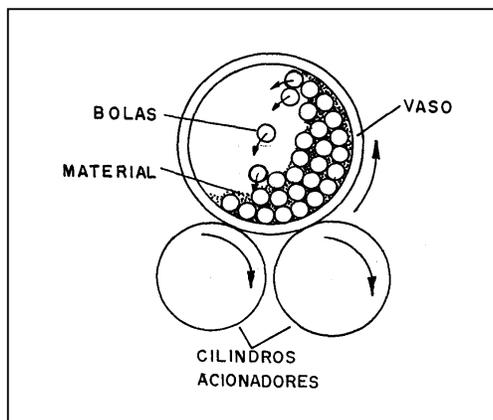


Figura 2.2- Esquema do princípio do funcionamento do moinho de bolas (German, 1984).

Recentemente, tem aumentado a demanda para pós de carbeto de tungstênio de partículas mais finas, ou seja, menor do que $1 \mu\text{m}$. Junto com as limitações do processo convencional, no que diz respeito à eficiência mais baixa da produção do pó de tungstênio mais fino, tem ocorrido uma forte motivação para desenvolver rotas alternativas de produção.

Para produzir pós de WC muito finos ($< 1 \mu\text{m}$), são freqüentemente adicionadas pequenas quantidades de vanádio, cromo ou tântalo em pequenas proporções (0,5 a 2,0 %) para inibir o crescimento de grãos. Eles são adicionados aos pós de tungstênio e ao negro de fumo antes da carburação, podendo ser também misturados com pós de WC na forma de carbonetos puros (Bedoya, 1993).

A rota da produção do pó de carbeto de tungstênio convencional é geralmente limitada pela aplicação de temperaturas de carburação em torno de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, para a produção de pós mais grosseiros devem ser usadas temperaturas mais elevadas. Foi desenvolvido e patenteado o Processo Menstruum também chamado Processo Macro (Smith, 1980; McKenna, 1968), no qual ocorre o crescimento de cristais isolados de carbeto de tungstênio através da redução direta do minério de tungstênio (scheelita).

O processo Menstruum envolve a formação de carbeto de tungstênio dentro da fusão do metal auxiliar tal como o ferro. Neste processo, o minério é misturado com óxido de ferro (Fe_3O_4), alumínio (Al), carbeto de cálcio (CaC_2) e/ou carbono (C).

Elevadas temperaturas, por volta de 2500 °C, são alcançadas promovendo uma reação exotérmica ($2Al + 3FeO \leftrightarrow Al_2O_3 + 3Fe$). Esta reação produz uma massa fundida que quando resfriada consiste de cristais de carbeto de tungstênio dispersos em ferro, e uma escória contendo impurezas. O pó de WC cristalino é então separado quimicamente da matriz de ferro, ou seja, o ferro solidificado tem que ser dissolvido, o que é tipicamente feito com ácido hidrocloreto. A separação do pó de WC obtido é feita por peneiramento. Estes pós contêm aproximadamente 0,2 % Fe e têm tamanhos de partículas típicos da ordem de 40 mesh (cerca de 400 μm).

2.3.2- Compactação da massa WC-Co

Uma grande variedade de técnicas é utilizada para compactar os pós de metal duro para a forma desejada.

A compactação constitui-se numa das etapas mais onerosas. O sistema de compactação consiste de prensas automatizadas e matrizes especiais revestidas de metal duro cuja fabricação envolve um alto custo. As matrizes necessitam de substituição frequente devido ao excessivo desgaste provocado pelo atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz. Uma forma de amenizar este desgaste é utilizar um lubrificante chamado estearato de zinco na parede da matriz (Mashl e Smith, 1989).

Deve-se também adicionar parafina ou polietileno glicol na proporção de 1 a 2 % em peso da massa total da liga. Isto é necessário para reduzir o atrito existente entre as próprias partículas do pó. Assim, é possível obter peças mais densas e resistentes em pressões de compactação na faixa de 35 a 200 MPa (Eloff, 1991; Crossland et al., 1981). Para pressões abaixo de 35 MPa, ocorre uma alta retração durante a sinterização juntamente com o aumento das distorções da peça.

Diferentemente da maioria dos pós metálicos, os metais duros não se deformam durante o processo de compactação. Geralmente, eles não podem ser comprimidos muito acima de 65 % da massa específica teórica. Apesar desta baixa massa específica à verde, os fabricantes de carbeto têm conseguido obter boas tolerâncias dimensionais no produto sinterizado (Santhanam et al., 1998).

Os diversos métodos alternativos de compactação estão relacionados com suas características aplicadas ao corpo prensado. Ferramentas de carbeto para mineração e aplicações de construção são prensados uniaxialmente em prensas

semiautomáticas ou automáticas. Uma prática comum para a confecção de ferramentas com resistência ao desgaste e conformação de metal é a prensagem isostática a frio na qual o pó fica sujeito às pressões iguais em todas as direções.

Outros métodos de conformação utilizados para a produção de metal duro são o slip casting, a prensagem isostática a quente e a moldagem por injeção como pode ser visto nas referências (Lenel, 1980; Crossland et al.; 1981; Gomes, 1988; Mashl e Smith, 1989; Houck, 1991; Stevenson, 1991; Chiaverini, 1992).

2.3.3- Sinterização convencional de metais duros

O metal duro é obtido via sinterização por fase líquida”, porém relevante contração ocorre no estado sólido.

De acordo com Milner et al. (1976), a sinterização no estado sólido acontece em 3 estágios:

- I- O Co espalha-se sobre as partículas de WC cobrindo as superfícies destas;
- II- O Co espalhado aglomera-se ao redor das partículas de WC agindo como ligante e;
- III- Os aglomerados resultantes formam uma rede e sinterizam junto como partículas grandes.

Na sinterização do metal duro, a fase ligante tem o papel mais significativo. Ela é responsável pela densificação por meio do molhamento, espalhamento e formação de aglomerados. A fase dura tem um papel passivo, visto que as partículas de WC não sinterizam junto, mas são movimentadas pelo ligante.

A Figura 2.3 mostra esquematicamente como ocorre a sinterização no estado sólido.

Em geral, a estrutura é porosa quando a fase líquida é formada, na temperatura eutética. O tamanho médio e volume da porosidade dependem do tamanho médio das partículas de WC.

A fase líquida é responsável pelo fechamento da porosidade residual. Isto porque o líquido pode penetrar mais facilmente nos poros.

A viscosidade total do sistema (mistura WC + ligante) diminui e os aglomerados podem deformar mais facilmente sob ação de forças capilares. Contudo, se os poros forem muito grandes, mesmo a fase líquida não poderá fechar completamente os poros e a estrutura consistirá de poros grandes, esféricos e isolados após a sinterização.

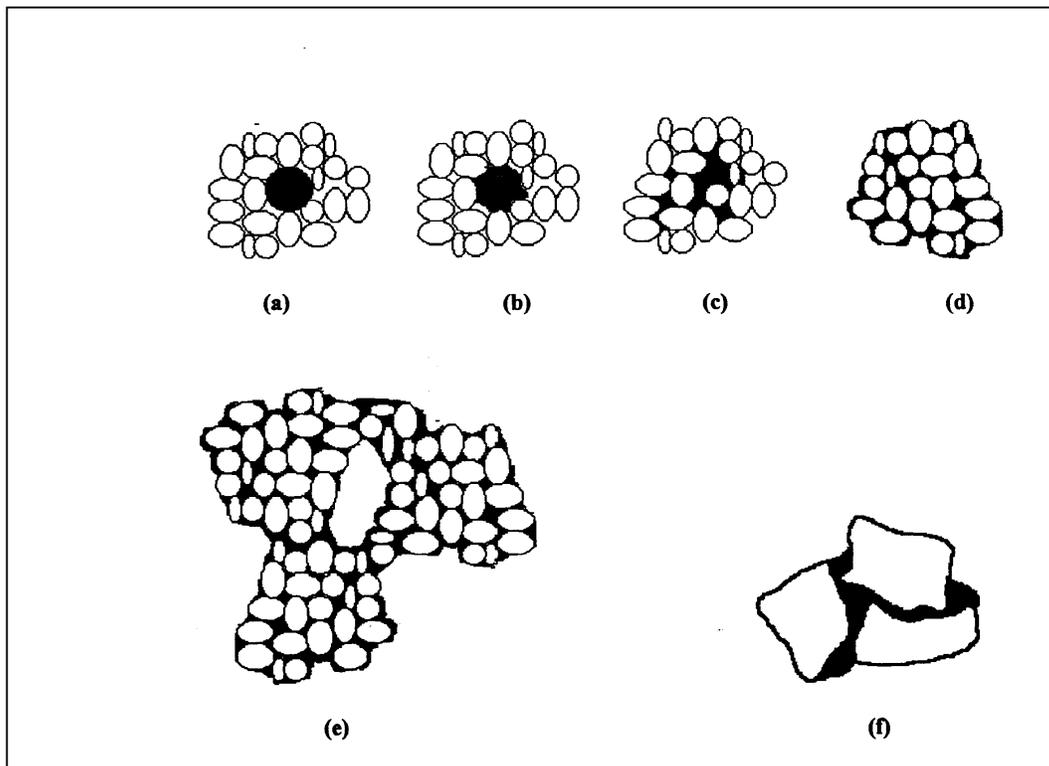


Figura 2.3- Representação do mecanismo de sinterização no estado sólido de acordo com Milner et al. (1976) (a) corpo verde: ao redor de cada partícula de Co existe um grupo de partículas de WC; (b) formação do contato WC-Co: uma fina camada de Co espalha-se sobre as partículas de WC e a massa das partículas de Co começa a cobrir e ligar as partículas de WC vizinhas; (c) como o cobalto espalha-se mais, um aglomerado do WC-Co é formado; (d) aglomerados de WC-Co densos são formados; (e) neste ponto, os aglomerados se tocam e a estrutura consiste de uma rede de aglomerados que sinteriza como partículas grandes - uma grande porosidade periférica existe entre os aglomerados; (f) detalhe da superfície das partículas de WC ligadas.

Ressalta-se que o modelo proposto por Milner e colaboradores é muito adequado para descrever a sinterização no estado sólido do metal duro. Mas, dependendo de certos parâmetros, a evolução da estrutura pode divergir significativamente.

O tamanho da partícula de WC muda a cinética e formação do aglomerado e determina o tamanho da porosidade periférica. Quanto maiores forem as partículas de WC, mais difícil será a aglomeração e maior será a porosidade ao redor dos aglomerados (Da Silva et al., 2001).

A aplicação bem sucedida de metais duros em operações de alta tensão depende da obtenção de níveis baixos de porosidade residual durante a sinterização. A sinterização deve então ser bem controlada para se obter a composição química e a microestrutura desejadas. Estas conferem as principais propriedades físicas e mecânicas ao produto acabado.

A sinterização de metais duros consiste basicamente da remoção do lubrificante no compacto, redução do óxido, densificação e desenvolvimento da microestrutura.

Dois métodos básicos são usados para sinterizar os metais duros: sinterização com hidrogênio e sinterização a vácuo. O uso de sinterização a uma pressão muito alta (Sinter-HIP) e prensagem isostática a quente (HIP) influenciam significativamente na produção de metais duros para aplicações especiais.

A sinterização com hidrogênio utiliza uma atmosfera à base de hidrogênio em pressão atmosférica para controlar a composição da peça.

Uma atmosfera de hidrogênio fornece um ambiente de redução, que logo em seguida é modificado por reações com as paredes do forno e mecanismos de transporte fornecendo potenciais corretos de carburação e oxidação para manter o equilíbrio termodinâmico com o metal duro.

Na sinterização com hidrogênio convencional, o teor de carbono do pó de carbetto é ajustado para o valor nominal teórico, e a atmosfera de hidrogênio em seguida mantém aquele valor durante todo o ciclo de sinterização. Por exemplo, uma composição 94 WC – 6 Co pode entrar no forno com o teor de carbono de $\cong 5,70$ para 5,80 % em peso e sair do forno com $5,76 \pm 0,04$ % em peso.

A capacidade de controle da atmosfera do processo de H₂ é mais adequada para as linhas de classe WC/Co, mas o potencial de oxidação geralmente é alto demais para fornecer composição de alta qualidade contendo adições de TiC, TaC, e/ou NbC adequada para usinagem do aço.

Tais composições são normalmente sinterizadas em vácuo para obter teores de oxigênio mais baixos. A sinterização com hidrogênio é frequentemente realizada por meio do carregamento mecânico das peças através do forno.

Uma pré-sinterização é requerida para remover o lubrificante prensado, a fim de prevenir contaminação proveniente dos vapores do lubrificante envolvido. A pré-sinterização pode ser usada também em peças de sinterização parcial com resistência à verde que permita operações de moldagem à verde, tais como

torneamento em torno mecânico ou perfuração. As temperaturas de pico na pré-sinterização variam de 500 a 800 °C, dependendo do grau desejado de resistência à verde.

A sinterização a vácuo utiliza um ambiente a vácuo ou pressão reduzida para controlar a composição através da diminuição da velocidade da cinética de reação. O método a vácuo dispõe de um amplo uso comercial, sendo o processo industrial predominante para a sinterização de metais duros. Comparada à sinterização com atmosfera de hidrogênio, a sinterização a vácuo tem mais vantagens. Este processo permite um controle superior da composição do produto.

Em pressões de 1,3 a 133 Pa, a taxa de troca de carbono e oxigênio entre a atmosfera e os metais duros é muito baixa. O principal fator de controle da composição é o teor de oxigênio do pó de carbetos, e não a taxa de reação com a atmosfera.

Por causa do baixo potencial de oxidação da atmosfera de sinterização a vácuo, o processo a vácuo é superior ao processo do hidrogênio para a sinterização de composições de TiC, TaC e NbC que são sensíveis ao potencial de oxidação.

Embora seja capaz de alcançar baixos potenciais de oxidação, a maioria dos fornos comerciais de sinterização com hidrogênio tem potenciais de oxidação relativamente altos devido à fuga de ar e reações com as peças e instalações do forno cerâmico.

A sinterização a vácuo também oferece uma grande flexibilidade e controle do ciclo térmico, particularmente do ciclo de aquecimento. Isto é devido ao processo ser efetuado por lote de amostras, enquanto que na maioria dos fornos de sinterização com atmosfera de H₂, o processo é efetuado com alimentação contínua das amostras, que entra no forno através do movimento de arraste das esteiras (Bedoya, 1993).

Taxas de aquecimento lentas são essenciais, geralmente seguidas por uma temperatura intermediária que mantém a ótima qualidade do produto quando os aditivos de carbetos de titânio, carbetos de tântalo, e carbetos de nióbio são usados na composição do carbetos.

Isto permite um tempo suficiente para as reações carbono-oxigênio ocorrerem; uma rede de poros abertos existe para permitir a fuga do gás

monóxido de carbono que se forma. Se a temperatura for elevada muito rápida, o gás fica preso na estrutura, formando com isso poros. O ciclo de aquecimento pode ser ajustado facilmente para fornos a vácuo. Contudo, para fornos de hidrogênio carregados mecanicamente, ele é mantido pela configuração da zona quente e o tempo da temperatura de pico para obter a microestrutura desejada.

A sinterização a vácuo convencional oferece baixo custo de operação. O equipamento a vácuo usado anteriormente por fornos relativamente pequenos, aquecidos por indução foi caracterizado pelo alto consumo de energia, tempos longos de resfriamento, e a necessidade em remover o lubrificante antes da sinterização.

O custo de operação dos fornos de sinterização a vácuo convencionais são menores do que o dos fornos de hidrogênio devido a grandes lotes, aquecimento por resistência, resfriamento de gás forçado e remoção conjunta do lubrificante.

A sinterização a uma pressão muito alta ou sinter-HIP consiste em geral, de um forno de sinterização contido num vaso com capacidade de pressão intermediária. Pressões de argônio na faixa de 1,5 a 10 MPa são empregadas na temperatura de sinterização para reduzir ou eliminar poro remanescente por meio da aplicação de prensagem isostática nas peças com poros fechados.

Um único ciclo inclui remoção do lubrificante, redução do óxido e sinterização seguidos pela HIP a baixa pressão. Esta última com a pressão da câmara sendo aumentada de um nível mais alto somente após o carbetos ter sinterizado a extensão de poros fechados.

O fechamento de poros e os macrovazios têm sido relatados para as linhas de classe WC-Co. Estas têm 3 a 6 % em peso de cobalto na faixa de temperatura de 1420 a 1460 °C utilizando pressões sinter-HIP de $\cong 0,2$ MPa. Ao passo que temperaturas na faixa de 1430 a 1480 °C produzem resultados similares para classes contendo carbetos cúbicos (Leuth, 1985).

O custo de unidades sinter-HIP de um único ciclo é mais caro do que o das unidades de sinterização a vácuo com capacidade similar.

A prensagem isostática a quente é apropriada como uma operação pós-sinterização. Esse tipo de prensagem ocorre num vaso de alta pressão especialmente projetado, empregando argônio em pressões na faixa de 100 MPa e uma temperatura em geral na mesma faixa daquela usada na sinterização.

É normalmente empregada como uma operação separada nos metais duros após a sinterização normal já ter removido a maior parte da porosidade restante. A prensagem isostática a quente pode ser aplicada, em determinados casos, em pré-moldadores a verde blindados, que é um produto sinterizado.

As unidades de prensagem isostática a quente representam os maiores investimentos de capital, e o uso delas como uma operação pós-sinterização adiciona os custos de manuseio de materiais, uso, e tempos de desenvolvimento da produção (Greenfield et al., 1991).

A aplicação de HIP ou sinter-HIP também à manufatura dos materiais de metal duro empregando os critérios apropriados de tempo, temperatura e pressão resulta em aumentos na resistência relativos aos produtos sinterizados com hidrogênio ou a vácuo. Este aumento de resistência é muito maior para (1) materiais com tamanhos de grãos finos; (2) classes contendo pequenas adições de “carbetos cúbicos” (North et al., 1992).

2.3.3.1- Remoção do lubrificante

O processo de sinterização começa com a eliminação do lubrificante do compacto de pó. Os compactos prensados são então aquecidos numa atmosfera de hidrogênio ou vácuo. A taxa de aquecimento utilizada para a remoção do lubrificante numa atmosfera de hidrogênio depende do tipo e da quantidade de lubrificante utilizada e do tamanho do compacto prensado. Taxas de aquecimento tão altas quanto 15 a 20 °C/min. a 500 °C podem ser usadas para peças prensadas contendo de 1 até 2 % em peso de parafina. Taxas muito menores (0,5 a 4 °C/min.) são requeridas para peças maiores ou peças com teores mais altos de lubrificantes.

Os lubrificantes comumente usados tal como a parafina, evaporam imediatamente em vácuo em 100 a 250 °C. A taxa de aquecimento deve ser consequentemente controlada nesta faixa de temperatura para prevenir pressão excessiva dentro do compacto devido ao envolvimento de vapores do lubrificante.

Após a remoção do lubrificante, os compactos são sinterizados sob atmosfera controlada de hidrogênio ou vácuo em temperaturas que variam de 1350 a 1650 °C, dependendo da quantidade do cobalto ligante e da microestrutura desejada. As temperaturas mais elevadas são para o WC/Co com adições de outros carbeto e baixo teor de Co. Inversamente, as temperaturas mais baixas são utilizadas quando se tem uma grande quantidade de Co.

Como já mencionado, a remoção do lubrificante e as operações de sinterização podem ser realizadas num único ciclo de vácuo usando fornos equipados para condensar o lubrificante e removê-lo da câmara de aquecimento.

2.3.3.2- Controle do carbono

O teor de carbono dos metais duros deve estar na faixa de equilíbrio das fases WC-Co (Da Silva, 1996). Tal teor deve ser controlado em limites muito restritos, tipicamente 0,04 % em peso. Isto é feito, para prevenir a formação de carbeto frágil, tais como a fase eta em sistemas de liga de carbeto de tungstênio na região de baixo carbono e precipitados de carbono na região de alto carbono. A Figura 2.4 mostra a secção transversal parcial do diagrama de fase do sistema W-C-Co representando uma liga contendo 6 % em peso de Co.

Por essa razão, o teor de carbono pode ser mudado significativamente durante a sinterização por meio de reações com oxigênio contido no pó e pelas reações de troca de carbono com a atmosfera do forno. O controle do potencial de carbono da atmosfera do forno e o teor de oxigênio do pó são essenciais para produzir peças sinterizadas pela M/P de alta qualidade.

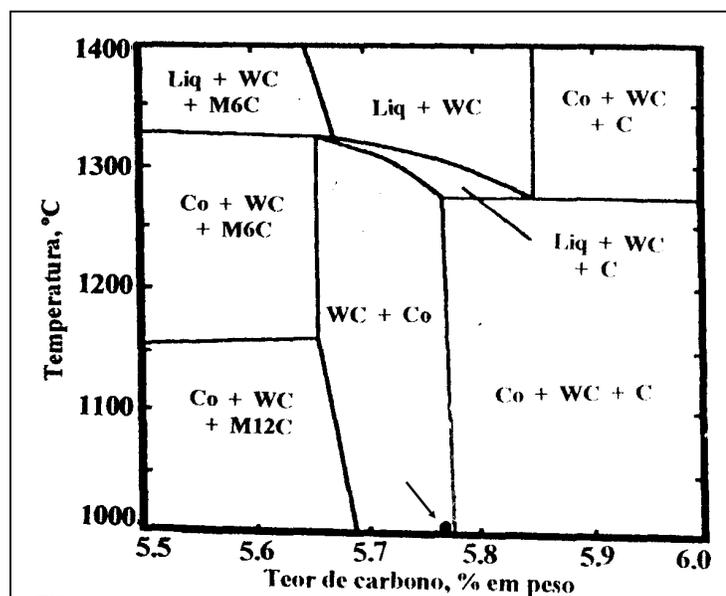


Figura 2.4- Secção parcial transversal do diagrama de fase do sistema W-C-Co representando uma liga com 6 % em peso de Co (Da Silva, 1996). (O ponto escuro no eixo do teor do carbono indica a estequiometria do C)

Durante a pré-sinterização com hidrogênio, as reações entre a atmosfera de hidrogênio e os metais duros são relativamente inertes na parte inferior na faixa da temperatura de pico (400 a 600 °C). Mas, as taxas de reação são suficientemente altas em temperaturas acima de 600°C para causar mudanças significativas no teor de carbono da peça se a atmosfera não for corretamente ajustada.

Em temperaturas acima de 500 °C, as reações que causam perda de carbono são lentas demais. Em 700 e 800 °C, entretanto, grandes perdas de carbono ocorrem quando o potencial de carburação (relativo a carbono puro) é menor do que $\cong 0,05$ (Powder Metal Technologies and Applications Handbook, 1998). Deste modo, mesmo hidrogênio puro pode causar grandes perdas de carbono acima de $\cong 600$ °C. Quando o potencial de carburação excede 1,0 (valor de saturação), grandes aumentos de carbono ocorrem em 500 °C e acima.

Acima de $\cong 900$ °C, a atmosfera à base de hidrogênio pode mudar o teor de carbono dos carbetos cementados. Para prevenir a formação de reações de fase de carbono indesejáveis, o potencial de carburação (atividade do carbono) da atmosfera deve ser cuidadosamente controlado.

As taxas de troca de carbono e oxigênio entre a atmosfera e os metais duros são baixas durante a sinterização a vácuo. Isto faz com que o teor final de carbono do metal duro quando sinterizado a vácuo seja determinado basicamente pelo teor inicial de carbono do pó e pela quantidade de perda de carbono durante o aquecimento devido a reações entre o carbono e o oxigênio quimiabsorvido no pó (Powder Metal Technologies and Applications Handbook, 1998).

Muito do oxigênio presente como óxidos de tungstênio e cobalto reage com carbono no pó durante o ciclo de aquecimento a vácuo. Ocorre também a evolução desse oxigênio como gases de monóxido de carbono e dióxido de carbono, visto que na sinterização com hidrogênio aqueles óxidos são reduzidos pelo hidrogênio e evoluem como vapor d'água.

Estudos têm mostrado que a fase ligante cobalto é reduzida de óxido quimiabsorvido entre 550 a 650 °C. Os óxidos de tungstênio são reduzidos a cerca de 900 °C, enquanto a redução dos óxidos dos carbetos cúbicos (Ta_2O_5 e TiO_2) ocorre em 1000 °C (Greenfield e Wolfe, 1998).

Quando carbetos de titânio e carbetos de tântalo estão presentes, muito do oxigênio contido nestes compostos é também removido pela redução de carbono.

Para compensar esta perda de carbono, o pó processado a vácuo contém geralmente cerca de 0,1 a 0,3 % em peso adicionado ao carbono do que quando é utilizado pó processado com hidrogênio.

2.3.3.3- Densificação

Durante a sinterização com hidrogênio, a densificação de peças de metal duro prensado é usualmente realizada pelo carregamento mecânico através de um forno tipo mufla aquecido eletricamente e mantido em uma temperatura de pico de \cong 1400 a 1500 °C.

Uma curva de densificação da composição WC-10Co (Figura 2.5) (Greenfield e Wolfe, 1998) mostra que uma densificação expressiva começa em 1000 °C e que pode ser obtida uma densificação acima de 90 % da densidade teórica. Essencialmente, a peça se torna dentro de pouco tempo, completamente densa, depois que a fase líquida se forma.

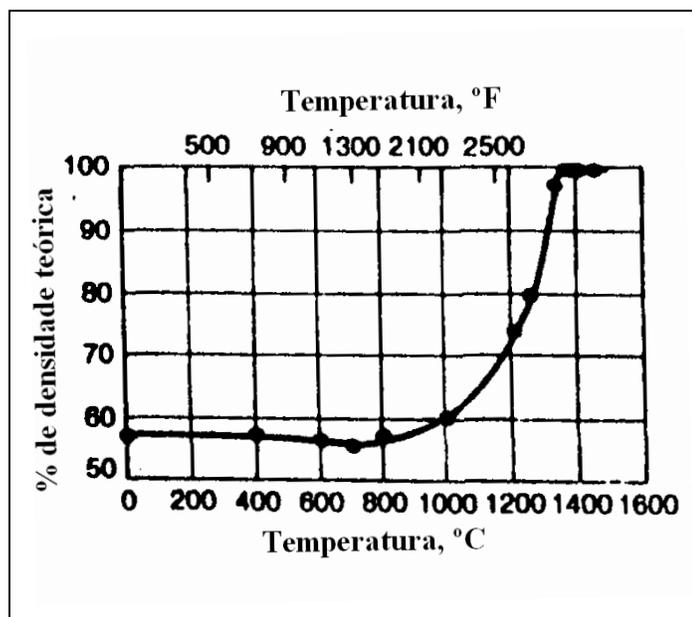


Figura 2.5- Relação temperatura-densidade para WC-10Co mantido por 30 min em cada ponto (Greenfield e Wolfe, 1998).

Durante a densificação, a parte prensada sofre uma contração volumétrica de \cong 40 a 45 % (contração linear de 16 a 18 %). A completa densificação é prontamente realizada em composições de metal duro típico que contêm \cong 3 a 25

% em peso de Co (5 a 40 % vol.). Para teores de cobalto menores do que 3 % fica mais difícil de obter a completa densificação. Já para teores de cobalto maiores do que $\cong 25$ %, torna-se difícil manter a forma da peça devido à presença de elevada fração da fase líquida, que permite que a peça curve.

A densificação prossegue durante a sinterização a vácuo por volta da mesma taxa que na sinterização com hidrogênio. Em pouco tempo, é alcançado quase 100 % da densidade teórica depois que há formação do líquido. A temperatura exata para ocorrer a formação do líquido depende do teor de carbono.

Quando o carbetos de titânio, carbetos de tântalo e/ou carbetos de nióbio estão presentes no metal duro, as reações de degaseificação devem ser completadas antes que a densificação feche os poros. Se isto não ocorre, os gases emitidos ficam presos no interior do compacto, causando assim alta porosidade residual.

Mantendo-se em $\cong 1100$ a 1250 °C por $\cong 30$ a 90 min assegura-se uma apropriada degaseificação das composições de carbetos de titânio, carbetos de tântalo e carbetos de nióbio.

2.3.3.4- Microestrutura

A microestrutura ao atingir a temperatura de pico, é quase que inteiramente densa. As partículas de carbetos são relativamente pequenas, com formações um pouco irregulares, e pobremente dispersadas, tendendo a se aglomerarem. A fase cobalto é também dispersada pobremente, e muitos “lagos” de cobalto podem estar presentes (Greenfield e Wolfe, 1998).

Até o estágio final de sinterização, o cobalto apresenta o seguinte comportamento: quando formados, os pós de cobalto têm uma estrutura mista entre a fase hexagonal compacta (HC) a baixa temperatura e a fase cúbica de face centrada (CFC) a alta temperatura. Assim que começa a moagem, ocorre a inversão para a fase HC, mais frágil, o qual auxilia na moagem e permite que partículas muito finas $\ll 1$ μm se formem. Entretanto, na forma final sinterizada, o cobalto está na forma CFC que é mais dútil, mais tenaz (Clark, 1993).

O objetivo do estágio final da operação de sinterização é desenvolver a microestrutura através da fixação em uma temperatura acima do ponto de formação da fase líquida. A exposição do material nesta temperatura deve ocorrer

num tempo suficiente para desenvolver uma estrutura de carbeto mais uniforme com boa dispersão da fase cobalto e mínima porosidade.

Isto é geralmente realizado pela fixação da temperatura acima de 1350 °C por 30 a 90 min, alcançando uma temperatura de pico em \cong 1400 e 1600 °C. Durante este período, a fase cobalto, movida por forças de capilaridade, tem uma dispersão mais uniforme.

A distribuição de carbeto é melhorada durante a fixação, pela dissolução de partículas pequenas dentro da fase líquida, com subsequente precipitação sobre as partículas maiores durante o resfriamento. Isto resulta num aumento gradual do tamanho médio da partícula (Figura 2.6a). Aumentando-se a temperatura de sinterização tem-se uma influência similar à do crescimento de grão (Figura 2.6b).

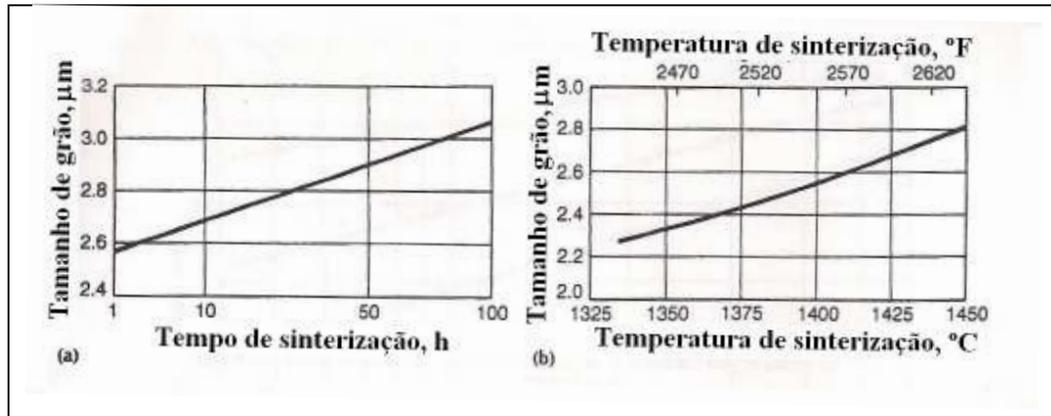


Figura 2.6- Efeito da sinterização no crescimento de grão dos compactos WC-25Co. (a) Efeito do tempo de sinterização em 1400 °C. (b) Efeito da temperatura de sinterização (1h fixa) (Greenfield et al., 1998).

Uma consequência indesejável do crescimento de grão pelo processo de solução e precipitação é a tendência de grãos grandes de carbeto de tungstênio crescerem desproporcionalmente em uma alta taxa. Este crescimento de grão descontínuo ocorre mais prontamente em teores mais baixos de cobalto (3 a 6 % em peso) com misturas de tamanhos de partículas em média mais finas. É mais pronunciado quando o carbeto de tungstênio é a única fase presente de carbeto.

Durante a sinterização a vácuo, as perdas de cobalto pela evaporação devem ser controladas. Caso haja descontrole, 10 a 20 % do teor de cobalto da

peça pode ser perdido. Isto resulta em uma perda de resistência mecânica e na formação de uma estrutura superficial rugosa, grosseira, causada pela precipitação do carbeto de tungstênio a partir da evaporação do cobalto (Tullhoff, 1980; Rudiger et al., 1964).

A evaporação do cobalto pode ser minimizada pelo completo fechamento das peças prensadas em instalações fixas de grafite, as paredes das quais são mantidas na temperatura de sinterização.

O fechamento ocasiona a formação de pressão de vapor de cobalto ao redor das peças de metal duro, o que reduz a taxa de evaporação. As perdas de cobalto podem ser controladas através de operação em pressões de pelo menos 66 Pa, ao invés da faixa de 1,3 a 13 Pa que os ventiladores e bombas a vácuo são capazes de manter. Pressões mais altas podem ser mantidas pela colocação de uma válvula borboleta entre o forno e a bomba ou pela injeção de um gás inerte no interior do forno.

Sinter-HIP resulta no fechamento de poros e macrovazios com microestrutura típica do material circundante. Resultados similares podem ser obtidos pelo uso de HIP desde que seja empregada uma seleção criteriosa de tempo e temperatura juntamente com pressão HIP, para o nível do ligante específico do material. Após, o material sofre tratamento pós-sinterização (North et al., 1992).

2.3.3.5- Resfriamento

Após ser mantida na temperatura de sinterização, cargas contendo peças pequenas podem ser resfriadas em temperatura ambiente por \cong 2 a 4 h. Este resfriamento se dá pela circulação de gás inerte (argônio ou hélio), através do carregamento em pressão atmosférica ou próxima a esta. O resfriamento de peças grandes é prolongado para minimizar tensões térmicas (Greenfield e Wolfe, 1998).

Quando todos os materiais importantes, parâmetros do processo e procedimentos de resfriamento são propriamente ajustados, as superfícies sinterizadas de todas as peças na carga obtêm a mesma composição e estrutura que a dos interiores das peças. Isto elimina o refugo associado com desequilíbrios de composição e reações com a atmosfera do forno. Os

parâmetros em questão são preparação do pó, composição química, taxa de aquecimento, tempos e temperaturas de fixação.

2.3.4- Propriedades e aplicações

As propriedades das ferramentas de metais duros dependem do tipo e da quantidade do carbetos, mas dependem também do tamanho de grão e da quantidade do metal ligante. A quantidade da fase metálica afeta a dureza, a resistência à corrosão, a rigidez do compósito e diretamente aumenta a tenacidade. Deve-se levar em conta que um conteúdo maior de metal resulta num compósito mais macio, com módulo de elasticidade mais baixo, o que é mais propenso à degradação corrosiva.

O que torna este material com propriedades notáveis é o balanço otimizado entre a alta dureza do carbetos de tungstênio e a alta tenacidade do metal ligante dútil, por meio do qual é obtida uma ótima ligação interfacial. O excelente molhamento do WC pelo cobalto é uma das propriedades chave (Thümmeler e Oberacher, 1993). A variação do tamanho de grão do WC na faixa de 1 a 10 μm e a percentagem de cobalto de 3 a 25 % possibilita uma grande variedade de combinações de dureza e tenacidade. Uma regra geral é que quanto mais fino for o carbetos e menor for o teor de cobalto, mais duro ou menos tenaz será o compósito. As propriedades representativas de várias ligas de WC-Co são dadas na Tabela 2.2.

A massa específica é muito sensível à composição e à porosidade. Os valores de massa específica dos metais duros estão na faixa de 15 g/cm^3 para ligas WC-Co com baixo teor de cobalto e na faixa de 10 – 12 g/cm^3 para carbetos altamente ligados. A massa específica é largamente utilizada como um parâmetro de controle de qualidade. Produtos especiais para moagem de precisão e outras ferramentas de alto desempenho requerem porosidades residuais (0,01 – 0,03 % vol.) mais baixas do que as obtidas por sinterização convencional. Isto é obtido por HIP ou Sinter-HIP, o que aumenta também a resistência, especialmente com um teor de ligante mais baixo (Leuth, 1985).

Tabela 2.2 – Propriedades de carbetos cementados ligados com cobalto
(Metals Handbook, 1992).

Composição nominal	Tamanho de grão	Dureza (HRA)	Massa específica (g/cm ³)	Resistência ao cisalhamento (MPa)		Resistência à compressão (MPa)
97WC-3Co	Médio	92.5-93.2	15.3	1590		5860
94WC-6Co	Fino	92.5-93.1	15.0	1790		5930
	Médio	91.7-92.2	15.0	2000		5450
	Grosseiro	90.5-91.5	15.0	2210		5170
90WC-10Co	Fino	90.7-91.3	14.6	3100		5170
	Grosseiro	87.4-88.2	14.5	2760		4000
84WC-16Co	Fino	89	13.9	3380		4070
	Grosseiro	86.0-87.5	13.9	2900		3860
75WC-25Co	Médio	83-85	13.0	2550		3100
71WC-12.5TiC-12TaC-4.5Co	Médio	92.1-92.8	12.0	1380		5790
72WC-8TiC-11.5TaC-8.5Co	Médio	90.7-91.5	12.6	1720		5170
Composição nominal	Tamanho de grão	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à abrasão relativa (a)	Coeficiente de expansão térmica (µm/m.K)		Condutividade térmica (W/m.K)
				Em 200°C	Em 1000°C	
97WC-3Co	Médio	92.5-93.2	15.3	4.0	...	5860
94WC-6Co	Fino	92.5-93.1	15.0	4.3	5.9	5930
	Médio	91.7-92.2	15.0	4.3	5.4	5450
	Grosseiro	90.5-91.5	15.0	4.3	5.6	5170
90WC-10Co	Fino	90.7-91.3	14.6	5170
	Grosseiro	87.4-88.2	14.5	5.2	...	4000
84WC-16Co	Fino	89	13.9	4070
	Grosseiro	86.0-87.5	13.9	5.8	7.0	3860
75WC-25Co	Médio	83-85	13.0	6.3	...	3100
71WC-12.5TiC-12TaC-4.5Co	Médio	92.1-92.8	12.0	5.2	6.5	5790
72WC-8TiC-11.5TaC-8.5Co	Médio	90.7-91.5	12.6	5.8	6.8	5170

A tensão de ruptura à flexão é também uma das propriedades mecânicas fundamentais do carbeta de tungstênio cementado. Esta propriedade depende da

tenacidade do material, tornando-se bastante sensível a defeitos como porosidade e a microestrutura. Já a alta resistência à compressão é uma das propriedades únicas dos metais duros, sendo melhor do que a da maioria dos outros materiais (Thümmler e Oberacher, 1993)..

A aplicação dos metais duros é extremamente difundida: aplicações de usinagem, de desgaste, de resistência à corrosão e especiais.

O desempenho nas aplicações de usinagem está na dureza, resistência ao desgaste e à fratura e boa condutividade térmica.

Os carbeto de tungstênio cementados são usados em todos os tipos de aplicações de desgaste. As propriedades que são supremas nas aplicações como peças de desgaste incluem a resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão. Muitas aplicações como peças de desgaste requerem propriedades especiais destes materiais em adição à resistência à abrasão e ao impacto. Estas incluem aplicações nucleares e não magnéticas.

As aplicações de resistência à corrosão incluem o uso de metais duros com tamanho de partícula de carbeto de tungstênio mais fino e baixo teor de cobalto, o que aumenta a resistência à corrosão.

Não existe um sistema universalmente aceito para a classificação dos metais duros. Cada sistema tem resistências e fragilidades nos materiais específicos em descrição e por esta razão uma cooperação mais próxima entre o usuário e o produtor é a melhor maneira de escolher a classificação apropriada para uma dada aplicação. Os metais duros convencionais são classificados pelos padrões ISO como mostrado na Tabela 2.3 e na Tabela 2.4 distinguidos de acordo com o campo de aplicação deles, os quais requerem composições diferentes.

Tabela 2.3 – Grupos de metais duros à base de carbeto de tungstênio de acordo com a aplicação, conforme ISO 513 (Thümmeler and Oberacher, 1993).

Símbolo	Aplicação Categorias	Faixa de composição (% em peso)	Dureza (HV)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)
K	Metais com cavacos curtos (preferencialmente ferro fundido), algumas ligas não-ferrosas, plásticos, madeira	WC-Co (Co 4 - 12%) 0 – 3% TiC 0 – 4 % (Ta, Nb) C	1300 – 1800	1200 – 2200
P	Metais com cavacos longos (aço, fundições de aço, metais não-ferrosos)	WC-TiC-Co WC-TiC-(Ta, Nb) C-Co (Co 5 – 14 %) (TiC – (Ta, Nb) C acima de 50 %	1300 – 1700	800 – 1900
M	Aplicações para vários fins	WC-TiC-Co WC-TiC-(Ta, Nb) C-Co (Co 6 – 15%) (TiC – (Ta, Nb) C 6 – 12 %	1300 – 1700	1350 – 2100
G	Aplicações de não usinagem (perfuração de rochas, corte de pedra, conformação de metal, peças de desgaste, grelhas abrasivas)	WC- Co (Co 6– 30%) (TiC – (Ta, Nb) C 0 – 2 %	800 - 1600	2000 – 3000

No sistema ISO todas as classificações de usinagem são divididas em 3 grupos codificados pela cor: a) carbeto de tungstênio comum: letra K, cor vermelha – para corte de ferro fundido cinzento, metais não-ferrosos e materiais não-metálicos; b) carbeto de tungstênio altamente ligados: letra P, cor azul – aço para usinagem; e c) carbeto de tungstênio ligado: letra M, cor amarela – geralmente com menos TiC do que as séries P – para vários fins tais como aços, superligas à base de níquel e ferros fundidos dúteis.

Tabela 2.4 – Classificação ISO R513 (1964) de carbetos de acordo com o uso para usinagem (Powder Metal Technologies and Applications Handbook, 1998).

Grupos de Aplicações		
Designação (a)	Material a ser usinado	Condições de trabalho e uso
P01	Aço, fundições de aço	Perfuração e torneamento de precisão; altas velocidades de corte, secção pequena de cavaco, exatidão das dimensões e acabamento fino, operação isenta de vibração
P10	Aço, fundições de aço	Torneamento, copiadora, rosqueamento e moagem; altas velocidades de corte, secções pequenas ou médias do cavaco
P20	Aço, fundições de aço, ferro fundido maleável com cavacos longos	Torneamento, copiadora, moagem, velocidades de corte e secções de cavaco médio; aplainamento com secções de cavaco pequenas
P30	Aço, fundições de aço, ferro fundido maleável com cavacos longos	Torneamento, moagem, aplainamento velocidades de corte média ou baixa, secções de cavaco médias ou grandes e usinagem em condições desfavoráveis (b)
P40	Aço, fundições de aço com cavidades e inclusão de areia	Torneamento, aplainamento, escateladura, velocidade de corte baixa, secções de cavaco longas com a possibilidade de ângulos grandes de corte para usinagem em condições desfavoráveis (b)
P50	Aço, fundições de aço de média ou baixa resistência à tração, com cavidades e inclusão de areia	Para operações que exigem carbetos muito tenazes; torneamento, aplainamento, escateladura, baixas velocidades de corte, secções de cavaco grandes, com a possibilidade de ângulos grandes de corte para usinagem em condições desfavoráveis (b) e máquinas de manejar ou automática
M10	Aço, fundições de aço, aço manganês, ferro fundido cinzento, ferro-liga fundido	Torneamento; médias ou altas velocidades de corte, secções pequenas ou médias do cavaco
M20	Aço, fundições de aço, aço austenítico ou manganês, ferro fundido cinzento.	Torneamento, secções do cavaco e velocidades de corte médias
M30	Aço, fundições de aço, aço austenítico, ligas resistentes à alta temperatura	Torneamento, moagem, aplainamento velocidades de corte média, secções de cavaco médias ou grandes
M40	Aço doce de fácil usinagem, aço com baixa resistência à tração, metais não ferrosos e ligas de metais leves	Torneamento, divisória, máquinas particularmente automáticas
K01	Ferro fundido cinzento muito duro, fundições coquilhadas de dureza escleroscópica acima de 85, altas ligas silício-alumínio, aço endurecido, plásticos altamente abrasivos, papelão duro, cerâmicas	Torneamento, torneamento de precisão do diâmetro interior, perfuração, moagem, raspagem
K10	Ferro fundido cinzento acima de 220 HB, ferro fundido maleável com cavacos pequenos, aço endurecido, ligas de silício-alumínio, ligas de cobre, plásticos, vidro, ebonite, papelão duro, porcelana, pedra	Torneamento, moagem, sondagem, perfuração, usinagem com brocha, raspagem
K20	Ferro fundido cinzento acima de 220 HB, metais não ferrosos: cobre, latão e alumínio	Torneamento, moagem, aplainamento, perfuração, usinagem com brocha, requerimento de carbetos muito tenazes
K30	Ferro fundido cinzento de baixa dureza, aço de baixa resistência à tração, madeira comprimida	Torneamento, moagem, aplainamento, escateladura, para usinagem em condições desfavoráveis (b) e com possibilidade de ângulos de corte grandes
K40	Madeira branca ou madeira-de-lei, metais não ferrosos	Torneamento, moagem, aplainamento, escateladura, para usinagem em condições desfavoráveis (b) e com possibilidade de ângulos de corte grandes

(a) Em cada categoria de letra, números de designação baixo são para velocidades altas e alimentações leves; números mais altos são para velocidades mais baixas e/ou alimentações mais pesadas. Também, o aumento dos números de designações implica no aumento da tenacidade e na diminuição da resistência ao desgaste dos materiais do carbetos cementados. (b) Condições desfavoráveis incluem formas que são complicadas de usar; material com uma camada superficial fundida ou forjada; material com dureza variável; e usinagem que envolve profundidade de corte variável, corte interrompido, ou moderado para vibrações severas.

O carbeto de titânio e/ou carbeto de tântalo usualmente adicionados ao carbeto de tungstênio e ao cobalto retardam o desenvolvimento de cratera e aumentam a vida útil da ferramenta. O carbeto de tungstênio com essas adições de liga são usados onde os fatores de desgaste predominantes são a adesão e a difusão, devido às forças de corte elevadas e ao elevado aquecimento. Os seguintes fatores que devem ser considerados na seleção desses carbetos:

i) **Teor mais elevado de TiC:** maior resistência à formação de cratera; dureza a quente mais elevada e menor resistência mecânica.

ii) **Teor mais elevado de TaC:** maior resistência à formação de cratera e à deformação térmica; dureza a quente mais elevada; menor resistência ao desgaste e menor resistência mecânica.

Os *metais duros microgranulados* (carbeto de tungstênio com tamanhos de grão de carbeto $< 1.0 \mu\text{m}$) são fabricados usando pós ultrafinos de WC com tamanhos de partícula $< 0.1 \mu\text{m}$. Este tipo de metal duro apresenta melhor desempenho de corte, por exemplo, em aço endurecido, ligas para elevadas temperaturas e sob condições de corte interrompido. Combinados com materiais brutos de alta pureza eles proporcionam uma redução significativa de falhas na microestrutura e na superfície e, conseqüentemente, acentuado desempenho. Atualmente até mesmo pós de tamanho nanométricos (inferior a 50 nm) podem ser usados com sucesso para desenvolvimento de metais duros microgranulados, por inibir de forma substancial o crescimento de grão (Powder Metal Technologies and Applications Handbook, 1998).

As propriedades magnéticas também estão cada vez mais sendo aplicadas às indústrias de metal duro. A análise do comportamento magnético do metal duro torna-se importante no que se refere ao controle de qualidade de seu produto.

De acordo com Brookes (1998), usando propriedades magnéticas é possível obter a performance da caracterização microestrutural de WC-Co. Uma das propriedades magnéticas aplicadas é o campo coercitivo (H_c) cuja unidade de medida é o ampére por metro (A/m).

O campo coercitivo é bastante sensível à microestrutura e à composição química (Topié et. al., 2006). Com a força do campo coercitivo é possível detectar a deficiência de carbono, a presença da fase eta, a quantidade de cobalto livre bem como estimar de forma não destrutiva o tamanho de grão WC no metal duro WC-Co. Porém, devido à complexidade ainda não há estudos conclusivos que

demonstrem a correta relação entre o campo coercitivo e os parâmetros microestruturais do WC-Co. Apesar disto, o mesmo pode com eficiência ser utilizado como teste não destrutivo para caracterizar a microestrutura do metal duro.

Os fatores que influenciam o valor do campo coercitivo são: transformações do tamanho de grão, a porcentagem em peso de cobalto no metal duro, a composição do ligante, a borda das faces entre hexagonal compacta para WC-WC, cúbica de face centrada para Co e a tensão residual. A dureza também pode estar relacionada ao campo coercitivo, mas esta depende de que fatores efetivos estão influenciando a variação do campo coercitivo.

A realização da medida da coercitividade de uma amostra se dá após a mesma ser magnetizada até a sua saturação e em seguida desmagnetizada pela mudança de polarização da corrente. Sendo assim o campo coercitivo é a força necessária para a completa desmagnetização da amostra magneticamente saturada.

Normalmente decresce o cobalto livre no metal duro e cresce o campo coercitivo. O número de interfaces atua como barreira no movimento e rotação do domínio das paredes e o refinamento da microestrutura dificultam ainda mais a magnetização do material na direção do campo aplicado. Desta forma o WC-Co ultrafino para ser magnetizado é necessário gerar alta força coercitiva.

A relação entre o campo coercitivo e a porcentagem em peso de cobalto no WC-Co comercial é mostrado na figura 2.7 (Brookes, 1998).

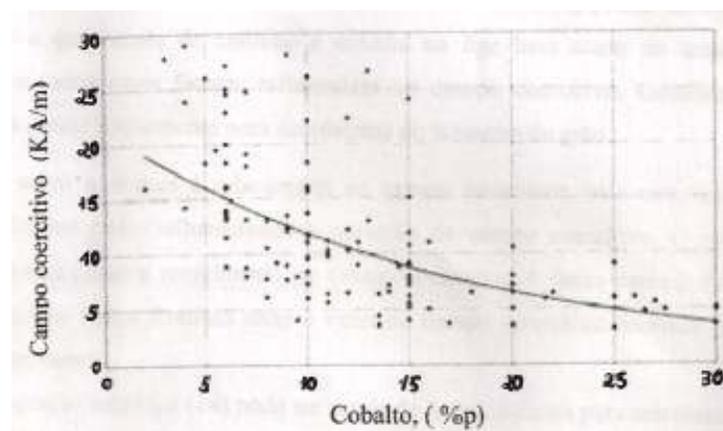


Figura 2.7- Campo coercitivo versus porcentagem em peso de cobalto no WC-Co comercial (Brookes, 1998).

2.4- Metal duro contendo elementos de terra-rara

A pesquisa de elementos de terra-rara, adicionados em ferramentas de metal duro, é um dos desenvolvimentos recentes dos novos tipos de materiais de ferramenta, principalmente na China. Os efeitos benéficos dos elementos de terra-rara na microestrutura, propriedades mecânicas e desempenhos de corte dos metais duros têm sido extensivamente estudados.

A aplicação desses elementos nos metais duros foi iniciada na China por volta de 1960. Em 1965, uma patente foi desenvolvida na Alemanha onde a tensão de ruptura à flexão dos metais duros é aumentada de quase 20 % enquanto que a dureza é aumentada de 0,5 a 1,0 HRA, quando se adiciona cerca de 0,2 % de cério (Xu et al., 2001).

Em 1967, foi relatado que a adição de 0,1 a 2,0 % de cério ou ítrio pode melhorar tanto a resistência à oxidação quanto a resistência mecânica do metal duro em temperatura elevada. Resultados similares foram obtidos em outros países como os Estados Unidos, África do Sul e Japão (Xu et al., 2001).

No Brasil, os resultados obtidos no trabalho de Gomes (2004) também corroboram os resultados da literatura (Xu et al., 2001), onde efetivamente a adição de elemento de terra-rara melhora o comportamento de densificação e a resistência mecânica de ligas de metal duro.

Na China uma variedade de metais duros com terras-raras com melhores propriedades mecânicas e desempenhos de corte têm sido desenvolvida. Esses carbetos são: YG6R (K15), YG8R (K30), YT5R (metal duro contendo elemento de terra-rara o qual é baseado no YT5), YT15R (P10), YS25R (P25), YW1R (M10), etc. Os correspondentes nomes ISO para os metais duros chineses são dados entre parênteses (Xu et al., 2001).

2.4.1- Formas e tipos de elementos de terra-rara adicionados

A forma e o tipo dos elementos de terra-rara têm uma importante influência nas propriedades físicas e mecânicas dos metais duros. Os principais elementos de terra-rara adicionados em metais duros são: cério (Ce), ítrio (Y), praseodímio (Pr), lantânio (La), escândio (Sc), disprósio (Dy), gadolínio (Gd), neodímio (Nd) e samário (Sm) (Luo, 1991; Li et. al., 1986; Yan et. al., 1995) nas formas de óxido, metal puro, nitreto, hidreto, carbetos, liga-mãe de cobalto-terra-rara (R-Co), carbonato, nitrato ou a mistura deles.

A influência do oxigênio na resistência dos metais duros é muito forte. Os óxidos de terras-raras têm uma elevada estabilidade química. Apesar disto, a fuga do oxigênio durante o processo de sinterização causará dificuldades na produção. Com isso, não são obtidos resultados tão satisfatórios sobre os efeitos de resistência mecânica quando se tem a adição direta dos óxidos de terra-rara (Liang et al., 1989).

O efeito da terra-rara na fase ligante cobalto e solução sólida (W, Ti)C e sua ativação de sinterização podem ser uma regra dominante na melhoria das propriedades mecânicas dos metais duros. Desta forma, a incorporação dos aditivos contendo terra-rara é uma pré-condição para a resistência dos metais duros (Xu et al., 2001).

Deve-se levar em conta que o ponto fundamental não está nos estados inicial e final dos elementos de terra-rara adicionados, mas sim na transformação dos seus estados no período do processamento como um todo. Pois, mesmo quando adicionados metais ou hidretos dos elementos de terra-rara, eles são parcial ou completamente oxidados entre 80 e 100 °C após o processo de secagem.

Pode-se ter um controle rigoroso e a prevenção da oxidação dos elementos de terra-rara, utilizando ligas de terra-rara que dificilmente são oxidadas, materiais brutos de baixo teor de oxigênio, meio de moagem a úmido de álcool absoluto e secagem a vácuo. Mas, no processo de sinterização é quase impossível prevenir completamente elementos ou ligas de terra-rara de serem oxidados, a partir de uma quantidade mínima de oxigênio ($\cong 0,2\%$) existente no poro do metal duro antes da reação do carbono com o oxigênio entre 600 e 1000 °C. Além disso, o custo para manter o teor de oxigênio no poro abaixo de 0,2 % é muito elevado.

2.4.2- Teor de elemento de terra-rara

O teor do elemento de terra-rara adicionado não é estável para o mesmo tipo de metal duro, pois a quantidade de terra-rara varia com a maneira pela qual ela é adicionada. Normalmente, para as séries P, metais duros ISO, a adição de terra-rara deve estar na faixa de 0,1 a 2,0 % em peso na fase cobalto, porém resultados de diferentes laboratórios apontam até 5% em peso (Xu et al., 2001). Já para as séries K, ISO, o teor é de 0,2 – 1,0 % em peso (Yang et al., 1993; Li et al., 1986; Zhang et al., 1992; Li, 1996).

As propriedades mecânicas dos metais duros variam sensivelmente com a quantidade de elementos de terra-rara, onde existe um valor ótimo para o teor adicionado. Tal fato pode ser observado no trabalho de Gomes (2004) onde verificou-se um aumento na resistência mecânica das amostras com a adição de terra-rara. Neste caso adicionou-se de 0,5 a 2 % de La_2O_3 e CeO_2 no metal duro WC-10%Co e da adição de La_2O_2 , a condição mais efetiva foi para a composição WC-10%Co-3% La_2O_3 . Enquanto que para o CeO_2 , foi para a composição WC-10%Co-1,3% CeO_2 .

Como vários fatores no processo de fabricação são considerados para a determinação da quantidade adequada de elementos de terra-rara em metais duros, é então compreensível que entre as diferentes pesquisas raramente se possa chegar a um acordo a respeito do teor ótimo dos elementos de terra-rara adicionados.

2.4.3- Métodos de adição de elementos de terra-rara

A adição de elementos de terra-rara em metais duros pode ocorrer de três formas: a) diretamente no processo de moagem a úmido; b) indiretamente no processo de moagem a úmido; e c) após o processo de moagem a úmido.

Os elementos de terra-rara nas formas de óxido, metal puro, hidreto, nitreto e liga-mãe devem ser incorporados diretamente no material durante o processo de moagem a úmido. De acordo com a literatura (Zhang et al., 1996), alguns nitratos dos elementos de terra-rara devem ser adicionados depois do processo de moagem a úmido, enquanto que carbonatos devem ser adicionados indiretamente durante o processo de moagem a úmido. A incorporação dos elementos de terra-rara durante o processo de moagem a úmido dos pós, pode causar a aglomeração dos elementos de terra-rara.

A distribuição desses elementos nos metais duros foi investigada por Li (1996) em que foi mostrada que as terras-raras segregam nos contornos de grão e interfaces. Durante o processo de moagem com bolas, alguns dos elementos de terra-rara permanecem com o pó de cobalto, enquanto que a maioria deles é misturada com partículas de WC e (W, Ti)C. Depois, uma parte deles fica acumulada nas interfaces dos carbetos.

A agregação excessiva de terras-raras nas interfaces atua como um tipo de impureza nociva pelo fato de poderem enfraquecer a resistência do ligante do contorno da fase cobalto/carbeto e da interface carbeto/carbeto.

A distribuição homogênea dos elementos de terra-rara nos metais duros foi obtida no trabalho de Li (1996), onde o efeito de resistência da fase ligante foi acentuado, mas não se tem claramente destacado o método de adição dos elementos de terra-rara. Entretanto, um tipo de metal duro com a adição de misturas de óxidos de terra-rara ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) na forma de nitrato de terra-rara foi fabricado por Zhang et al. (1992).

2.4.4- Fabricação de metais duros contendo terras-raras

Na fabricação de metal duro contendo terras-raras podem ser utilizados três métodos: a) adição direta de liga-mãe de Co com terra-rara durante o processo de moagem a úmido; b) co-precipitação; c) dopagem.

As Figuras 2.8 e 2.9 mostram os procedimentos típicos dos métodos de co-precipitação e dopagem respectivamente. De modo geral, o seguinte procedimento para a fabricação dos metais duros com terras-raras é utilizado:

- 1- Preparação e mistura dos materiais brutos tais como WC, TaC, Co, TiC e proporções determinadas de elementos de terra-rara;
- 2- Homogeneização das misturas com álcool absoluto num moinho de bolas por um tempo de 24 – 96 h;
- 3- Retirada do líquido por secagem após moagem sob vácuo numa temperatura de 80 – 120 °C por 30 min. coberta por uma atmosfera de N_2 ;
- 4- Preparação dos corpos verdes utilizando pressão de compactação de 50 MPa em temperatura ambiente;
- 5- Sinterização em 1390 – 1440 °C, 1430 – 1460 °C ou 1510 – 1560 °C por um período de 1 a 2 h, numa atmosfera de N_2 ou H_2 para promover a densificação final do material.

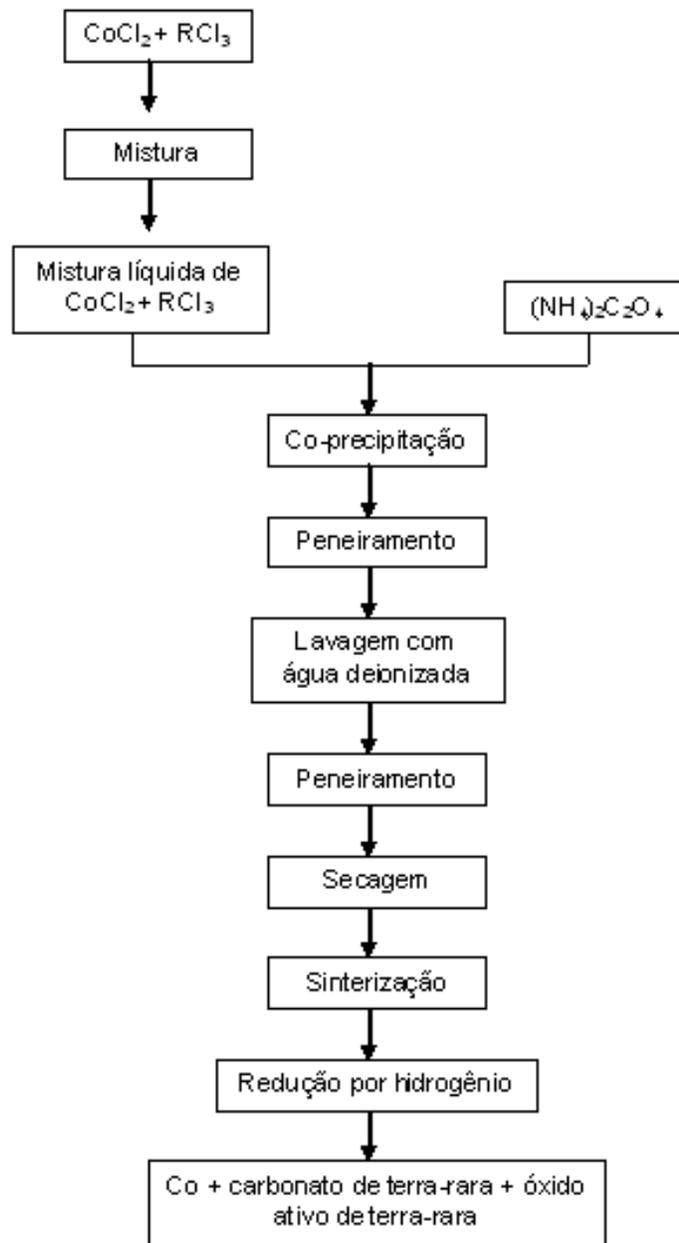


Figura 2.8- Procedimento para a fabricação de pó de Co contendo terra-rara pelo método de co-precipitação (Xu et al., 2001).

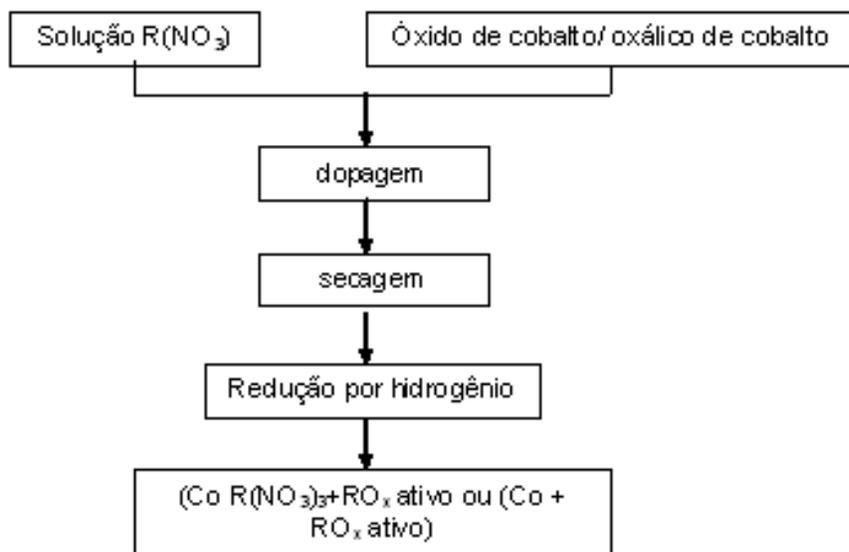


Figura 2.9- Procedimento para a fabricação de pó de Co contendo terra-rara pelo método de dopagem (R significa o elemento de terra-rara) (Xu et al., 2001).

2.4.5- Mecanismos de ação de elementos de terra-rara

Como já mencionado, vários pesquisadores têm se preocupado em desenvolver estudos neste campo e atualmente têm sido obtidos progressos nos mecanismos de ação de elementos de terra-rara.

Contudo, os resultados provenientes dos diferentes laboratórios ou institutos com diferentes metais duros, diferentes tipos, formas e teores e métodos de adição dos elementos de terra-rara, não são consistentes uns com os outros. Tais resultados se encontram algumas vezes em completa contradição. Mas, os progressos obtidos forçam o desenvolvimento e aplicação futura dos metais duros com terras-raras.

Os elementos de terra-rara alteram o tamanho de grão dos metais duros. Segundo um estudo feito por Li et al. (1986), a adição de elementos de terra-rara pode tornar os carbeto mais finos, especialmente partículas de solução sólida de (W, Ti)C e os grãos tornam-se mais finos à medida que aumenta o teor de terra-rara. A possível razão para isto é que a adição dos elementos de terra-rara pode causar uma redução na tensão superficial. São formados também filmes finos adsorvidos nas interfaces da fase cobalto líquido e carbeto. Como consequência, o

processo de difusão é retardado, a separação e a dissolução dos carbeto são retardadas e o crescimento de grão contínuo é inibido.

Foi observado, além disso, que após a adição de elementos de terra-rara em metais duros do tipo YT14 (P20), YT15 (P10) e YG6 (K15), a massa específica destes aumenta levemente. Ao mesmo tempo é reduzida a porosidade, e as inclusões de grafite desaparecem por completo. O trabalho de Gomes (2004) apresenta uma melhoria da densificação do metal duro WC-10%pCo (Figura 2.10) com a adição de até 3 % em peso de La_2O_3 e CeO_2 na fase cobalto.

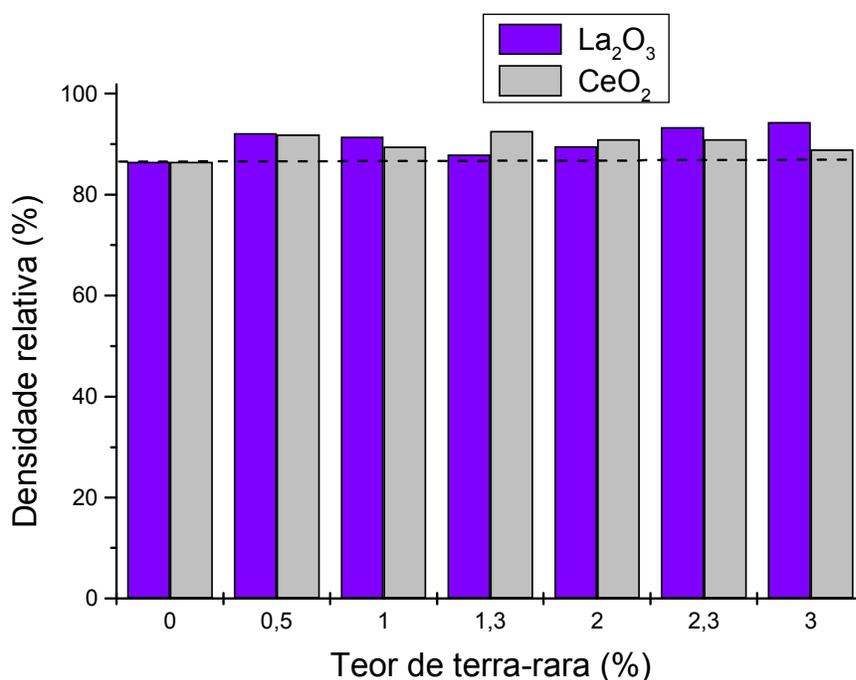


Figura 2.10 – Densidade relativa do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h (Gomes, 2004).

Nota-se na Figura 2.10 que o ganho de densificação pode ser até da ordem de 8%, dependendo do conteúdo e do tipo de terra-rara adicionado. Comparando-se as pastilhas contendo La_2O_3 , constata-se que a adição de 3% em peso da fase cobalto deste óxido no WC-10%pCo, aumentou a densificação em quase 8%. Entre as pastilhas contendo CeO_2 , um aumento mais expressivo da densificação (em torno de 6%) é notado com a adição de 1,3% deste óxido. Assim, a amostra M6

(WC/10Co/3La₂O₃) apresentou a maior densificação na condição de sinterização empregada.

Estudos anteriores (Deng, 1993) mostraram que os elementos de terra-rara podem inibir o crescimento de grão da fase WC, ao passo que eles têm pouco efeito no tamanho de grão de (W, Ti)C e na fase cobalto em metal duro WC-Co.

Quando o elemento de terra-rara é adicionado na forma de óxido, o efeito de refino de grão não pode ser observado até que o teor de óxido de terra-rara chegue a 1,0 % em peso (Yao et al., 1987). Ao mesmo tempo, o crescimento de grão anormal de partículas WC é também inibido (Pan, 1993).

Foi descoberto (Yuan et al., 1994; Yuan et al., 1995; Sun et al., 1992; Sun et al., 1996) que o tamanho de grão da fase ligante cobalto é diminuído de aproximadamente 26,9 % como consequência da adição de elementos de terra-rara. Além do mais, de acordo com Yuan et al. (1994) e Liu et al. (1993), os elementos de terra-rara adicionados podem diminuir o tamanho da fratura em sua fase inicial.

De acordo com os estudos de Luo (1989; 1991), o efeito dos elementos de terra-rara no tamanho e morfologia das fases duras em metal duro WC-TiC-Co é pequeno. Não há evidências de elementos de terra-rara na fase WC, enquanto que alguns deles ficam distribuídos no interior de partículas (W, Ti)C. Ressalta-se que os elementos de terra-rara também existem nas interfaces das fases duras e no interior da fase cobalto.

Análises por difração de raios-X indicam que o teor de α -Co (CFC) dentro da fase cobalto em metal duro com terra-rara é maior do que 95 %, enquanto que no correspondente carбето sem qualquer adição de terra-rara é apenas cerca de 51,9 %. Por isso, a existência de elementos de terra-rara pode inibir a transformação de α -Co (CFC) para ε -Co (HC) (Luo, 1991).

Yao et al. (1987) investigou o efeito de La₂O₃, Y₂O₃ e CeO₂ na transformação martensítica do cobalto. A transformação α -Co \rightarrow ε -Co é realizada através da nucleação e extensão de falhas com a ajuda do movimento das discordâncias. Por um lado, os átomos de terra-rara fixam as discordâncias e, depois impedem o movimento delas. Por outro lado, estas partículas também podem ser fixadas em posições de vários defeitos que levam ao decréscimo do potencial do núcleo ε . Consequentemente, a transformação α -Co \rightarrow ε -Co é retardada, o teor de α -Co é aumentado e a tenacidade e a resistência do metal duro são aumentadas.

Adicionalmente, os elementos de terra-rara que estão distribuídos dentro da fase cobalto e nas interfaces das partículas WC, podem melhorar a molhabilidade do cobalto nas partículas WC (Pan, 1993).

Li et al. (1993) mostrou que átomos de metais de terra-rara podem ser adsorvidos nos contornos da fase líquida/WC para as séries K, ISO, ou fase líquida/(W, Ti)C para séries P, ISO, na temperatura de sinterização líquida.

Em metal duro com terra-rara contendo cério (Yang et al., 1994), dois tipos de compostos de terra-rara Ce_2O_2S e Ce_2O_3 , são formados e distribuídos nos contornos de Co/WC ou Co/(W, Ti)C e no interior das partículas da solução sólida (W, Ti)C. Por essa razão, impurezas como cálcio e enxofre são unidas pelos elementos de terra-rara e os correspondentes contornos de grão e contornos de fase são então purificados.

Como os elementos de terra-rara são altamente reativos, a maioria deles existe em formas de compostos como óxido e, possivelmente são intermetálicos (Yuan et al., 1995). O fenômeno da distribuição dos compostos de terra-rara em contornos de grão ou de fase é apenas uma reflexão da segregação das terras-raras na interface. Tem sido observado que uma pequena parte dos elementos de terra-rara existe na fase WC com formas esféricas ou poligonais (Yuan et al., 1994).

2.4.6- Propriedades mecânicas, aplicações e desempenho de corte

O uso preliminar de elementos de terra-rara em alguns materiais de ferramenta de metal duro da ISO K e P tem sido relatado (Yang et al., 1993). A conclusão é que o traço de terra-rara adicionado aumentará da ordem de 10 % a tensão de ruptura à flexão dos insertos de metais duros e dobrará o tempo de vida deles.

As influências das terras-raras nas propriedades dos insertos de metais duros da ISO M, matrizes de trefilação e ferramentas de mineração, raramente têm sido relatadas na literatura. Porém, Ji et al. (1996) fizeram um estudo abordando esta questão onde a partir dos resultados e observações foi concluído que os aditivos de terras-raras reduzem os coeficientes de atrito, aumentam os teores de Co (CFC) e aumentam de 10 % a resistência à flexão/tenacidade ao impacto. Além disso, dobram ou pelo menos aumentam o tempo de serviço.

Na Tabela 2.5 são indicadas as propriedades mecânicas de vários tipos de metais duros desenvolvidos na China. Pela Tabela nota-se que esses materiais

possuem resistência à flexão por volta de 10 a 15 % mais alta quando comparados àqueles sem qualquer aditivo de terras-raras.

Tabela 2.5- Propriedades de metais duros com terras-raras (Luo, 1991, Li et al., 1986, Yan et al., 1995, Zhang et al., 1992, Liang et al., 1989, Pan, 1993, Li, 1996, Li et al., 1994, He et al., 1994, Shan, 1990, Cheng et al., 1995, He, 1996).

Material	Massa específica (g/cm ³)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Dureza		Tenacidade à fratura (MPa m ^{1/2})	Incremento da resistência à flexão (%)	Aumento da vida da ferramenta
			Em temperatura ambiente (HRA)	Em 800 °C (GPa)			
YG6	14,60 – 15,00	1370	89,5	--	--	--	--
YG6R	14,60 – 15,00	1670	> 90	--	--	> 10	2 – 3 vezes
YG8	14,70	2292	89,6	6,13	12,76	--	--
YG8R	14,71	2563	90,1	7,13	15,48	> 10	> 2 vezes
YT14	11,53	1479	90,8	--	--	--	--
YT14R	11,59	1726	91,0	--	--	> 15	1,2 – 1,6 vezes
YT5	13,00	2009	91,3	--	--	--	--
YT5R	13,01	2303	91,3	8,40	--	14	2 – 4 vezes
YT15 (padrão)	11,0 – 11,7	1150	91	--	--	--	--
YT15R	12,69–13,00	1680	--	--	--	10 ^a	> 1 vez
YT8R	12,60 – 13,00	1373	91,3	--	--	10 ^a	1,2 vezes

^a indica que os dois resultados são de fontes diferentes, e R significa o material com elemento de terra-rara

Luo (1991) estudou sistematicamente os efeitos do La, Ce, Pr, Nd, Gd, Y e misturas de terra-rara nas propriedades do metal duro do YT5 (P30). Estes efeitos podem ser observados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6- Efeitos dos tipos de elementos de terra-rara nas propriedades mecânicas do metal duro YT5 (Luo, 1991).

Tipo	Massa específica (g/cm ³)	Dureza		Resistência à flexão (MPa)	
		Em temperatura ambiente (HRA)	Em 800 °C (GPa)	Em temperatura ambiente	Em 800 °C
Sem adição	13,00	91,3	--	2009	--
Mistura de Terra-rara	13,00	91,4	7,45	2048	1587
La	13,01	91,4	8,10	2097	1431
Ce	13,00	91,4	8,30	2038	1591
Pr	13,00	91,3	8,20	2097	1735
Nd	13,01	91,3	8,40	2303	1803
Gd	13,01	91,4	8,10	2146	1656
Y	12,99	91,4	8,50	2244	1597

A adição de 0,5 % de ítrio em metal duro WC-Ni pode aumentar a massa específica de 13,50 para 14,33 g/cm³, a resistência à flexão de 1735 para 2117 MPa e a dureza de 84,5 para 85,5 HRA (Chen et al., 1984). São mostrados nas Figuras 2.11 e 2.12 (Luo, 1991) efeitos detalhados de ítrio (Y) nas propriedades mecânicas do metal duro YT5 (P30).

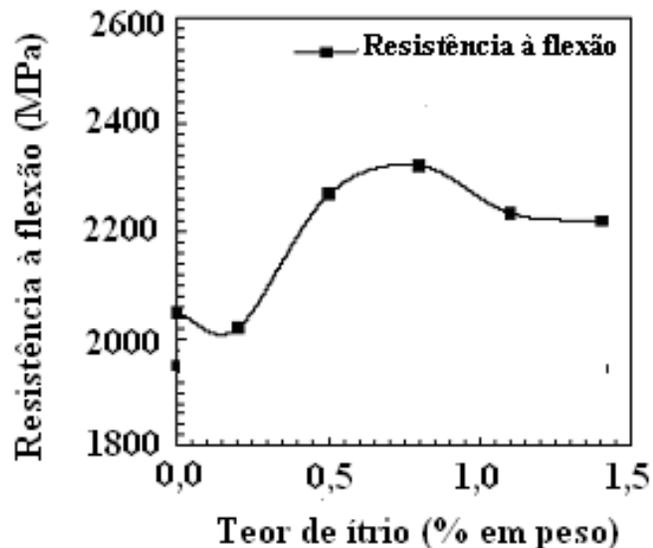


Figura 2.11- Efeito do ítrio na resistência à flexão do metal duro YT5 (Luo, 1991).

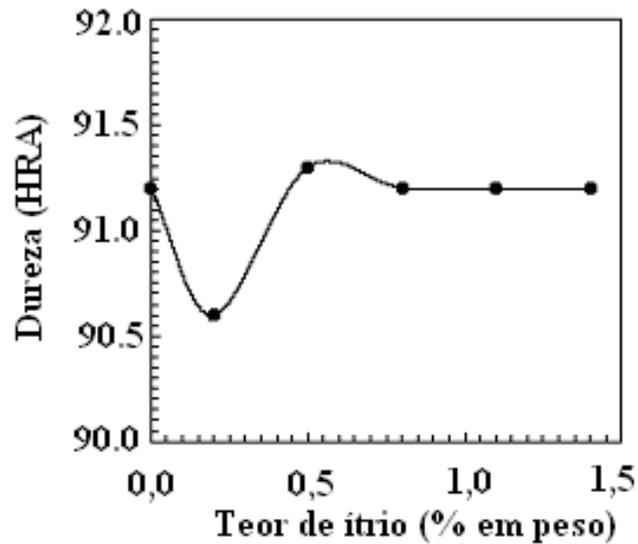


Figura 2.12- Efeito do ítrio na dureza do metal duro YT5 (Luo, 1991).

Após um estudo sistemático, Luo desenvolveu também o YT5R (baseado no YT5), um novo tipo de metal duro com terra-rara. Para o YT5R, a mais alta resistência à flexão corresponde à adição de mistura de terra-rara, Ce, Nd e Gd com teores de 1,2 %, 0,8 %, 1,1 % e 0,8 % respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos utilizando óxidos de terras-raras nos metais duros conforme mostrado na Figura 2.13 (Pan, 1993).

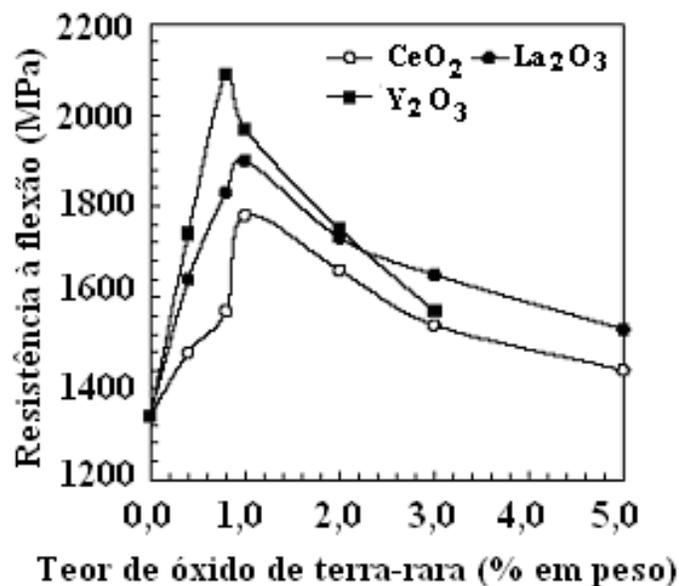


Figura 2.13- Efeito dos óxidos de terra-rara na resistência à flexão do carbeto cementado YG8 (Pan, 1993).

Os efeitos do óxido de lantânio (La_2O_3) e do óxido de cério (CeO_2) nas propriedades mecânicas do metal duro WC-10%pCo são mostrados nas Figuras 2.14 e 2.15 (Gomes, 2004).

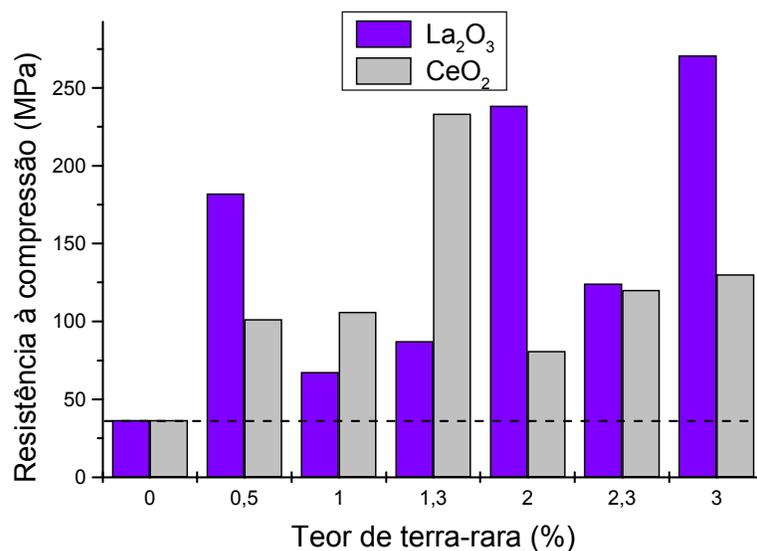


Figura 2.14 – Resistência à compressão do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h (Gomes, 2004).

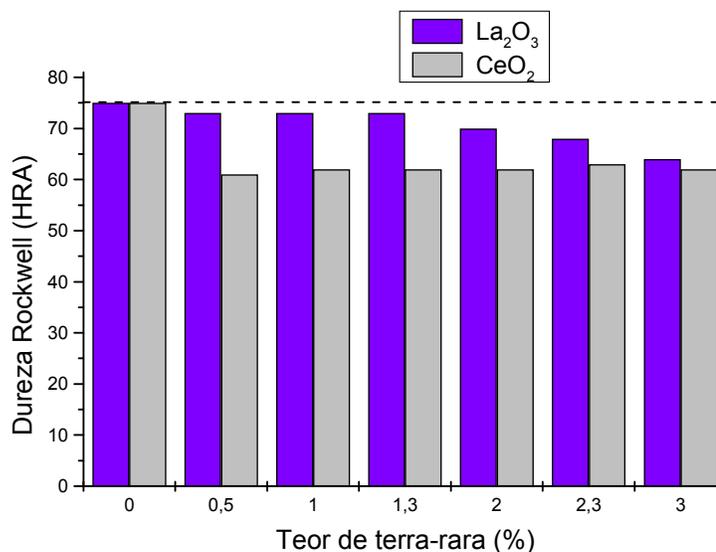


Figura 2.15 – Dureza do WC-10%pCo sinterizado a vácuo a 1400°C/1h (Gomes, 2004).

Como pode ser visto na Figura 2.14, no WC-10%pCo com aditivo de CeO₂, o teor de 1,3% contribuiu para um aumento mais efetivo da resistência mecânica. O maior incremento no valor de resistência mecânica foi para o WC-10%pCo com 3% de La₂O₃.

A Figura 2.15 mostra uma tendência de diminuição da dureza à medida que o óxido de lantânio é adicionado. Já para óxido de cério ocorre uma diminuição entre 0 – 0,5%. A partir de então, a adição de mais óxido de cério praticamente não altera a dureza das pastilhas.

As propriedades mecânicas são sensíveis aos teores de elementos de terra-rara. Por este motivo torna-se imprescindível um controle exato do teor destes elementos para a melhoria das propriedades mecânicas dos metais duros com terras-raras. Yan et al. (1995) descobriu que a adição dos metais terras-raras Sm, Y, Ce, misturas de metais terras-raras CmPr ou LaCe ou metal, podem aumentar a resistência à flexão do metal duro YT15 (P10) com o incremento na faixa de 9,98 % a 17,84 %. Isto é mostrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7- Efeitos dos tipos de elementos de terra-rara nas propriedades mecânicas do metal duro YT15 (Yan et al., 1995).

Tipo	Massa específica (g/cm ³)	Dureza (HRA)	Resistência à flexão (MPa)	Incremento da Resistência à flexão (%)
Sem adição	11,32	92,4	1233	0
Sm	11,33	92,4	1453	17,84
Y	11,34	92,3	1437	16,55
SmPr	11,33	92,3	1442	16,95
Ce	11,34	92,3	1338	12,57
LaCe	11,31	92,3	1356	9,98

De fato, a adição de elementos de terra-rara é de um grande benefício para a melhoria do desempenho de corte dos metais duros. Resultados experimentais mostram que as ferramentas de carbeto com terra-rara têm um bom desempenho global (força de corte, vida da ferramenta, coeficiente de atrito do cavaco, etc.).

Experimentos sistemáticos sobre os carbetos com terra-rara YG8R (K30), YT15R (P10), YT14R (P20), YT5R (P30), YW1R (M10), 602MM (metal duro com a composição de WC-TaC-Co-terra-rara, séries K, ISO), 710 MM (metal duro com a composição de WC-TiC-TaC-Co-terra-rara, séries M, ISO), etc. foram feitos no

estudo do desempenho de corte em comparação com os carbeto isentos de terra-rara YG8 (K30), YG8N (K20), YT15 (P10), YT14 (P20), YT5 (P30), YW1 (M10).

Na Figura 2.16 (Cheng et al., 1995) observa-se que na usinagem do ferro fundido HT200 com uma dureza de 175 – 180 HBS, a vida da ferramenta de YG8R é 1 – 2 vezes maior que a do metal duro sem adição de terra-rara YG8, e 2 vezes maior que a do metal duro YG8N. A eficiência de corte é também muito boa.

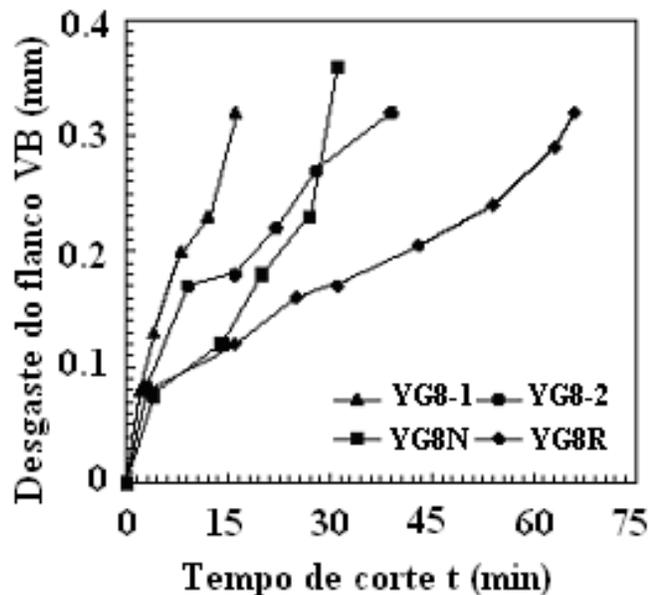


Figura 2.16- Desgaste do flanco dos metais duros YG8, YG8N e YTG8R na usinagem de ferro fundido nas seguintes condições de corte: velocidade de corte $v = 120$ m/min., taxa de alimentação $f = 0,21$ mm/rev. e profundidade de corte $ap = 1,0$ mm (Cheng et al., 1995).

Em relação ao YT15, os desempenhos de corte do YT15R ficam bem acentuados no aço carbono com 0,45 %C com uma dureza de 85 HRB e no aço com 0,55 %C com uma dureza de 90 HRB sob as seguintes condições de corte: velocidade de corte $v = 120 - 220$ m/min., taxa de alimentação $f = 0,1 - 0,3$ mm/rev. e profundidade de corte $ap = 0,8$ mm (Yan et al., 1995).

Com velocidade de corte $v = 100 - 140$ m/min., taxa de alimentação $f = 0,2$ mm/rev. e profundidade de corte $ap = 1,0$ mm, a força de corte e o coeficiente de atrito cavaco-ferramenta do YT14R são menores do que àqueles do YT14. A

resistência ao desgaste do YT14R e a vida das ferramentas aumentam consideravelmente (20 – 30 %) quando o aço de alta resistência 38CrNi3MoVA com uma dureza de 36 – 40HRC é torneado, como mostra a Figura 2.17 (Cheng et al., 1995).

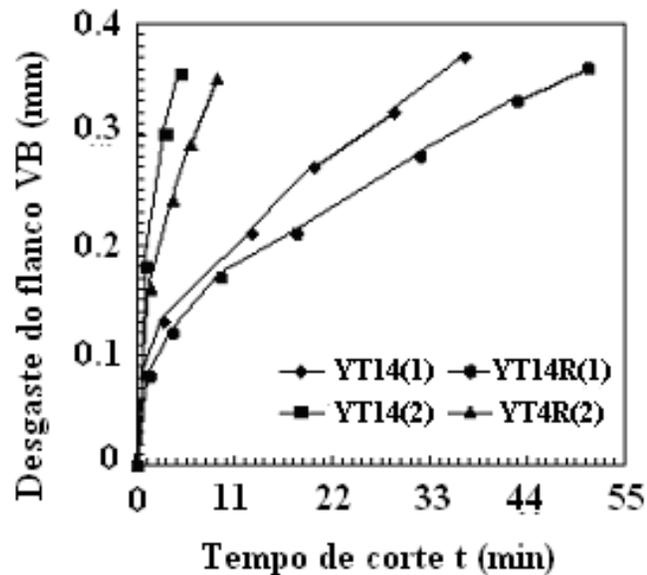


Figura 2.17- Desgaste do flanco dos metais duros YT14 e YT14R na usinagem do 38CrNi3MoVA sob dois grupos de condições de corte: (1) velocidade de corte $v = 100 - 140$ m/min., taxa de alimentação $f = 0,2$ mm/rev. e profundidade de corte $ap = 1,0$ mm; $v = 100 - 140$ m/min., $f = 0,2$ mm/rev. e $ap = 1,0$ mm (Cheng et al., 1995).

Desempenhos de corte do YT5R são bastante melhorados na usinagem de vários materiais de trabalho tais como 40Cr, 70Mn2Mo, ZG35, ZG20CrMo, ZGM13. A vida das ferramentas aumenta de 1,5 a 10 vezes mais que a dos metais duros sem adição de terra-rara YT5, CC135 e S6. Contudo, quando se usina aço-liga 38CrNi3MoVA, a vida da ferramenta de YT5R é cerca de 2 vezes maior que a do YT5 em corte intermitente do mesmo material de trabalho.

Deste modo, o metal duro com terra-rara YT5R pode ser bem usado na usinagem contínua e intermitente dos vários aços. A Tabela 2.8 dá o resultado das aplicações práticas do YT5R (Luo, 1991).

Tabela 2.8- Comparações de desempenhos de corte do YT5R e outros metais duros (Luo, 1991).

Material de ferramenta	Material de Trabalho	Parâmetros de corte			Tempo de usinagem ou comprimento das peças ou peças a retificar
		Velocidade de corte (m/min.)	Taxa de alimentação (mm/rev.)	Profundidade de corte (mm)	
YT5 CC135 (Suíça) YT5R	40Cr aço fundido	65	0,8 – 1,2	10	57,50 min. 96,44 min. 112,25 min.
YT5 YT5R	70Mn2Mo rolo com inclusões de areia na superfície	24	0,5 – 0,6	20 – 30	10 min. 35 min.
YT5 YT5R	Estrutura de fixação de aço fundido com 0,45% de carbono	37,7	0,5 – 0,8	0 – 3	1 peça 5 peças
YT5 YT5R	Quatro pilares no corpo desacelerador do ferro fundido ZG35 com inclusões de areia	88	0,43	0 – 7	2,5 peças 22 peças
YT5 YT5R	Liga fundida ZG20CrMo com canal de subida e alimentador	47	0,63	8	25 mm 100 mm
YT5 YT5R	Aço fundido ZGM13	24	0,36	1 – 2 3 – 4	0,2 peça 5 peças
S6 (Suíça) YT5R	Aço forjado 45#	70	0,8 – 1,0	4	65 min 100 min

R significa carbeto cementado com elemento de terra-rara

As ferramentas do metal duro com terra-rara YW1R têm uma vida de 1 a 2 vezes maior que a do YW1, seu correspondente metal duro sem terra-rara na usinagem do aço-liga 42CrMo com uma dureza maior do que 350 HBS e uma resistência à tensão de 800MPa, enquanto que o valor da rugosidade superficial cai para a metade.

O YW1R é capaz de usinar materiais de corte difícil como, por exemplo, em usinagem de ligas de altas temperaturas tais como GH15K, GH3128, K18. Os

desempenhos de corte do YW1R são razoavelmente melhores do que aqueles dos metais duros sem adição de terras-raras YW1, YW2, YT5, YG8 e YT14.

Aplicações práticas indicam que os metais duros com terras-raras 602 MM e 710 MM (Li et al., 1986) são os melhores como materiais de ferramentas para usinagem de liga de titânio e aço inoxidável de baixo magnetismo.

Quando o metal duro YG8 é empregado para perfuração em componente de liga de titânio, somente 30 componentes podem ser perfurados desde que os buracos sejam pequenos e profundos, e quatro operações de perfuração são requeridas para acabar a usinagem de um único buraco. Assim, não pode ser precisamente garantido o tamanho exato do buraco.

Em contraste, 160 componentes podem ser perfurados sob a mesma condição quando é utilizado o metal duro com terra-rara 602MM (Li et al., 1986). Somente duas operações de perfuração são necessárias para o acabamento de um buraco e a exatidão pode chegar a 3 μm . Por isso, a vida da ferramenta de 602MM é cerca de 5 vezes maior do que a de YG8.

Quando YG8 é utilizado para cortar 2Cr15Mn15Ni2N que é um aço inoxidável de baixo magnetismo, somente 20 peças podem ser usinadas com uma ferramenta. Já para a ferramenta de metal duro com terra-rara 710MM, 34 peças podem ser usinadas e a vida da ferramenta é aumentada em quase 70 %.

O que tornam o 602MM e o 710MM as melhores escolhas para estas aplicações são as suas características de grão fino, dureza elevada e alta resistência ao desgaste.

Com base em toda discussão mencionada, deve ser ressaltado que um estudo comparativo tem sido feito da microestrutura e das propriedades físicas e mecânicas dos metais duros com adição de terra-rara.

É então observado que metais duros com melhores propriedades podem ser obtidos pela adição de até 5 % de terra-rara cujo teor adequado depende do tipo de terra-rara adicionado. Por isso, é importante salientar que os aditivos de terra-rara podem representar um importante papel na sinterização dos metais duros, sendo fundamental o estudo da sinterização destes.

Ressalta-se que atualmente a literatura sobre os metais duros contendo terras-raras é bastante restrita. Particularmente os chineses têm dado grande atenção pelo fato de deterem grandes reservas de terras-raras.

2.5- Sinterização sob altas pressões e altas temperaturas de materiais superduros

Denominam-se materiais superduros (MSD) aqueles que possuem dureza Vickers (HV) acima de 40 GPa (Veprek, 1999). Esses materiais são de extrema importância em processos industriais onde a produtividade, o grau de acabamento superficial e a precisão são requisitos para uma maior competitividade bem como a própria fabricação do produto. O processamento de rochas ornamentais, a exploração do petróleo e a indústria metal-mecânica, por exemplo, seriam comprometidos em seu desenvolvimento sem o uso desses materiais.

Os dois tipos de materiais dessa natureza empregados na indústria são o diamante e o nitreto cúbico de boro (cBN). Estes foram primeiramente obtidos por técnicas de alta pressão e alta temperatura. Os pós MSD são normalmente aplicados nas ferramentas abrasivas, de corte e como dressadores.

Sendo a pressão uma variável termodinâmica, sua variação afeta o equilíbrio do sistema, o que pode eventualmente ocasionar transições de fases, para novos estados de equilíbrio. O surgimento de novas fases é de grande importância para a produção de novos materiais, com determinadas propriedades tecnológicas entre eles destacam-se os materiais superduros, (Da Jornada, 1987).

Existe uma ampla variedade de métodos de fabricação de materiais superduros, mas o primeiro método de fabricação de diamante a ser reconhecido oficialmente foi o das altas pressões estáticas sob alta temperatura sendo também o mais utilizado nas indústrias.

Estudos atuais apresentam uma rota de processamento de metal duro utilizando altas pressões e altas temperaturas onde a sinterização ocorre em intervalos de tempo muito curtos. A Figura 2.18 mostra esta nova rota. Neste processo alternativo, diferentemente das técnicas de processamento convencionais, nenhum agente lubrificante ou aglomerante orgânico é utilizado e não é necessário nenhum tratamento pós-sinterização como o HIP (prensagem isostática a quente) (Ramalho, 1998).

2.5.1- Aplicação de altas pressões estáticas e altas temperaturas na sinterização de materiais superduros

A sinterização de materiais superduros realiza-se principalmente em altas pressões estáticas (3 a 9 GPa) sob altas temperaturas (1200 a 2000 °C). Por este método é necessário projetar um dispositivo de alta pressão (DAP), ou seja, um conjunto de peças utilizadas dentro de prensas especiais capazes de converter a força gerada em altas pressões e concomitantemente fornecer calor à amostra por meio de corrente elétrica. Na década de 1950 foi então fabricado um DAP que possibilitou atingir e manter por um longo tempo altas pressões, isto é, valores superiores a 6 GPa com temperaturas em torno de 1300 °C (Bundy, 1977).

A tecnologia de fabricação dos MSD pelo método das altas pressões estáticas pode ser dividida em etapas que decisivamente influenciam na qualidade e no custo do produto final. Tais etapas são de um modo geral mostradas na Figura 2.18 (Ramalho, 1998).

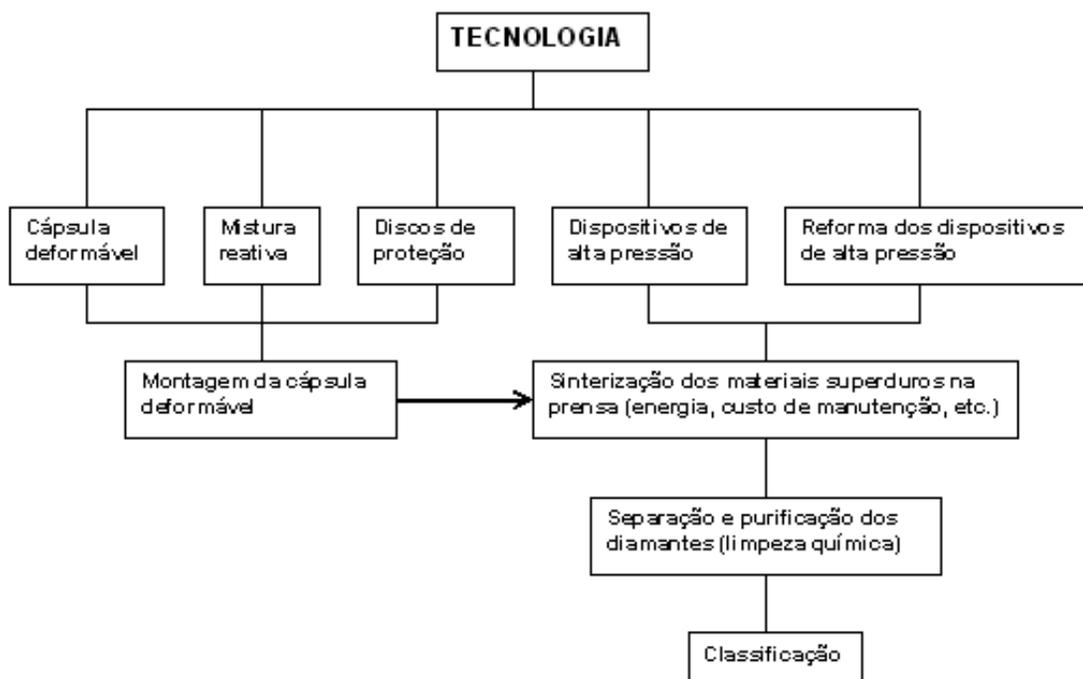


Figura 2.18 - Etapas da tecnologia de fabricação dos materiais superduros (Ramalho, 1998).

O Dispositivo de Alta Pressão (DAP), como já mencionado, é responsável pela conversão da força da prensa em alta pressão e pela transmissão da corrente

elétrica que causa aquecimento da mistura reativa. De acordo com o tipo de DAP utilizado, diferentes tipos de materiais superduros podem ser obtidos.

Atualmente na produção de MSD são utilizadas construções variadas de DAP. Os principais tipos utilizados industrialmente são: o tipo BELT, o tipo BIGORNA com cavidade central e o MULTIPISTÕES com câmara de compressão em forma de cubo, os quais podem ser vistos na Figura 2.19.

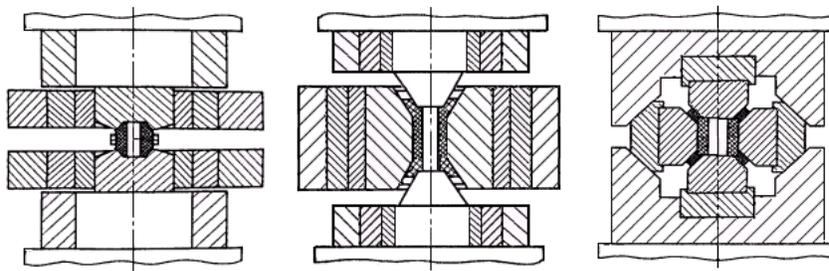


Figura 2.19 – Representação esquemática dos dispositivos de alta pressão: (a) do tipo BIGORNA com concavidade; (b) do tipo BELT e (c) do tipo MULTIPISTÕES (adaptado de Bobrovnichii, 2001).

Em todos os DAPs, como pode ser observado, é utilizado um elemento localizado ao redor da gaxeta, conhecido como anel de formação de gaxeta. No DAP do tipo BIGORNA com concavidade, a gaxeta é formada pela extrusão do meio comprimível para fora da câmara de compressão; no DAP do tipo BELT e do tipo MULTIPISTÕES utilizam-se gaxetas pré-formadas que se deformam extrudando parcialmente o material para fora.

O DAP tipo bigorna com concavidade central possui vantagens como: simplicidade de operação, baixo custo de fabricação, alta produtividade, possibilidade de automação, etc.

A alta pressão é gerada quando uma bigorna se aproxima da outra, na direção vertical, sob a ação da força da prensa resultando na deformação plástica da cápsula nas concavidades. A formação da gaxeta ocorre quando parte do material é extrudado. Após atingir uma espessura específica, a gaxeta veda a câmara de compressão. Efetua-se o aquecimento utilizando-se as bigornas como condutoras, que permitem a passagem de corrente elétrica através da mistura reativa.

O material a ser utilizado na fabricação das cápsulas influi sobre as propriedades do produto a ser obtido, na distribuição de tensões durante a

compressão e no descarregamento do DAP. Assim, devem ser utilizados materiais com propriedades bastante específicas (Bundy, 1976) na fabricação das cápsulas, tais como:

- Baixa tensão de cisalhamento;
- Baixa condutividade térmica;
- Propriedades elasto-plásticas determinadas;
- Elevado ponto de fusão, o qual deve acompanhar o aumento de pressão (\cong 1600 K);
- Ser quimicamente inerte em contato com metais nas condições de síntese;
- Ter baixa compressibilidade;
- Transmitir a pressão hidrostáticamente;

Vale ressaltar que encontrar um material que possua todas as propriedades citadas é uma tarefa praticamente impossível. Os materiais mais utilizados são (Hall, 1982):

- Pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- Pedra litográfica ($\text{CaCO}_3 95\% \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 5\%$);
- Mistura de diferentes óxidos.

Nenhum destes materiais transmite hidrostáticamente a pressão de trabalho de modo desejável e cada qual possui suas vantagens e desvantagens (Hall, 1982). Este fato mostra a importância prática e científica em se buscar materiais para a construção das cápsulas.

O maior problema durante a operação com dispositivos de alta pressão é a ocorrência de explosões devido à perda de resistência da gaxeta. A explosão é um processo pelo qual a energia elástica armazenada na câmara de compressão, e nas bigornas, é convertida repentinamente em energia cinética. As bigornas são com certa frequência destruídas pelas ondas de choque provenientes dessas explosões (Yoneda, 1987). Os seguintes fatores podem ocasionar as explosões: i) densidade do conjunto não apropriada; ii) Pressão excessiva; iii) ausência, na gaxeta, de materiais com elevada energia de coerção, tais como metais e iv) ausência de materiais na gaxeta com alto módulo de compressibilidade.

2.5.2- Célula reativa

O que diferencia uma célula reativa da outra são os métodos de aquecimento utilizados. São dois os métodos: o direto e o indireto.

No método de aquecimento direto, a corrente elétrica atravessa a mistura reativa aquecendo-a. Neste caso, deve-se ter o cuidado com a proteção das áreas de contato da mistura com a bigorna. Já no método de aquecimento indireto utiliza-se um forno de grafite para aquecer a mistura.

Os dois métodos de aquecimento podem ser vistos no esquema apresentado com DAP do tipo bigorna com concavidade na Figura 2.20.

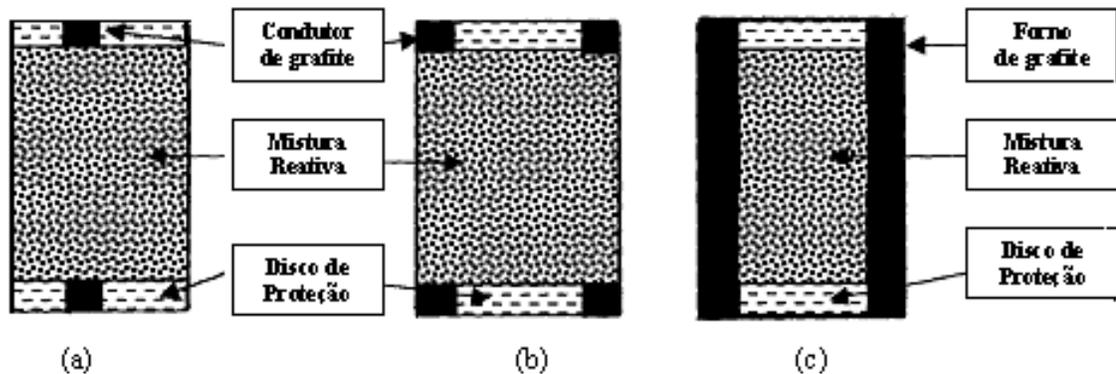


Figura 2.20- Esquema dos métodos de aquecimento utilizados na célula reativa para DAP com concavidade. (a) e (b) direto; (c) indireto (Skury, 2001).

Mesmo depois de muitos anos ainda são feitas tentativas de melhorar as propriedades dos metais duros usando as tecnologias e métodos variáveis. As companhias internacionais apostaram na perfeição da estrutura (como grãos de dimensões máximas, revestimentos das superfícies de contato, das propriedades mecânicas (usando as adições de outros materiais), diminuição de custo substituindo W e Co por outros materiais;

A ciência há 50 anos está tentando utilizar os métodos avançados de sinterização (superaquecimento), HIP e sinterização em atmosferas controladas. A partir do ano de 1976 foram feitos estudos para implantar tais métodos na produção de metal duro em alta pressão (acima de 200 MPa). Mas apesar de alguns avanços, os resultados obtidos não foram efetivos para a economia industrial: o custo de insertos com melhores propriedades foi tão alto que se tornou inviável a sua utilização comercial.

Com desenvolvimento tecnológico e técnica de alta pressão os cientistas acharam algumas soluções para obter insertos com tamanhos maiores, melhores características mecânicas, principalmente desgaste durante a perfuração de

poços de petróleo. Mas a quantidade de pesquisa não foi suficiente para afirmar que as tecnologias já estejam prontas.

A utilização de alta pressão e alta temperatura nos materiais proporciona neles aumento na densidade, adesão entre as partículas e formação de estrutura fina. Visando alcançar estas características juntamente com as melhorias proporcionadas pelas terras-raras nas propriedades do metal duro e por se tratar de um estudo inédito, é que a Presente Tese de Doutorado se propôs a aplicar alta pressão e alta temperatura em metal duro contendo terra-rara.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos de análise empregados na presente Tese de Doutorado. O mesmo está dividido em duas partes sendo uma teórica e outra experimental.

Na primeira parte, é abordado um modelo teórico proposto da estrutura do WC-Co sinterizado e na segunda parte é mostrado todo o procedimento experimental da metodologia utilizada no trabalho em questão.

3.1- Modelo da estrutura de metal duro sinterizado

As propriedades físicas e mecânicas do metal duro dependem de muitos parâmetros e, em particular, do teor e propriedades dos mesoelementos, suas dimensões, teor volumétrico, métodos de empacotamento e também das propriedades do ligante, sua distribuição na estrutura, entre outros (Deng et al. 2001).

Uma perspectiva no que diz respeito ao aumento da capacidade das peças a partir de metais duros é a formação em seus volumes de mesoestruturas. Estas apresentam um conjunto de grânulos fabricados em conformidade com padrões de metais duros WC-Co que são fortalecidos pelo ligante. Como ligantes, podem ser usados Co, Ni e ligas especiais com aditivos. As dimensões dos grãos (mesoelementos) podem variar de 10 até 600 μm . Por isso, a granulometria menor está associada ao WC e a grosseira ao WC + (4 - 6 %)Co.

A formação de uma estrutura homogênea de WC com Co ocasiona a melhoria das propriedades de metais duros sinterizados. Porém, para resolver essa questão, é necessário realizar muitas pesquisas com o objetivo de otimizar a granulometria, a forma e outras propriedades mecânicas do WC, além da quantidade matriz-ligante.

Neste contexto, torna-se importante também a busca de uma solução teórica para o comportamento mecânico do metal duro com estrutura formada pelas partículas de WC com ligante à base de Co, usando o caso particular do carregamento (deformação axial).

3.1.1- Modelo da estrutura

Para formação de mesoestruturas, utilizam-se grãos de metal duro sinterizado, grãos de fundição do teor eutético tipo WC-W₂C, e também os grãos obtidos pela trituração das peças de WC-Co. Todos os grãos têm forma quase esférica após tratamento. Isto permite propor o modelo estrutural seguinte do metal duro tanto para a estrutura comum quanto para a mesoestrutura.

Na Figura 3.1, é apresentado o modelo de estrutura de metal duro sinterizado (Fang et al., 2001).

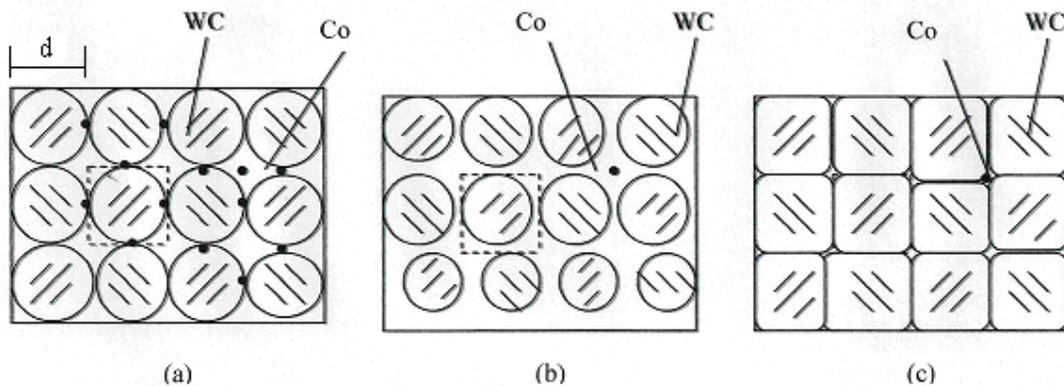


Figura 3.1 - Modelo de estrutura dos metais duros sinterizados. (a) ideal; (b) com aumento do volume do ligante; (c) com diminuição do volume do ligante (Fang et al., 2001).

A sua célula elementar estrutural representa o cubo composto de duas fases (WC e Co). A fronteira da separação de fases serve à superfície da esfera com diâmetro “d”. A esfera que fica dentro do cubo representa o grão de carbeto de tungstênio (WC) ou WC + (4 - 6 %)Co e outra parte do volume do cubo é preenchida pelo cobalto (Co).

Neste modelo teórico, pretende-se utilizar a célula formada pela partícula do WC deformada (Figura 3.1(c)), porém o “d” é escolhido de tal modo que a parte volumétrica do WC (v) nos limites da célula é maior do que para o Co ($1 - v$), ou em outras palavras, a esfera deve ser deformada plasticamente.

Pode ser notado que sob $d < \ell$ (sendo ℓ a aresta do cubo), é possível obter modelo estrutural do tipo rede (Figura 3.1(b)), que é utilizada amplamente para prognosticar as propriedades físico-mecânicas deste tipo de metal duro. De

acordo com Golovchan et al. (1993), uma das preferências do modelo apresentado é a possibilidade da aproximação rigorosa para prognosticar as propriedades do compósito por meio de colocação e solução dos problemas de contorno, usando a célula estrutural que é ao mesmo tempo um volume representativo do compósito.

Isso, no fundo, anula o problema da passagem de micro à macronível e garante a credibilidade da previsão tanto dos campos microestruturais, e em particular a concentração de tensões, quanto às características citadas do compósito em toda a faixa de mudanças das propriedades e teor volumétrico de fases.

Outro privilégio importante do modelo é a sua flexibilidade durante o registro de tais parâmetros da microestrutura como o método de empacotamento da fase discreta, sua forma, presença das zonas de interação interfásica, etc. Entretanto, é necessário notar que nos trabalhos conhecidos sobre análise teórica à base do modelo citado, das propriedades elásticas (Sangani, 1987) e plásticas (Bao et al., 1991, Ponte e Suquet, 1997) dos compósitos fortalecidos pela distribuição dispersa do Co em esferas, aceita-se a condição do não contato e do não cruzamento (Figura 3.1(b)) das partículas esféricas de fase discreta o que limita o seu teor volumétrico em $v = v_{\max} = 0,52 - 0,74$ em conformidade com o método de empacotamento.

Em outras estruturas como a estudada neste trabalho, o teor volumétrico dos grãos de WC fica nos limites 0,60/0,95. Isto é possível no caso de $d > \ell$, quando os grãos de WC têm nos contatos a deformação plástica. Isto significa que as partículas têm contato umas com as outras, formando manchas redondas de contato (Figura 3.1(c)). Tal material pertence à classe dos compósitos com esqueletos de penetração mútua de Co e WC. Sua célula estrutural é apresentada na Figura 3.2.

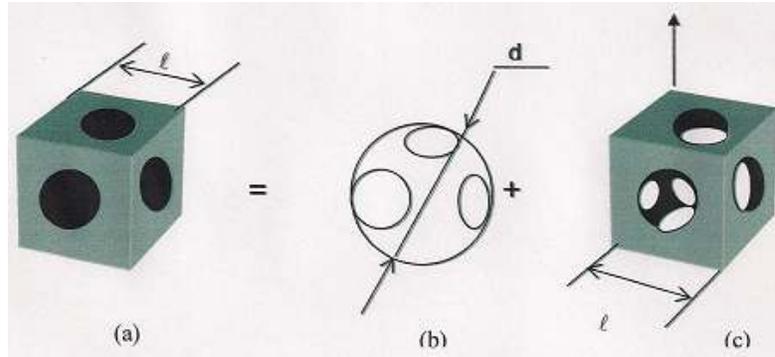


Figura 3.2 – Célula elementar do modelo estrutural da situação apresentada. na figura 3.1(c): (a) célula estrutural; (b) partícula WC ou junção de partículas; (c) ligante Co.

Tal modelo funciona no intervalo $0 < v < 0,95$ e a grandeza correspondente a $d(v)$ pode ser obtida por uma das equações:

$$\frac{\pi}{6} \left(\frac{d}{\ell} \right)^3 = v; \quad d < \ell; \quad v < 0,524 \quad (1)$$

$$\frac{3\pi}{4} \left[\left(\frac{d}{\ell} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] - \frac{\pi}{3} \left(\frac{d}{\ell} \right)^3 = v; \quad d > \ell; \quad v > 0,524 \quad (2)$$

O modelo geométrico é simples, porém não há publicações a respeito de suas aplicações para prognosticar as propriedades dos compósitos. Provavelmente, isto está ligado à impossibilidade da obtenção de solução analítica fechada para esta geometria do modelo.

A necessidade para aplicação dos métodos numéricos para sua análise é condicionada também à não linearidade de equações que descrevam a deformação elasto-plástica do compósito. Mais flexível do ponto de vista do registro da não linearidade geométrica e física, no momento atual, é o método de elementos finitos, o qual pode ser realizado neste trabalho para solução das tarefas tridimensionais de modelo de contorno da elasto-plasticidade.

A colocação apresentada a seguir, no que diz respeito ao problema de contorno e sua análise, tem como objetivo a predição teórica das propriedades elásticas, a curva da deformação elasto-plástica e trabalho de deformação axial do metal duro sob compressão uniaxial.

3.1.2 - Colocação de um problema

Foi observado por Guz (1993) que o estado de tensão macroscopicamente homogêneo do compósito de estrutura regular caracteriza-se pela periodicidade dos campos de deformações e tensões. Além disso, a partir da condição de conservação da integridade do macrovolume as faces planas dos componentes da célula devem ficar planas no processo de deformação.

Então, a deformação da célula estrutural que corresponde à compressão uniaxial na direção do eixo O_z determina-se pelas seguintes condições cinemáticas de contorno em todas as faces do cubo:

$$\Delta_z \Big|_{z=\pm \frac{\ell}{2}} = 2 \frac{\delta}{\ell} < 0; \quad \Delta_x \Big|_{x=\pm \frac{\ell}{2}} = \Delta_y \Big|_{y=\pm \frac{\ell}{2}} = -\mu 2 \frac{\delta}{\ell} \quad (3)$$

e pelas tensões tangenciais nulas nestas superfícies, formando a tensão σ_z média em volume e força resultante F_z que aplicada nas faces $z = \pm \frac{\ell}{2}$ são ligadas pelas correções:

$$\sigma_z = \frac{1}{V} \int_V \sigma_z dV = \frac{F_z}{\ell^2} \quad (4)$$

Onde: V é o volume da célula da estrutura;

μ é o coeficiente efetivo de Poisson escolhido de tal modo que poderá garantir a condição de compressão uniaxial macroscópico-homogênea ($\sigma_x = \sigma_y = 0$);

δ está associado à deformação média volumétrica ($\varepsilon_z = \delta$).

Então, a tarefa consiste na determinação de σ_z a partir da equação (4) quando δ em (3) é conhecido. Assim, no caso do comportamento elástico de fases, o δ e a σ_z são ligadas pela dependência linear: $\sigma_z = E\delta$ (Timoshenko, 1994). Neste caso, E representa o módulo de Young macroscópico (efetivo) do compósito.

Na presença da zona de fluxo plástico, mesmo que de uma das fases, a dependência $\sigma_z = f(\varepsilon_z)$ (diagrama de deformação) torna-se não linear e para sua obtenção é necessário integrar as equações de equilíbrio ao longo de toda trajetória do carregamento.

É necessário notar enfim que, em vista da simetria do esquema em relação ao plano de coordenadas, basta limitar-se durante a análise numérica à observação apenas oitante $0 < x, y, z < \ell/2$. Além disso, nas faces que passam pelo início das coordenadas, tomam-se as condições já feitas de simetria ou de deslocamentos normais nulos e tensões de cisalhamento (tangenciais).

3.1.3 – Resultados numéricos dos cálculos

Nos cálculos, foram formuladas as seguintes suposições sobre o comportamento das fases Co e WC. Foi suposto que cada material é elástico-linear sob $\sigma_i < \sigma_f$. A sua deformação plástica pode ser descrita pela teoria do fluxo com fortalecimento linear isotrópico: $\sigma_i = \sigma_e + H_f \cdot \varepsilon_i$ (5)

Onde: σ_e é a tensão de escoamento do metal;

ε_i e σ_i são invariantes secundárias de tensores das deformações e tensões correspondentes;

H_f é o módulo de fortalecimento sob compressão.

A suposição tomada, porém, não é a principal e tem como alvo único a diminuição da quantidade dos parâmetros de entrada. As propriedades utilizadas são do trabalho de Podoroga et al. (1990) e são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades elasto-plásticas dos materiais utilizados nos cálculos (Podoroga et al., 1990).

Material	E (GPa)	μ	σ_e (GPa)	H_f (GPa)
Co	215	0,32	0,5	3,0
WC	720	0,195	---	---
WC + 6%Co	640	0,2	4,1	144
WC + 10%Co	595	0,21	3,4	112
WC + 15%Co	540	0,22	2,5	66,5

Na realidade, o diagrama de deformação do metal duro tem aspecto mais complexo e pode incluir as áreas de fragilização, o que deve ser considerado nos cálculos práticos.

Na Figura 3.3, é mostrada a curva de dependência entre o modelo de elasticidade efetiva E e o teor volumétrico do cobalto V_{Co} .

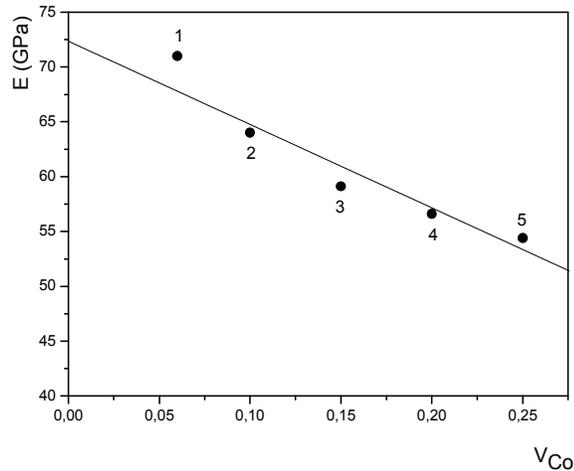


Figura 3.3 – Dependência entre propriedades elásticas do metal duro com mesoestrutura (WC disperso) e teor volumétrico do Co: os dados experimentais são para metais duros com teores de 6 (ponto 1), 8 (ponto 2), 10 (ponto 3), 15 (ponto 4) e 20 % (ponto 5) (Lochak, 1984).

A curva da Figura 3.3 apresenta a mudança de E para variedade de ligas WC + 6%Co, WC + 8%Co, WC + 10%Co e WC + 15%Co. É mostrada a mudança de elasticidade calculada para a estrutura de liga formada por grãos de WC + Co.

A elasticidade coincide com o aumento do teor de Co livre. Além disso, as tendências de diminuição do modelo de Young são quase iguais.

Como pode ser notado na Figura 3.3, as diferenças entre os dados calculados e experimentais (Podoroga et al., 1990) para WC + 6%Co, WC + 8%Co, WC + 10%Co e WC + 15%Co não superam 2,5%. Este resultado confirma a adequação do modelo e a possibilidade de sua aplicação para prognosticar as propriedades dos metais duros.

A capacidade do modelo justifica-se também pela conformidade dos valores calculados com os dados apresentados na literatura sobre propriedades elasto-plásticas dos metais duros (Sangani e Lu, 1987, Bao et al., 1991, Suquet, 1997).

A influência do cobalto sobre as propriedades elasto-plásticas do metal duro é possível de ser analisada por meio das curvas de deformação até $\epsilon_z < 0,02$. Comparando-se as curvas de A a C, nota-se que com o aumento do V_{Co} o material torna-se mais plástico.

Apesar de ter sido utilizado o modelo simples bilinear para o material de fases (deformação linear-elástica + fortalecimento linear), as curvas resultantes não são lineares (Figura 3.4). Isto tem relação com o fato de que, no início do carregamento do metal duro, têm-se zonas que ficam tanto em estado elástico quanto em estado plástico.

Somente depois da passagem de todo volume em estado plástico (sob ε_Z - 0,008 para WC + 15%Co e ε_Z - 0,012 para WC + 6%Co) a deformação posterior acompanhada pelo fortalecimento fica próxima ao linear. Por último, está a consequência da hipótese aplicada neste trabalho sobre o comportamento de deformação do material de fases. Os dados elaborados permitem também avaliar o nível de macrodeformações plásticas restantes (ε_Z^P), os quais podem ser obtidos ou por solução direta do problema do contorno de modelo sob condições de fronteira que correspondem ao descarregamento posterior ou pela utilização dos dados obtidos acima usando a efetividade dos módulos elásticos (Figura 3.3).

Os pontos de cruzamento das trajetórias do descarregamento com o eixo correspondente ao ε_Z dá o valor de deformação plástica restante (Figura 3.4).

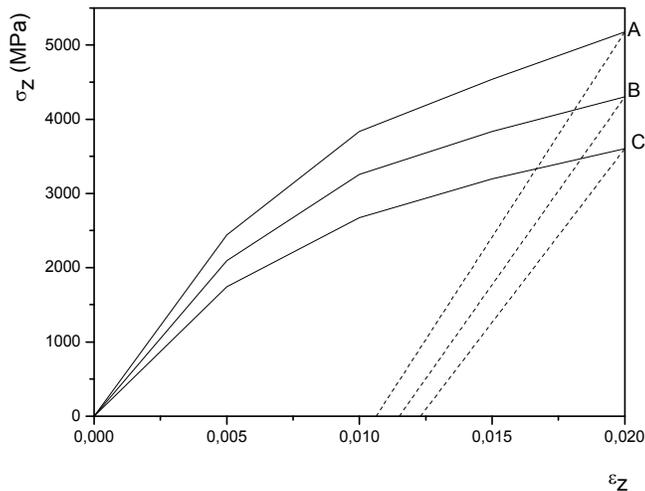


Figura 3.4– Dependência $\sigma_z = f(\varepsilon_z)$ para volume de Co de 6 % (A), 10 % (B) e 15 % (C). As linhas pontilhadas são as trajetórias de descarregamento para cada teor de Co.

Os dados mostrados foram obtidos através de solução por método dos elementos finitos dos problemas espaciais não lineares de contorno, que é possível somente com auxílio de um programa computacional poderoso (Pentium IV). Por isso, é natural que haja um questionamento sobre tal modelo complexo ser viável do ponto de vista matemático.

A resposta pode em parte ser obtida por meio de comparação de resultados obtidos com concepção rigorosa e aproximada.

Supondo-se que haja homogeneidade dos campos de deformações e tensões das fases e igualdade de deformação das fases separadas da deformação macroscópica do compósito em geral (modelo tipo Foygt) a curva de deformação pode ser apresentada assim:

$$\sigma(\varepsilon) = V_{Co} \cdot \sigma_{Co}(\varepsilon) + (1 - V_{Co}) \sigma_{WC}(\varepsilon) \quad (6)$$

Onde $\sigma(\varepsilon)$ é apresentado por:

$$\sigma_{Co}(\varepsilon) = \begin{cases} E_{Co} \cdot \varepsilon & \text{quando } \varepsilon \leq \frac{\sigma_{escCo}}{E_{Co}} \\ \sigma_{escCo} + A \left(\varepsilon - \frac{\sigma_{escCo}}{E_{Co}} \right) & \text{quando } \varepsilon \geq \frac{\sigma_{escCo}}{E_{Co}} \end{cases}$$

Obs: Para a determinação de $\sigma_{WC}(\varepsilon)$ as equações são análogas.

As grandezas $\sigma^*(0,02)$ calculadas pela equação 6 e em conformidade com o modelo proposto são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Limite do escoamento do metal duro $\sigma^*(0,02)$ GPa em comparação com a solução.

WC + 6%Co		WC + 10%Co		WC + 15%Co	
Modelo	Equação	Modelo	Equação	Modelo	Equação
5,18	5,57	4,20	4,61	2,80	3,25
4,39	4,98	3,60	4,31	2,48	2,96
3,71	4,39	3,22	3,70	2,19	2,70

Como pode ser visto na tabela 3.2, a divergência de dados obtidos por métodos aproximados e rigorosos atinge de 30 % para mais, constituindo-se em vantagem ao modelo proposto. No entanto, a conclusão final e precisa do prognóstico pode ser feita somente após realização de pesquisas experimentais correspondentes.

A maior vantagem da concepção micromecânica utilizada é a garantia de análise detalhada dos campos de deformações e tensões das fases dos compósitos. O conhecimento sobre isso é necessário para avaliação de propriedades como resistência estática, fadiga cíclica, etc. Pois, no resultado da solução do problema de modelo de contorno, ficam conhecidos os tensores das tensões e deformações em cada ponto do volume estudado não sendo tão difícil calcular o trabalho relativo da deformação (A_{def}) que pode ser assim determinado:

$$A_{def} = \frac{1}{2V} \int_V \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot dV \quad (7)$$

Considerando $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl}$ para compósito inteiriço e para cada uma das fases bem como a contribuição em trabalho geral dos componentes elástico A_{el} e plástico A_{pl} .

Assim, na figura 3.5 é apresentada a dependência entre o trabalho relativo da deformação de fases da liga WC + 10%Co, obtida pela integração (7) em relação a cada fase.

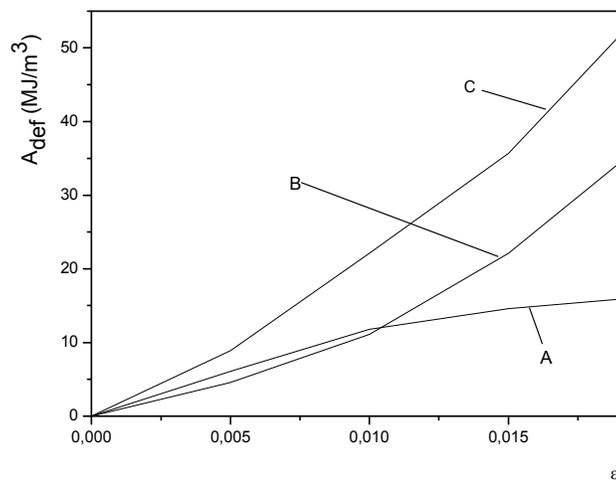


Figura 3.5 – Trabalho relativo da deformação ε das fases WC e Co em liga metálica WC + 10%Co. A - componente elástico; B - componente plástico; C – trabalho resultante.

Na Figura 3.5, pode ser visto que a deformação elástica é dominante somente na região inicial do carregamento. Com o aumento do carregamento, a contribuição do componente plástico no trabalho geral de deformação torna-se determinante.

Tais valores estão em conformidade com os dados experimentais para granulometria média de WC + Co e os valores do limite do trabalho de deformação $A_{WC + 6\%Co} \cong 70\text{MJ/m}^3$, $A_{WC + 10\%Co} \cong 145\text{MJ/m}^3$ e $A_{WC + 15\%Co} \cong 120\text{MJ/m}^3$. Porém, se calculados em conformidade com a teoria elaborada, os valores da deformação limitada e limite da resistência à compressão têm outro comportamento (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Valores da deformação limitada e limite da resistência à compressão.

Processos	WC + 6%Co		WC + 10%Co		WC + 15%Co	
	ε_{lim} (%)	σ_{com} (GPa)	ε_{lim} (%)	σ_{com} (GPa)	ε_{lim} (%)	σ_{com} (GPa)
comum	1,35	5,1	2,37	4,60	3,0	3,85
com compressão	1,3	5,4	1,61	5,36	1,8	4,6

Como pode ser visto na Tabela 3.3, a condição tomada da passagem do material em estado limitado prognostica o aumento da deformabilidade e diminuição da resistência sob compressão quando o volume de Co está aumentando.

Com a mudança do processo (compressão durante a sinterização), a deformabilidade diminui e a resistência aumenta. Isto permite avaliar que o modelo proposto livre de suposições simplificadas é a base segura para a construção de teorias mais perfeitas de resistência de metais duros.

Os trabalhos resultantes para deformação dos metais duros WC + 10%Co e também os componentes elástico e plástico são apresentados na Figuras 3.6

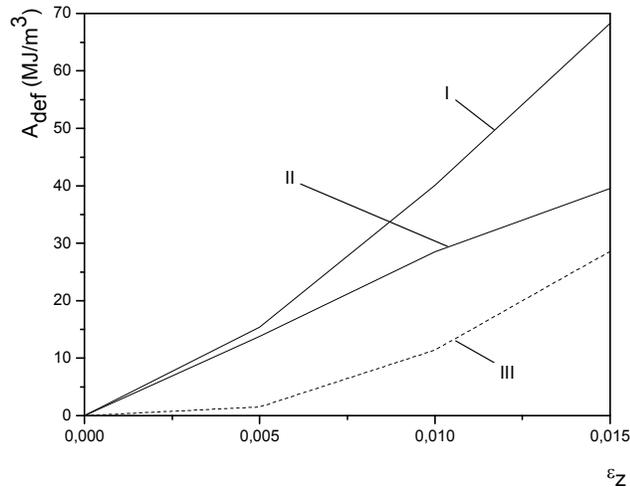


Figura 3.6 – Dependência entre trabalho somatório (I), seus componentes de deformação elástica (II) e plástica (III) e graus de deformação da liga a base de WC + 10%Co.

Como mostram os cálculos de trabalho (curvas I, II e III) de deformações para metal duro WC + 10%Co, A_{el} é maior que A_{pl} até a ruptura.

Deste modo, a teoria desenvolvida possibilita avaliar:

- A concepção ao modelamento do comportamento mecânico não linear do metal duro que é baseado em solução numérica dos problemas espaciais do modelo de contorno e os resultados da análise final ou elementar da deformação elasto-plástica do metal duro com estrutura comum e mesoestrutura sob carregamento axial.
- O modelo proposto que considera a reologia e a interação das fases e pode ser aplicado ao estudo tanto dos compósitos do tipo matriz quanto para materiais heterogêneos com estrutura de esqueletos com fases penetrantes umas nas outras. Mesmo assim, a aplicação do método numérico para a solução dos problemas de modelo de contorno elimina as limitações tanto no comportamento de deformação das fases quanto na sua microgeometria que pode ser diferenciada pelos metais aditivos.
- Este estudo teórico no qual foi considerado somente o caso particular do carregamento, mas que de modo análogo pode ser feita a modelagem do comportamento do material compósito sob carregamento multiaxial e

construídos os diagramas da deformação, as superfícies de escoamento, estado limitado, etc.

3.2- Aplicação do método Saltykov para determinação das características de distribuição das partículas do WC em volume de metais duros

Como é conhecido, as propriedades do metal duro (WC + Co) dependem de sua estrutura após sinterização e, em particular, da distribuição das partículas de WC em relação ao volume da liga. Existem alguns métodos que descrevem o teor de fração de metais duros com duas fases (Panteleev e Ramm, 1986). Um método universal é o de Saltykov (1976), pois permite calcular a quantidade e distribuição dos tamanhos das micropartículas com formatos geométricos variados.

Um estudo teórico da aplicação do método citado torna-se necessário para descrição da distribuição das partículas de WC no volume do metal duro.

3.2.1 – Condições de aplicação do método de Saltykov

A aplicação do método de Saltykov para corpos com formato convexo exige determinação prévia pelos caminhos analíticos ou empíricos da lei da distribuição das secções aleatórias do corpo de forma prescrita considerando a grandeza de suas áreas. Além disso, a aplicabilidade desta metodologia inclui as seguintes exigências:

- a distribuição das micropartículas em volume da liga deve ser estaticamente homogênea;
- todas as micropartículas do sistema em estudo têm forma geométrica igual e diferenciam-se pelas dimensões;
- a orientação das micropartículas no espaço é aleatória.

Então, devem ser feitos ensaios de distribuição das partículas WC em volume real de metais duros sinterizados e determinar se eles respondem às duas primeiras questões. E, para investigação da lei de distribuição em relação ao tamanho das partículas WC, é necessário determinar as suas formas, justificar a sua igualdade para todas as partículas de WC na liga e achar a lei da distribuição de secções aleatórias da partícula de forma estabelecida em relação à grandeza de suas áreas.

3.2.2 – Argumentos sobre a forma das partículas de WC em metais duros com ligante

As partículas de WC em volume do metal duro sinterizado com ligante Co têm a forma de um prisma com três arestas. De acordo com Exner (1979), em ligas com baixo teor de ligante, as partículas de WC não podem ter a forma ideal equilibrada (prisma de três arestas).

As partículas adquirem a forma truncada por causa da influência mútua de umas sobre as outras durante o crescimento, entre outras causas. Por este motivo, para o desenvolvimento da teoria da sinterização, as partículas de WC nos metais duros devem apresentar a forma da Figura 3.7 para todas as dimensões (granulometrias).

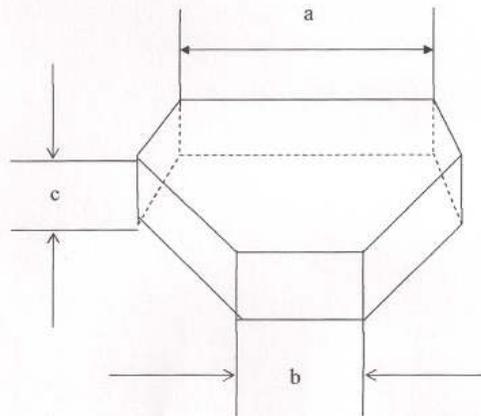


Figura 3.7 - Forma dos cristais de WC em metal duro sinterizado (Exner, 1979).

Como pode ser visto nos trabalhos de Kuczynsky (1986) e Pontileev e Ramm (1986), as partículas de WC têm variações nas correlações de a/c e a/b na faixa $0,7 < a/c < 6,7$ e $1,3 < a/b < 9,5$. A concentração média de massa de WC para a/c é 1,5 e para a/b é 4,5. Por esta razão, para cálculos posteriores, determina-se o fator de forma que pode ser representada pela equação (fator binário da forma de figura plana):

$$A_{fat} = 2 \frac{\sqrt{\pi A}}{P} \quad (1)$$

onde:

A = área da figura plana; P = perímetro da figura plana, por exemplo, para disco $F = 1$ e para cubo = 0,886.

Para prisma com correlações previstas de a/c e a/b , foi obtida, com ajuda de um “programa de fatores experimentais” da UENF, a distribuição das áreas específicas (relativas) em porcentagem da série geométrica com denominador de 0,63096 para 15 grupos dimensionais (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Distribuição das áreas de secções aleatórias.

Grupos dimensionais	Limite das áreas das secções $A/A_{\text{máx.}}$	Número de secções, %
1	1,0000 – 0,6310	35,5
2	0,6310 – 0,3981	21,8
3	0,3981 – 0,2512	13,1
4	0,2512 – 0,1585	8,0
5	0,1585 – 0,1000	5,1
6	0,1000 – 0,0631	4,0
7	0,0631 – 0,0398	2,9
8	0,0398 – 0,0251	2,2
9	0,0251 – 0,0158	1,6
10	0,0158 – 0,0100	1,2
11	0,0100 – 0,0063	0,9
12	0,0063 – 0,0040	0,8
13	0,0040 – 0,0025	0,6
14	0,0025 – 0,0016	0,5
15	0,0016 – 0,0001	0,4

Normalmente, são recomendados de 10 a 12 grupos dimensionais, mas Saltykov escolheu quinze para a descrição exata e completa da distribuição em relação aos tamanhos de partículas de WC em volume do metal duro. Pois, para a maioria das ligas já estudadas, têm-se áreas pequenas das secções das partículas de WC que não entraram no último grupo (12).

Por exemplo, na Figura 3.8, os gráficos têm 13 pontos, ou seja, para esta

liga, têm-se as áreas das secções das partículas de WC, as quais não entraram no 13º e 14º grupos dimensionais.

Em conformidade com a distribuição das áreas das secções aleatórias do prisma com correlações previstas a/c e a/b (vide tabela 3.4) na equação de Saltykov, foram calculados os coeficientes para determinação da quantidade de micropartículas do grupo dimensional dado em volume da liga dada por:

$$N_i = \frac{1}{H_i (2,8201n_i - 1,7337n_{i-1} + 0,0240n_{i-2} - 0,0105n_{i-3} - 0,0169n_{i-4} - 0,0559n_{i-5} - 0,0003n_{i-6} - 0,0050n_{i-7} - 0,0042n_{i-8} - 0,0034n_{i-9} - 0,0025n_{i-10} - 0,0057n_{i-11} - 0,0035n_{i-12} + 0,0006n_{i-13} - 0,0016n_{i-14})} \quad (8)$$

Onde:

i é o número de ordem do grupo dimensional da área da secção;

$H_i = 1,12a_i$ é a altura média do prisma de i° grupo dimensional sendo a_i a aresta do prisma do i° grupo dimensional;

n_i é a quantidade de secções pertencentes ao i° grupo dimensional;

N_i é a quantidade de micropartículas do i° grupo dimensional em unidade de volume da liga (metal duro).

Para avaliar a eficiência desta fórmula, foi calculada a distribuição das partículas de WC em conformidade com suas dimensões (Figura 3.8) para metal duro com 15 % de Co. A utilização do cálculo de distribuição com relação às partículas de WC nas equações de Saltykov para outras formas de partículas (cubo, esfera) está dando resultados menos precisos, principalmente em região de micropartículas (menor que 1,5 μm).

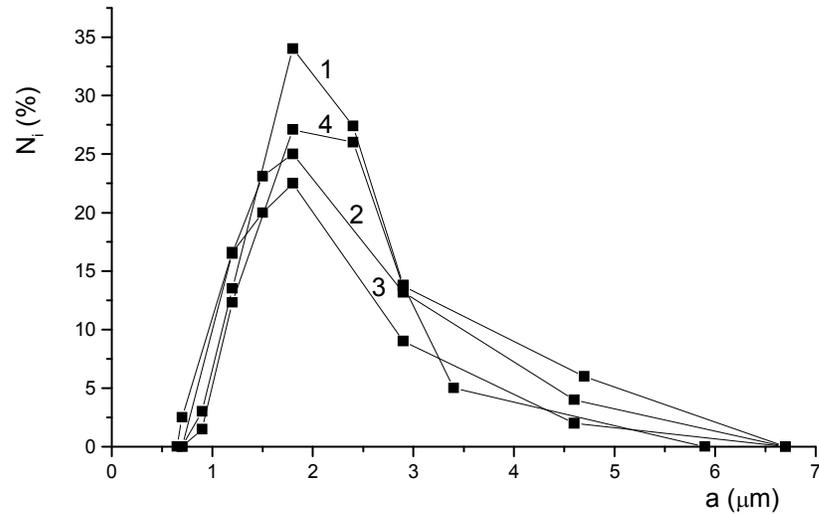


Figura 3.8 - Distribuição de partículas de WC de acordo com suas dimensões em volume da liga WC + 15%Co a partir da suposição de que as mesmas possuem as seguintes formas: 1- prismas com correlação de arestas $a/c = 1,5$ e $a/b = 4,5$; 2- cubo; 3- esfera; 4- distribuição real em relação às dimensões das partículas WC.

A aplicação do método de Saltykov, levando em conta o prisma estabelecido das partículas em metais duros do grupo WC-Co e coeficientes calculados nesta teoria na equação de Saltykov, permite com um alto grau de precisão escrever a distribuição, em relação às dimensões das partículas de WC em volume de metal duro. Isto permitirá um prognóstico mais exato das suas propriedades.

A metodologia teórica pode ser aplicada para metais duros com teor de Co de 6 a 30 % (em massa) e utilizada principalmente para quaisquer ligas de duas fases sob condição de que as partículas de fase ligada (WC) tenham a forma geométrica convexa e a distribuição delas em volume da liga responda às exigências citadas acima.

A metodologia apresentada possibilita realizar outra teoria ligada ao estudo da simulação matemática do comportamento mecânico não linear do metal duro com estrutura regular (mesoestrutura), pois foi confirmado que uma configuração complexa da partícula WC pode ser substituída pela configuração de uma partícula de forma esférica.

3.3- Procedimento experimental

A Figura 3.9 apresenta um esquema mostrando o procedimento utilizado na preparação e caracterização do metal duro dopado com elementos de terras-raras estudado neste trabalho.

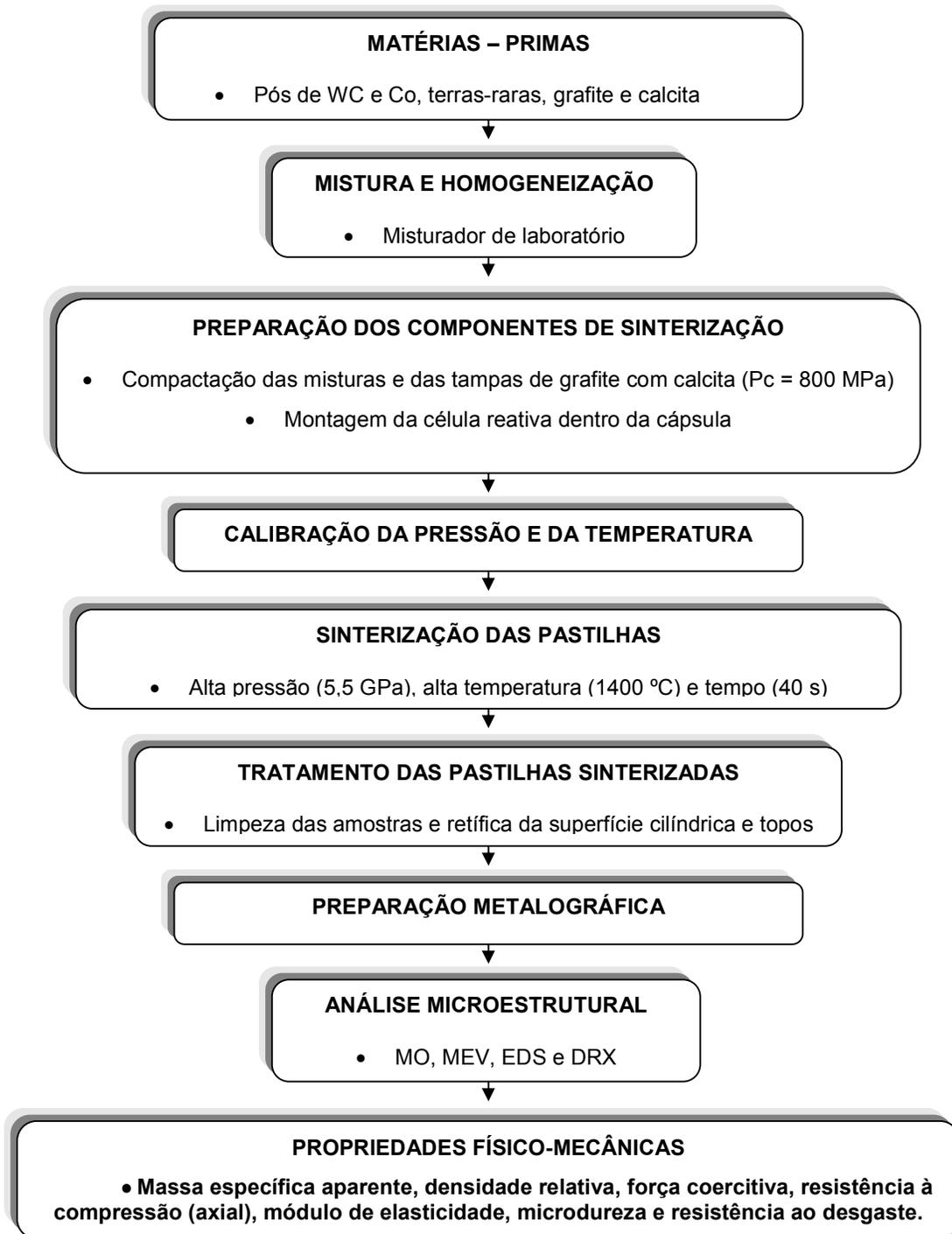


Figura 3.9- Esquema geral da metodologia empregada.

3.3.1- Matérias-primas

Neste item, são elencados os materiais que basicamente foram utilizados na execução do presente trabalho, bem como suas características e procedências.

As Figuras 3.10 – 3.14 mostram as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós elementares WC, Co, La_2O_3 , CeO_2 e Y_2O_3 como fornecidos pelos fabricantes, respectivamente. As imagens mostram os aspectos morfológicos e de tamanho de partículas que compõem cada pó utilizado.

3.3.1.1- Carbetto de tungstênio (WC)

Neste trabalho, foi utilizado pó de carbetto de tungstênio (WC) proveniente da Wolfram Bergbau-Und-GmbH da Áustria. A Tabela 3.5 mostra a composição química do pó de WC. O tamanho médio de partícula é de 0,98 μm .

Tabela 3.5- Composição química do pó de WC utilizado.

Composição Química	
C total, % em peso	6.15
C livre, % em peso	0,04
Al, ppm	< 1
Ca, ppm	2
Co, % em peso	< 5
Fe, ppm	43
Mo, ppm	13
Ni, ppm	< 5
O, ppm	620
S, ppm	< 5
Si, ppm	< 10

Na Figura 3.10, é apresentada a micrografia do pó de WC, onde é possível verificar a forma esferoidal do mesmo e várias aglomerações.

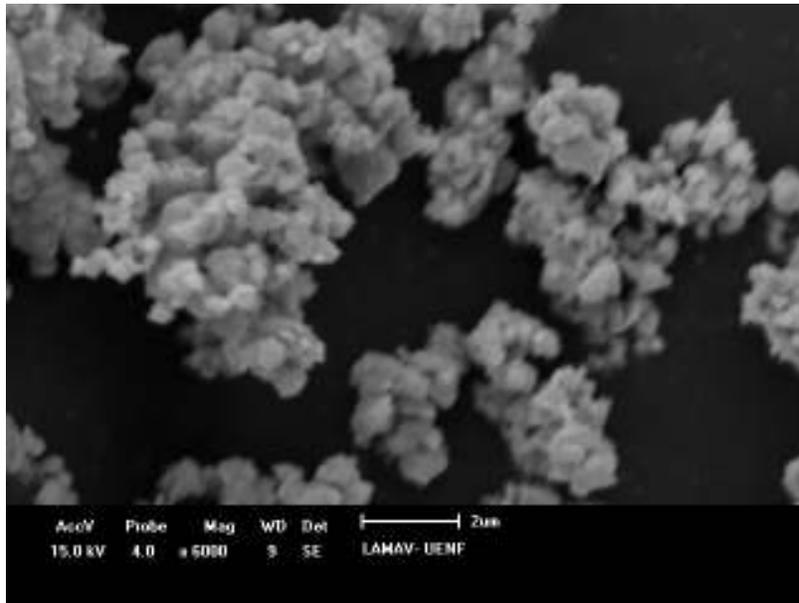


Figura 3.10- Micrografia do pó de WC.

3.3.1.2- Cobalto (Co)

O cobalto utilizado foi fornecido pela VETEC Química Fina LTDA. A composição química é dada na Tabela 3.6. O tamanho médio de partícula do pó de cobalto é < 400 mesh.

Tabela 3.6- Composição química do pó de Cobalto utilizado.

Composição Química	
Cu, % em peso	0,002
Fe, % em peso	0,02
Ni, % em peso	0,3

O Co exibe partículas planas, irregular e do tipo fibras apresentando grande aglomeração conforme pode ser visto na Figura 3.11.

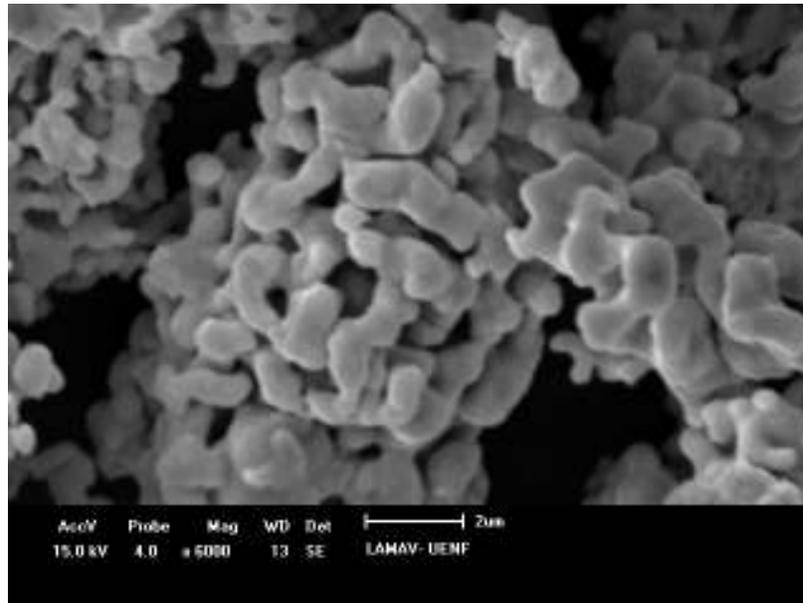


Figura 3.11 - Micrografia do pó de Co.

3.3.1.3- Terras-raras

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de terras-raras na forma de óxido: óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de cério (CeO_2) e óxido de ítrio (Y_2O_3). Os dois primeiros foram fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA e o último pela SIGMA ALDRICH, cujas composições químicas são dadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Composição química dos elementos de terras-raras utilizados.

Óxido lantânio (La_2O_3)		Óxido de cério (CeO_2)		Óxido de ítrio (Y_2O_3)	
teor mín., % em peso	99,99	teor, % em peso	99,00	teor, % em peso	99,99
cálcio máx., % em peso	0,0005	cloretos (Cl), % em peso	0,10		
		Sulfatos (SO_4), % em peso	0,10		

A micrografia obtida do óxido de lantânio (Figura 3.12) mostra que o pó apresenta uma estrutura com pequenos grãos aglomerados e forma e tamanhos irregulares. A do óxido de cério (Figura 3.13) exibe partículas aglomeradas em forma de tubos. E, no caso do óxido de ítrio (Figura 3.14), as partículas têm forma de placas e como nos outros pós, há também presença de aglomerados.

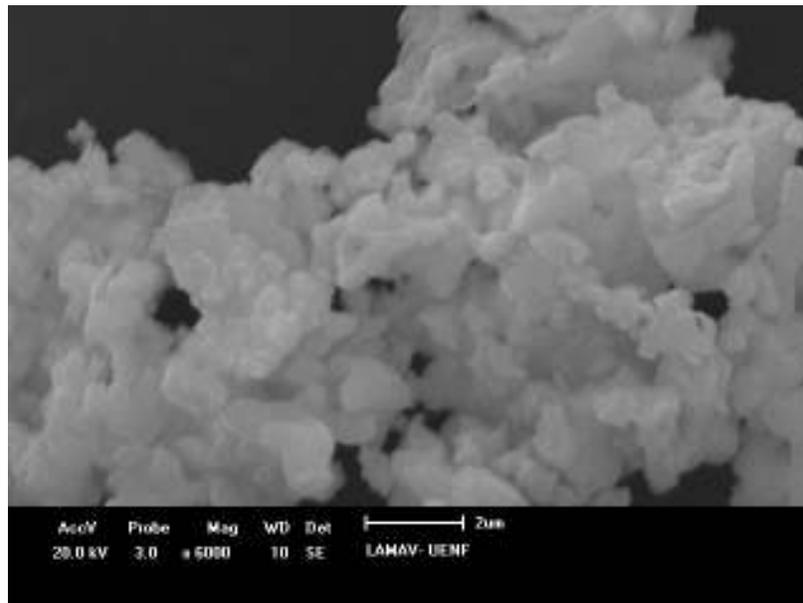


Figura 3.12 - Micrografia do pó de La₂O₃.

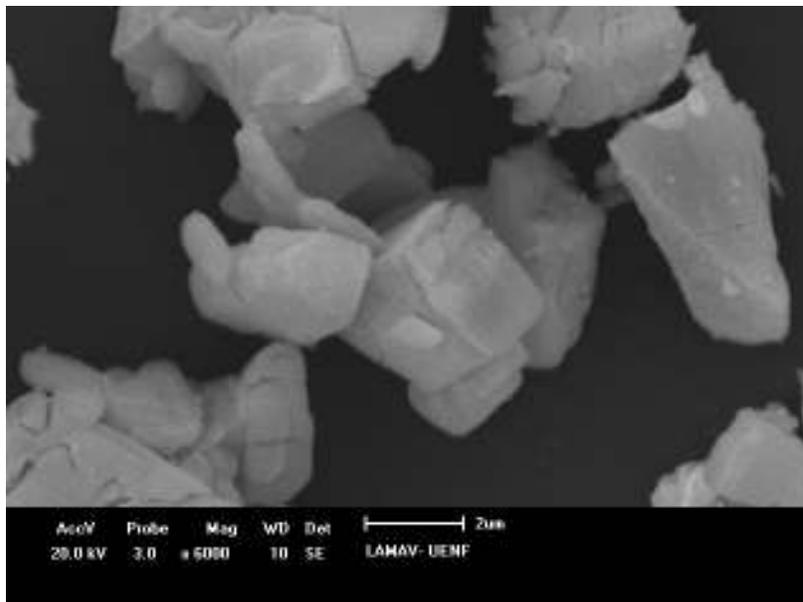


Figura 3.13 - Micrografia do pó de CeO₂.

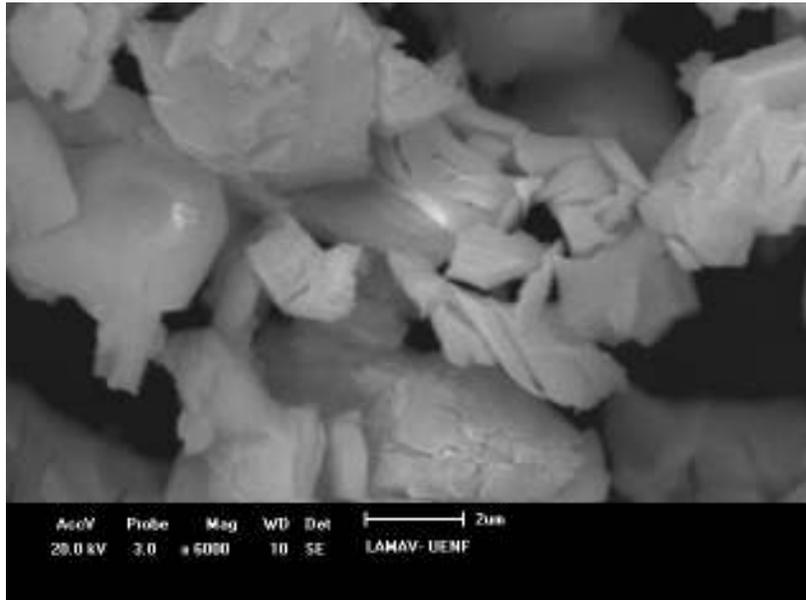


Figura 3.14 - Micrografia do pó de Y₂O₃.

3.3.1.4- Grafite e calcita

Estas matérias-primas foram utilizadas como componentes na montagem da célula reativa. O grafite utilizado é da marca MP0507, proveniente da Nacional Grafite. A calcita utilizada é proveniente da Rússia.

3.3.2- Preparação das Misturas

Esta etapa consiste basicamente na mistura e homogeneização das matérias-primas (pós de WC e Co mais terras-raras) nas proporções previstas. Foram preparadas 13 misturas, sendo a faixa de aditivos empregada de 0 a 2 % em peso em relação à fase cobalto, conforme mostrado na Tabela 3.8. Esta faixa está de acordo com a literatura Xu et al. (2001).

Para cada mistura, foram obtidas 04 amostras atingindo-se um total de 52. A mistura da massa de pó foi realizada a seco por 1 h num misturador de laboratório elétrico marca PYRAMID.

Tabela 3.8 - Composição das misturas sem e com terras-raras (% em peso).

Amostras		WC-10Co	Terra-rara		
			La ₂ O ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃
AM0	AM0-1	100	0,0	0,0	0,0
	AM0-2				
	AM0-3				
	AM0-4				
AM1	AM1-1	99,5	0,5	----	----
	AM1-2				
	AM1-3				
	AM1-4				
AM2	AM2-1	99	1,0	----	----
	AM2-2				
	AM2-3				
	AM2-4				
AM3	AM3-1	98,5	1,5	----	----
	AM3-2				
	AM3-3				
	AM3-4				
AM4	AM4-1	98	2,0	----	----
	AM4-2				
	AM4-3				
	AM4-4				
AM5	AM5-1	99,5	----	0,5	----
	AM5-2				
	AM5-3				
	AM5-4				
AM6	AM6-1	99	----	1,0	----
	AM6-2				
	AM6-3				
	AM6-4				
AM7	AM7-1	98,5	----	1,5	----
	AM7-2				
	AM7-3				
	AM7-4				
AM8	AM8-1	98	----	2,0	----
	AM8-2				
	AM8-3				
	AM8-4				
AM9	AM9-1	99,5	----	----	0,5
	AM9-2				
	AM9-3				
	AM9-4				
AM10	AM10-1	99	----	----	1,0
	AM10-2				
	AM10-3				
	AM10-4				
AM11	AM11-1	98,5	----	----	1,5
	AM11-2				
	AM11-3				
	AM11-4				
AM12	AM12-1	98	----	----	2,0
	AM12-2				
	AM12-3				
	AM12-4				

3.3.3- Preparação dos componentes de sinterização

Após misturada e homogeneizada, a massa foi pesada e pré-compactada com uma pressão de 800 MPa utilizando-se uma matriz de aço rápido numa prensa hidráulica, capacidade máxima de 20 ton., marca RED-LINE da DANPRESSE e modelo DC-20-(350X300).

As pastilhas foram obtidas em uma matriz com formato cilíndrico com 7 mm de diâmetro e 7 mm de altura. Estas medidas estão de acordo com as dimensões e capacidade máxima do dispositivo de alta pressão.

3.3.3.1- Montagem da célula reativa dentro da cápsula deformável

As pastilhas pré-compactadas obtidas foram colocadas no interior de uma cápsula de calcita.

Para uma condução de calor efetiva na amostra, a cápsula foi coberta com duas tampas cilíndricas composta de 50 % de grafite e 50 % de calcita.

As tampas de grafite com calcita foram preparadas por compactação também na prensa hidráulica de 20 ton. Foi utilizada uma pressão da ordem de 800 MPa por aproximadamente 5 segundos.

Em seguida, as tampas compactadas foram colocadas na cápsula preenchida com a amostra fechando-se as extremidades superior e inferior da mesma.

3.3.4- Ensaio de Calibração

Antes da sinterização, é necessário determinar os valores de pressão e temperatura no interior da célula reativa a partir de curva de calibração do conjunto prensa-dispositivo-cápsula deformável formando a equação $P_2 = f(P_1)$, $T = f(l \text{ ou } W)$.

O esquema mostrando a deformação do conjunto cápsula-célula reativa no DAP pode ser visto na Figura 3.15.

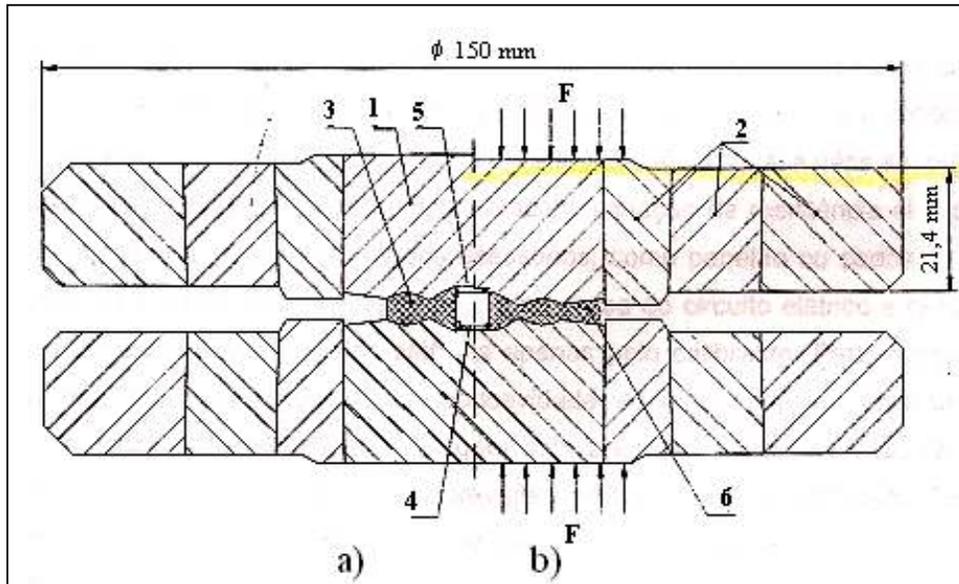


Figura 3.15 - Esquema da deformação da célula reativa no DAP com bigorna com concavidade toroidal na Prensa hidráulica 630 ton., modelo DO 138B. a) DAP antes de ser submetido à compressão; b) DAP durante a compressão. (1) Bigorna de metal duro; (2) Cintamento; (3) Cápsula deformável; (4) Mistura; (5) Disco de proteção; (6) Gaxeta formada (Ramalho, 2003).

3.3.4.1- Calibração da pressão

A calibração da pressão foi realizada com auxílio do bismuto (Bi-I → Bi-II → à 2,55 GPa e Bi-III → Bi-IV → à 7,7 GPa) e o seleneto de chumbo (PbSe à 4,3 GPa). Estes são denominados metais calibrantes por apresentarem transição de fase bem definida os quais mudam a resistência elétrica sob a pressão. A medição da pressão foi efetuada da seguinte maneira:

- a cápsula montada com a mistura e o calibrante foi submetida à força da prensa através do dispositivo com velocidade lenta;
- ao ocorrer a transição de fase, a resistência elétrica do calibrante variou sendo medida por um multímetro e registrada graficamente num computador conectado a um circuito elétrico (Fig. 3.16);

- com a transição de fase, uma determinada pressão foi alcançada no interior da câmara de compressão e este valor foi imediatamente associado ao valor da pressão hidráulica, que foi fornecida pela prensa para a compressão da cápsula;
- posteriormente, foi feita uma associação entre a pressão hidráulica exercida pela prensa com a pressão obtida para a transição de fase do calibrante;
- ao final, foram obtidos três pontos que permitiram a construção da curva de calibração através da relação $P_2 = f(P_1)$, onde P_2 é a pressão no interior da câmara de alta pressão e P_1 é a pressão no cilindro principal da prensa.

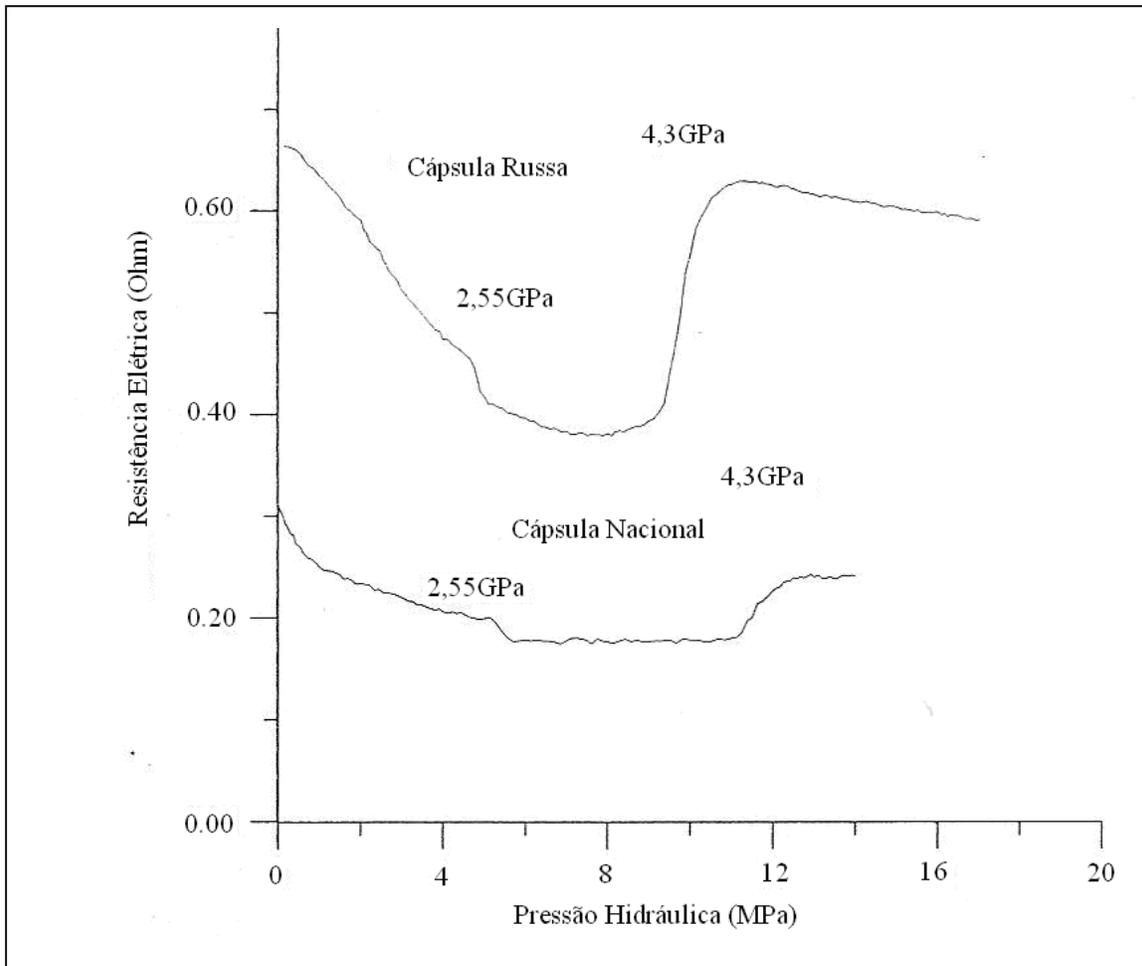


Figura 3.16 — Variação da resistência elétrica dos calibrantes em função da pressão no cilindro principal da prensa. Os pontos 2,55 GPa e 4,3 GPa equivalem à transformação polimórfica (e conseqüente variação de resistência elétrica) do bismuto e do seleneto de chumbo.

3.3.4.2- Calibração da temperatura

A calibração da temperatura (T) foi realizada pelo método de fusão dos metais. A técnica de montagem da cápsula foi a seguinte:

A mistura compactada (WC-10%pCo) e um pequeno pedaço de metal (o qual já é previamente conhecido o comportamento sob alta pressão, ou seja, o valor da temperatura o qual o metal se funde sob alta pressão) foram colocados dentro da cápsula. Neste trabalho, utilizou-se um fio de cobre com diâmetro de aproximadamente 1,5 mm e 2 mm de comprimento. O esquema de instalação do cobre é mostrado na Figura 3.17.

A cápsula foi então submetida à pressão hidráulica que, corresponde ao valor obtido pela calibração de pressão utilizando o bismuto. Após atingido esse valor de pressão, a corrente elétrica foi acionada.

A temperatura obtida no interior da cápsula submetida à alta pressão foi então relacionada com a corrente elétrica responsável pelo aquecimento, que atravessou a mistura reativa.

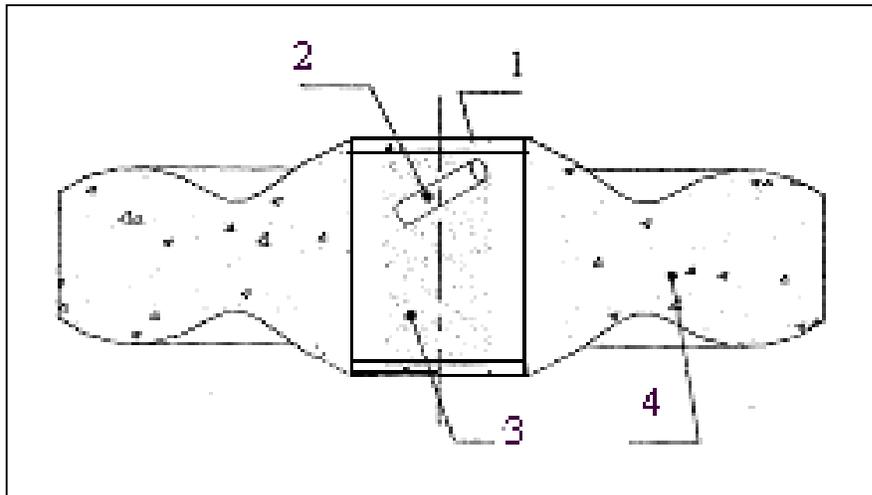


Figura 3.17 – Representação esquemática da montagem da célula reativa usada no DAP com bigorna com concavidade toroidal, para a calibração da temperatura. (1) Tampa de pó de calcita + grafite compactado; (2) Fio de cobre; (3) Mistura compactada (4) Cápsula deformável. (Ramalho, 2003).

3.3.5- Sinterização das Pastilhas Via Alta Pressão e Alta Temperatura

Com a célula reativa pronta, a sinterização pode então ser iniciada. Os parâmetros adotados na sinterização via alta pressão e alta temperatura para cada amostra foram: pressão = 5,5 GPa, temperatura = 1400 °C e tempo = 40 s.

Este processo obedeceu ao seguinte procedimento:

- 1- Para cada cápsula, foram montados no seu interior a pastilha pré-compactada do metal duro (WC-10%pCo-%terras-raras) e dois discos isolantes de calcita + grafite nas suas extremidades, conforme já descrito anteriormente.
- 2- A cápsula deformável foi montada no dispositivo de alta pressão (DAP);
- 3- O DAP montado com cápsula foi instalado no interior da prensa (modelo DO 138B, 630 ton.);
- 4- A pressão foi aumentada até o valor pré-estabelecido (5,5 GPa);
- 5- Quando o patamar de pressão foi atingido, esperou-se cerca de 30 s, acionou-se o sistema de aquecimento e elevou-se a corrente elétrica temperatura no interior da câmara de compressão até atingir o valor pré-determinado (300 A que corresponde à 1400 °C no interior da câmara de compressão do DAP);
- 6- As condições de pressão e temperatura foram mantidas durante um tempo de 40 s;
- 7- O sistema de aquecimento foi em seguida desligado até a corrente elétrica atingir zero e, após 10 s, reduziu-se lentamente a pressão até a pressão ambiente;
- 8- Por último, as amostras foram retiradas do DAP para a realização da limpeza e caracterização.

3.3.6- Tratamento das Pastilhas Sinterizadas

Após sinterização, as pastilhas que, apresentaram formato cilíndrico (6 x 4 mm) foram retiradas da cápsula, a superfície que fica em contato com o grafite foi limpa e posteriormente foi feita uma retífica superficial obtendo-se topos paralelos e lateral cilíndrica.

3.3.7- Preparação Metalográfica das Pastilhas

Na preparação metalográfica, a amostra foi embutida numa prensa hidráulica Tempopress-2 utilizando um material polimérico termorrígido – a resina baquelítica; em seguida feito o polimento utilizando-se um pano com pasta de diamante numa politriz semi-automática Struers para análise microscópica.

3.3.8- Caracterização Microestrutural

Após preparo metalográfico por meio de polimento, as amostras foram caracterizadas via microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

3.3.8.1- Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para avaliar a distribuição dos componentes na secção das pastilhas. Foi utilizado um microscópio ótico (marca Zeiss, modelo Neophot-32) com sistema de captação de imagem com câmera CCD acoplado e aumento máximo de 500x.

3.3.8.2- Microscopia eletrônica de varredura

Para caracterizar as mudanças microestruturais ocorridas durante a sinterização, tais como, tamanho e distribuição de poros e trincas, inclusão de carbono livre (grafite), distribuição da fase Co e distribuição da terra-rara no metal duro, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, da marca SHIMADZU, modelo Super Scan SSX-550.

A preparação das amostras para análise foi feita de modo que as peças foram fixadas num suporte de alumínio (porta-amostra) e aderidas por uma fita condutora de carbono dupla face em sua parte superior.

3.3.8.3- Análise química via EDS

A análise química da superfície de fratura também foi realizada via EDS (espectroscopia de energia dispersiva) acoplado ao MEV, que permite determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos.

3.3.8.4- Difração de raios-X

Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro marca SHIMADZU, modelo XRD 7000, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, sob ângulo 2θ , com a finalidade de investigar a presença e a distribuição das fases presentes no material estudado, em especial a presença da inclusão de fase eta (η) – carbeto múltiplos de tungstênio e de cobalto, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

Os seguintes parâmetros de análise foram adotados:

- passo: $\theta = 0,05$
- tempo de contagem: $t = 1 \text{ s}$
- ângulo inicial de varredura: $2\theta_i = 20^\circ$
- ângulo final de varredura: $2\theta_f = 90^\circ$

3.3.9- Propriedades Físicas e Mecânicas das Pastilhas Sinterizadas

As pastilhas sinterizadas foram submetidas aos seguintes ensaios físicos e mecânicos: massa específica aparente, força coercitiva, resistência à compressão axial, módulo de elasticidade, microdureza e resistência ao desgaste.

3.3.9.1- Massa Específica Aparente (MEA)

A MEA das pastilhas foi determinada de acordo com a Norma ASTM B 311-92 pelo Método de Arquimedes o qual se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança.

Assim, após serem imersas e mantidas em ebulição em água destilada por cerca de 120 minutos, as pastilhas foram pesadas imersas em água pelo método da balança hidrostática. A MEA foi obtida pela seguinte expressão:

$$MEA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)}$$

Onde:

P_u = massa (g) da pastilha saturada em água;

P_s = massa (g) da pastilha seca;

P_i = massa (g) da pastilha imersa em água;

$P_u - P_i$ representa o volume aparente (V_a) = volume do material sólido + volume dos poros (abertos e fechados), em cm^3 ;

3.3.9.2 - Densidade relativa

A densidade relativa (ρ_{rel}) do material foi determinada a partir da massa específica da pastilha sinterizada (MEA) e da densidade teórica (ρ_t) da liga estudada. Esta por sua vez foi determinada a partir da densidade dos elementos (WC e Co) que compõem a liga estudada (WC/10Co), sendo $14,53 \text{ g/cm}^3$. A densidade relativa foi então determinada aplicando a seguinte expressão:

$$\rho_{rel} = \frac{MEA}{\rho_t}$$

3.3.9.3- Força Coercitiva (H_c)

A determinação da força coercitiva é um teste que auxilia no controle de qualidade do metal duro. Ela indica, por exemplo, qualquer alteração da estrutura cristalina tais como crescimento de grãos.

Esse teste foi feito com o auxílio de um equipamento chamado Coercímetro, constituído basicamente de bobinas que criam um campo magnético. As amostras previamente magnetizadas e com polaridade determinada foram submetidas a esse campo magnético.

Em função da composição química e da estrutura cristalina da amostra, o campo magnético é alterado fornecendo uma leitura no equipamento (Sayão e Salgado, 1992).

O ensaio foi então realizado da seguinte maneira:

- Primeiramente o Coercímetro foi zerado;
- As pastilhas foram colocadas nos dispositivos de magnetização polarizada;
- Em seguida, as pastilhas foram colocadas individualmente no campo magnético do equipamento através de um suporte;
- Foi feita então a leitura no mostrador da força coercitiva.

3.3.9.4 - Resistência à Compressão

No presente trabalho a resistência mecânica das pastilhas foi avaliada através da resistência à compressão. O ensaio tradicional de resistência à compressão (British Standards Institution, 1881) não foi empregado neste trabalho

devido às dimensões previstas para as pastilhas utilizadas. De acordo com a norma técnica citada, o material a ser testado deve possuir uma altura de 2 à 3 vezes o valor do diâmetro. A Teoria da Elasticidade prevê a existência de uma região próxima ao carregamento onde as tensões de contato são dominantes, sendo o tamanho desta região determinado pelo tipo de contato nas extremidades do material.

Estudos experimentais (Frocht, 1941) mostram que para existir uma região central do material a ser testado, onde o estado de tensão é o de compressão simples unidirecional, é necessário uma altura mínima. Por outro lado, a altura máxima é limitada pelo risco de ocorrência de flambagem (Dally e Riley, 1991).

Pelo fato de não apresentar tais restrições do ensaio tradicional as pastilhas utilizadas neste trabalho foram submetidas à ensaio de compressão axial como mostrado na Figura 3.18, com o auxílio de uma máquina de ensaios universal, marca EMIC, modelo DL - 10000.

A carga foi aplicada nas pastilhas com uma velocidade da ordem de 0,5 mm/min no sentido axial. Conforme já mencionado, após sinterizadas essas pastilhas apresentaram formato cilíndrico (6 x 4 mm).

Para obter maior precisão da medição foram utilizados blocos de apoio entre as pastilhas e os pistões de aplicação de carga da máquina de ensaios.

Um programa de computador acoplado à máquina forneceu os valores da carga aplicada e do deslocamento sofrido pelo material durante o ensaio. A partir destes valores foi possível calcular a resistência à compressão das pastilhas que foi então obtida através da seguinte expressão (Shah et al., 1995):

$$\sigma_{CA} = \frac{4P}{\pi D^2}$$

Onde:

σ_{CA} = tensão compressiva de ruptura axial, em MPa;

P = carga de ruptura, em N;

D = diâmetro das pastilhas, em mm;

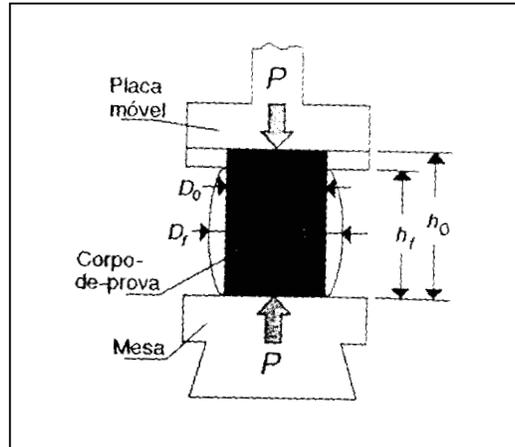


Figura 3.18 - Esquema do ensaio de compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico (Garcia et al., 2000).

3.3.9.5- Módulo de Elasticidade Compressivo Axial

No diagrama tensão-deformação, a parte linear da curva representa a fase elástica. Nesta fase, se dividirmos a tensão pela deformação em qualquer ponto, obteremos sempre um valor constante chamado de módulo de elasticidade. As deformações dos materiais são diretamente proporcionais às tensões aplicadas. A expressão matemática dessa relação é:

$$E_{CA} = \frac{\sigma_{CA}}{\varepsilon}$$

Onde:

E_{CA} = módulo de elasticidade compressivo axial

σ_{CA} = tensão compressiva axial aplicada ao material

ε = deformação relativa sofrida pelo material

A deformação foi calculada a partir dos valores de deslocamento do material fornecidos pelo gráfico, no computador acoplado à máquina. A expressão utilizada foi:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0}$$

Onde:

Δh = variação da altura do material: altura inicial (h_0) – altura final (h_f)

h_0 = altura inicial do material

É importante mencionar que foi considerada a deformação elástica dos blocos de apoio, sendo então a deformação das pastilhas obtida subtraindo-se a deformação dos blocos + pastilhas pela deformação dos blocos.

Tendo em vista as dimensões das pastilhas utilizadas para a realização deste trabalho, o módulo de elasticidade das mesmas foi obtido a partir dos ensaios de compressão axial, sendo por isso denominado de módulo de elasticidade compressivo axial (De Carvalho, 2010). Ressalta-se que estes resultados diferem daqueles obtidos por ensaio de tração. Assim, os valores obtidos são para efeito de comparação entre as próprias amostras.

3.3.9.6- Microdureza

Para a determinação da microdureza das pastilhas foi utilizada a escala Vickers, adequada ao material em questão (Garcia et al., 2000). Nesta escala, a carga aplicada foi relacionada com a área superficial da impressão. O penetrador padronizado é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de 136° entre faces opostas como mostra a figura 3.19.

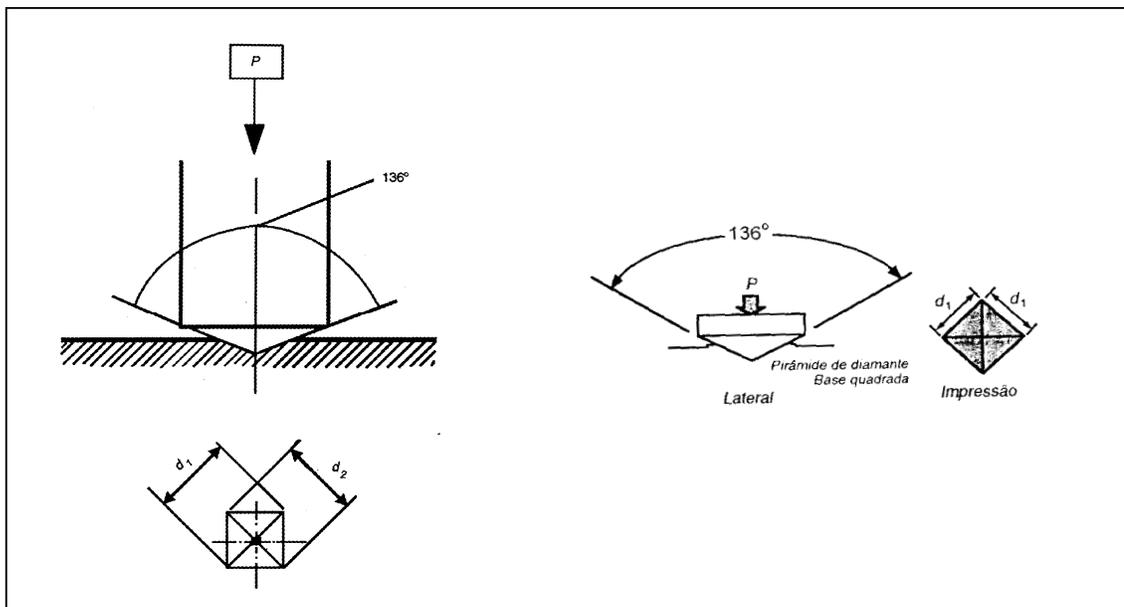


Figura 3.19- Esquema de aplicação do método Vickers (Garcia et al., 2000).

A impressão tem o formato de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste. Neste trabalho foi utilizado um microscópio ótico, marca Shimadzu, modelo HMV. As medidas das diagonais foram utilizadas para a determinação da dureza Vickers sendo a média dada pela seguinte expressão:

$$HV = 0,189 \cdot \frac{P}{d^2}$$

Onde:

P = carga (N);

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

A designação da dureza Vickers é formada pelo valor da dureza seguido pelo símbolo HV (Garcia et al., 2000) e os valores foram fornecidos diretamente pelo equipamento.

3.3.9.7- Resistência ao desgaste

O procedimento de desgaste a abrasão foi realizado num ABRASÍMETRO, marca AROTEC, modelo AROPOL E, com rotação máxima de 620 rpm. Para o ensaio de desgaste foi utilizado um disco de carborundun. O seguinte procedimento foi adotado:

- pesou-se a amostra antes do ensaio de desgaste;
- fixou-se a amostra num mandril adequadamente para o ensaio;
- rotacionou-se o disco e aplicou-se uma carga vertical sobre a amostra fixada;
- manteve-se a amostra fixada numa linha retilínea por 10 min.;
- pesou-se a amostra após o ensaio para determinação da perda de massa com a seguinte equação:

$$\Delta M(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Onde:

m_i = massa obtida antes do ensaio de desgaste;

m_f = massa obtida após ensaio de desgaste.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados experimentais obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos.

4.1- Propriedades do metal duro WC-10Co dopado com terras-raras

4.1.1- Densificação

4.1.1.1- Massa Específica Aparente

A densidade do WC-10Co dopado com óxidos de terras-raras e sinterizado sob alta pressão e alta temperatura foi medida através do método de Arquimedes, sendo o seu comportamento apresentado na Figura 4.1.

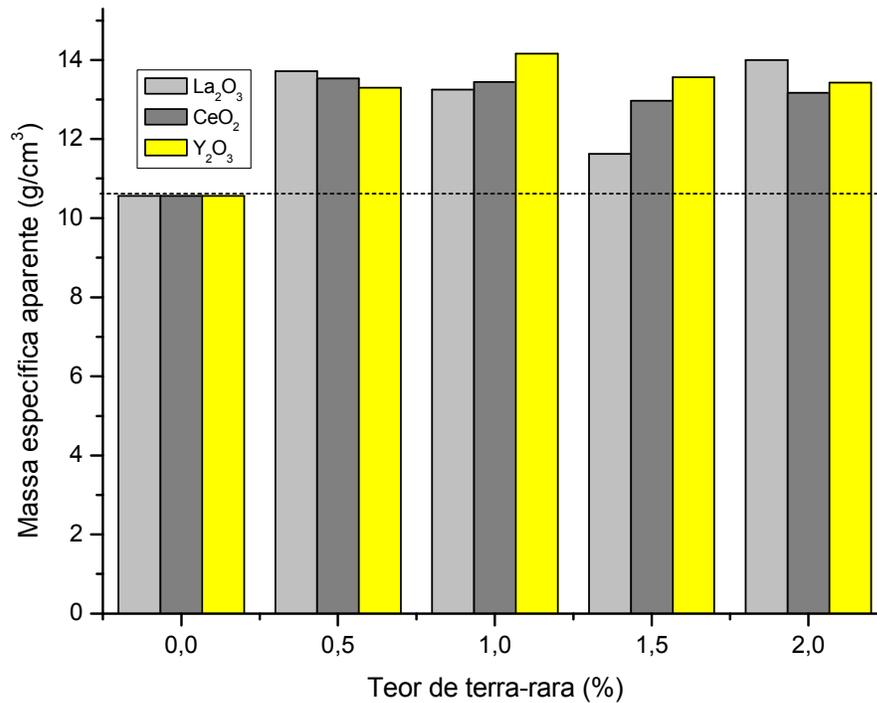


Figura 4.1- Massa específica aparente do WC-10Co em função do teor de terra-rara sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa.

Os valores de massa específica aparente das peças sinterizadas apresentados na Figura 4.1 permitiram, juntamente com a densidade teórica do WC-10Co (14,53 g/cm³), determinar a densidade relativa do material apresentada na Figura 4.2.

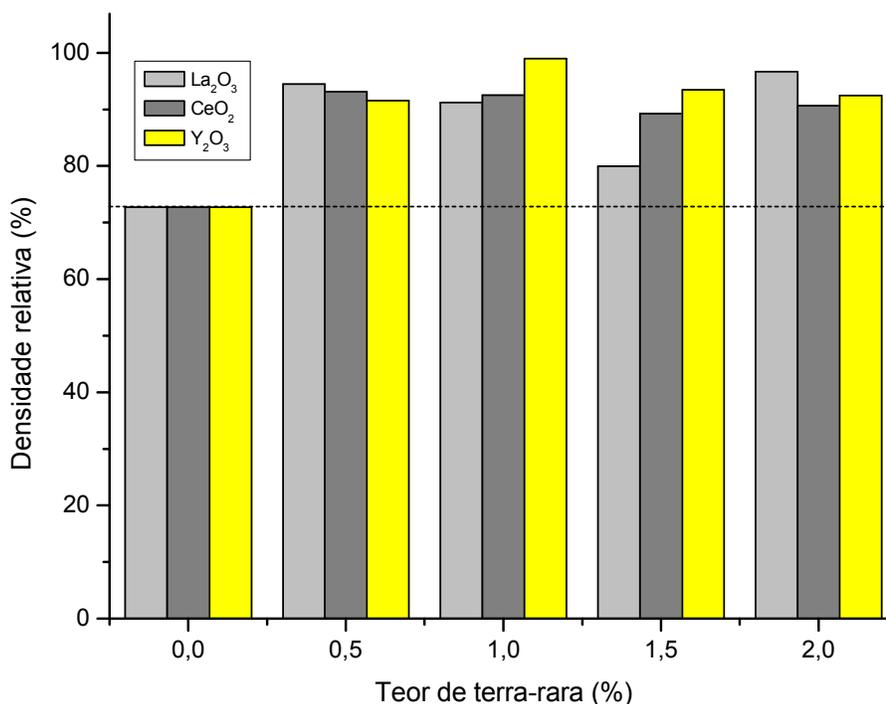


Figura 4.2- Densificação do WC-10Co em função do teor de terra-rara sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa.

De acordo com a literatura (Arbilla et al., 1996), o processo convencional de obtenção do metal duro WC-Co consiste na sinterização por fase líquida da mistura do pó de carbetto de tungstênio com o pó de cobalto, à temperatura de aproximadamente 1400 °C. Nesta temperatura, o cobalto se torna líquido e se difunde pela estrutura de forma homogênea e, após resfriamento, obtêm-se as propriedades desejadas.

Neste trabalho, utilizou-se um processo não usual para a produção do WC-10Co dopado com elementos de terras.

De acordo com os resultados da Figura 4.1, o WC-10Co isento de elementos de terras-raras apresentou baixo valor de MEA (10,56 g/cm³), atingindo uma densificação de aproximadamente 73 % (Fig. 4.2). Considerando que as

amostras estudadas foram submetidas ao processo HPHT, esperava-se um valor superior. Além disso, este valor está expressivamente baixo tomando como base os valores de densificação de metal duro obtidos em rotinas industriais por compactação/sinterização, que são da ordem de 95 % da densidade teórica (Gomes et al., 2007).

A sinterização quando realizada pelo processo HPHT, tende a promover uma maior adesão entre as partículas e, conseqüentemente, uma maior densificação no material. Entretanto, as ações de determinados fatores devem ser levados em conta porque podem levar a algumas variações no resultado deste parâmetro, tais como (Rodrigues, 2006, Bobrovnitchii e Filgueira, 2006):

- presença de gradientes de pressão e temperatura na câmara de compressão do DAP originando tensões residuais nas amostras e, conseqüentemente, trincas nas mesmas;
- redução rápida da temperatura e da pressão fazendo com que independente do tempo e da temperatura de sinterização, as condições de geração de alta pressão e alta temperatura gerem defeitos nas amostras;

O próprio manuseio dos pós após a mistura pode prejudicar a homogeneização desta por propiciar a segregação do cobalto. O cobalto mal distribuído, por sua vez, promove menor fechamento dos poros e conseqüentemente reduz a densificação do material.

Em contrapartida, todas as outras amostras passaram pelo mesmo procedimento e apresentaram uma densificação maior. Este fato permite então confirmar que as terras-raras incorporadas no WC-10Co contribuem para o aumento da densificação das peças sinterizadas estando de acordo com os dados da literatura (Xu et al., 2001, Gomes, 2004).

Nas peças contendo La_2O_3 , destaca-se aquela com 2 % em peso da fase cobalto (Am4) com o maior valor de densificação (96,35 %). Nas peças contendo CeO_2 , destaca-se com o maior valor de densificação (93,10 %) a peça com 0,5 % em peso da fase cobalto (Am5). E, nas peças contendo Y_2O_3 o maior valor de densificação (97,43 %) foi para a peça com 1 % (Am10) deste óxido na fase cobalto, sendo este o valor mais alto quando comparado ao de todas as peças obtidas na condição de sinterização HPHT empregada.

Gomes (2004) obteve cerca de 86,48 % de densificação para o WC-10Co utilizando a rota convencional de produção de metal duro, como pode ser visto na

Figura 2.10. Nota-se que a peça isenta de terra-rara no processo HPHT apresentou resultado inferior a este obtido pela rota convencional. Por outro lado, quando também comparados a estes resultados do processo convencional, a alta pressão e alta temperatura aumentaram expressivamente a densificação das peças com óxido de lantânio para os teores de 0,5 e 2 % e com óxido de cério para os teores de 0,5 e 1 %.

Pode ser notado também que, no trabalho de Gomes (2004) (Fig. 2.10), as peças contendo terras-raras também apresentaram valores mais altos de densificação em relação à amostra isenta de terra-rara. Por exemplo, nas peças de WC-10Co contendo até 3% em peso de La_2O_3 e CeO_2 , constata-se que a adição de 3% em peso de La_2O_3 aumentou a densificação em quase 8%. Entre as pastilhas contendo CeO_2 , um aumento mais expressivo da densificação (em torno de 6%) é notado com a adição de 1,3% deste óxido.

De acordo com Ji et al. (1996), a adição de terra-rara leva à diminuição da porosidade total do metal duro. Como o metal duro é um material M/P frágil, a porosidade sempre causa grande tensão, a qual é fonte de fratura. Há uma relação direta entre resistência mecânica do metal duro e porosidade, na qual menos poros e tamanho menor de poro resultam em resistência mecânica mais alta.

Durante o ciclo de sinterização, impurezas gasosas como, por exemplo, o oxigênio e enxofre no metal duro são parcialmente liberados na forma gasosa. Caso não sejam parcialmente removidos, tais defeitos tomarão forma como poros. Desde que na forma de compostos de óxido e sulfeto de terras-raras, os quais são estáveis a altas temperaturas, as impurezas gasosas são reduzidas e, assim, reduz-se a possível formação de poros.

Entretanto, a redução da temperatura necessária para a fase líquida pela adição de terra-rara implica que, sob as mesmas condições de sinterização, o tempo de sinterização por fase líquida tem sido prolongado, o que leva a considerável deslocamento de materiais, ao preenchimento de poros com a fase líquida bem como a diminuição na quantidade e tamanho dos poros. Este fato está aliado ao efeito da alta pressão e alta temperatura que promovem o preenchimento dos espaços vazios pelo ligante.

4.1.2- Força coercitiva, H_c

As Figuras 4.3 - 4.5 apresentam os valores de força coercitiva do WC-10Co processado via HPHT em função dos elementos de terras-raras adicionados. Os resultados mostram que a adição de elementos de terras-raras na estrutura do WC-10Co influencia o campo coercitivo. Esta propriedade é muito sensível à microestrutura e composição química do metal duro WC-10Co.

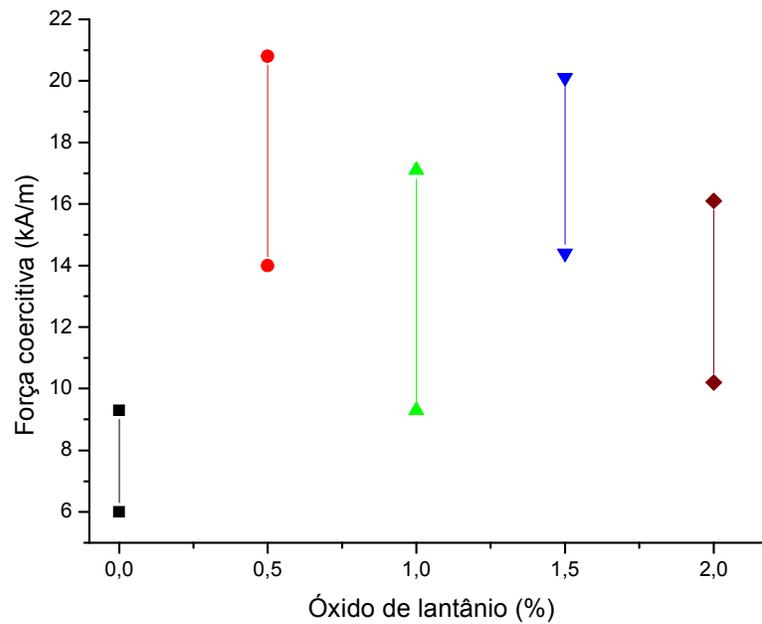


Figura 4.3- Influência do óxido de lantânio sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa.

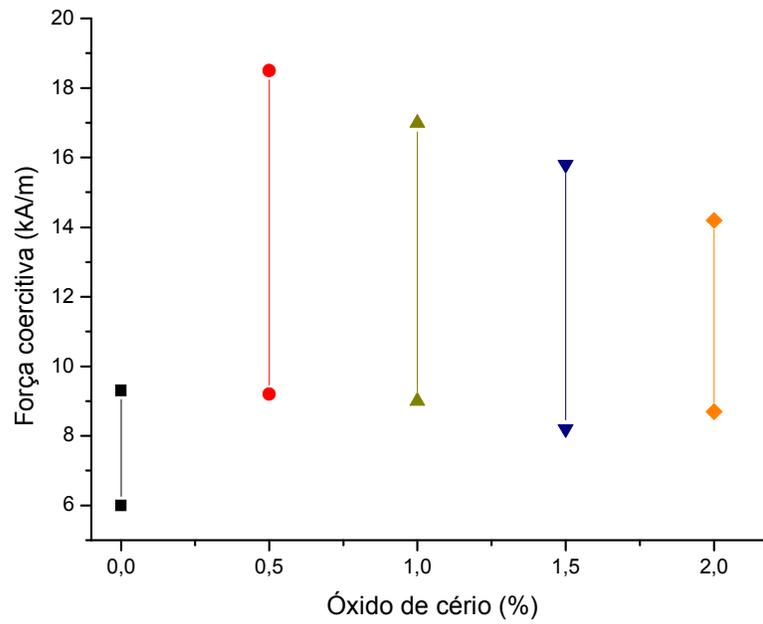


Figura 4.4- Influência do óxido de cério sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa.

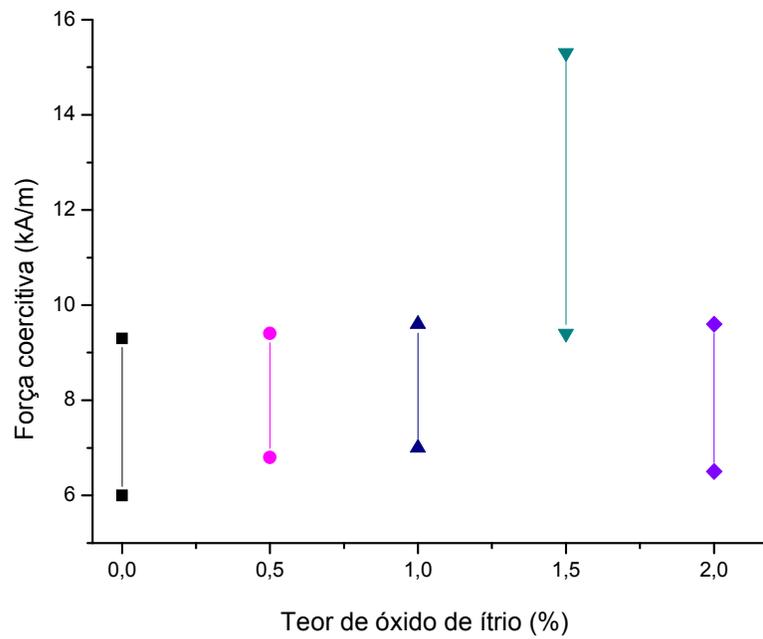


Figura 4.5- Influência do óxido de ítrio sobre o campo coercitivo do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa.

Nota-se nas Figuras 4.3 – 4.5 uma variabilidade nos valores obtidos para a força coercitiva. Entretanto, esta variabilidade também é observada na literatura (Brookes, 1998) para o metal duro WC-Co. Os valores de força coercitiva obtidos neste trabalho também estão dentro da faixa de Hc para metal duro WC-10Co (Fig. 2.7 - Brookes, 1998).

As medidas de força coercitiva das peças sinterizadas indicaram um acréscimo no campo coercitivo do WC-10Co com a incorporação dos elementos de terras-raras estudados. Esse aumento do campo coercitivo pode ter sido influenciado pelo tamanho de grão de WC resultante do refinamento da microestrutura causado pelos elementos de terras-raras. É reportado na literatura (Xu et al., 2001) que esses elementos inibem o crescimento de grão de WC tornando assim os carbeto mais finos. Os valores de Hc crescem com o refinamento da microestrutura porque este torna difícil a magnetização do material na direção do campo aplicado. Desta maneira, necessita-se gerar força coercitiva mais alta para magnetizar o WC-Co.

O Hc elevado mostra que o metal duro estudado correspondeu à sua classe de materiais magneticamente duro, cuja aplicação é destinada à usinagem leve.

Verifica-se na Figura 4.3 que a amostra com adição de 0,5 % de óxido de lantânio (Am1) atingiu o maior valor de Hc. Na Figura 4.4, pode-se observar que com óxido de cério também o teor de 0,5 % (Am5) foi o que atingiu maior valor de Hc. Na Figura 4.5, o maior Hc apresentado foi para amostra com 1,5 % de óxido de ítrio (Am11). No entanto, dentre todos os elementos de terras-raras estudados, o óxido de lantânio (La_2O_3) foi o mais efetivo no aumento do campo coercitivo do WC-10Co, seguido pelo óxido de cério (CeO_2).

Devido à falta de dados comparativos na literatura abordando a relação de campo coercitivo com metal duro WC-10Co + terras-raras processados via HPHT torna-se difícil fazer análises mais conclusivas dos resultados obtidos de força coercitiva neste trabalho.

4.1.3- Resistência à compressão

Na Figura 4.6, é apresentado o comportamento da resistência à compressão em função do teor de terra-rara das peças sinterizadas à alta pressão e alta temperatura.

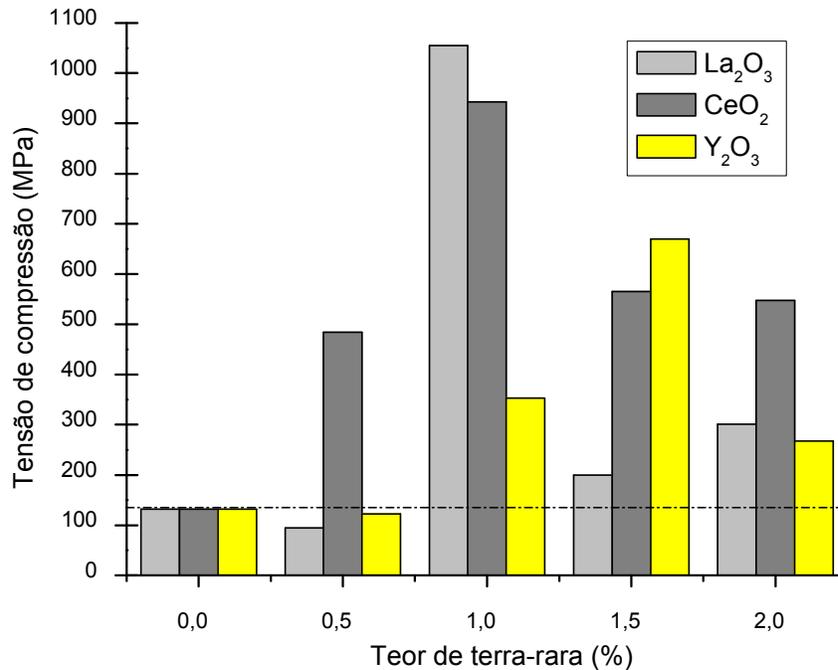


Figura 4.6- Resistência à compressão do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara.

Nota-se que os elementos de terras-raras adicionados também proporcionam um aumento da resistência à compressão das peças de WC-10Co. Isto está associado principalmente à maior densificação do WC-10Co com terra-rara durante o processo de sinterização. Além disso, o aditivo de terra-rara pode inibir a transformação da fase martensítica da fase Co (ϵ -Co), a qual fragiliza o material levando ao aumento do α -Co (CFC) que contribui diretamente para o aumento da resistência mecânica (Xu et al., 2001).

Os resultados da Figura 4.6 também mostram distintos comportamentos para a resistência à compressão em função do teor de terra-rara adicionado. Este fato pode ter explicação no fato de que as amostras obtidas não apresentaram a superfície de um cilindro regular. Isto, pode ser melhor visualizado na Figura 4.7.

O grafite em contato com a amostra em seus topos e lateral fica impregnado na superfície desta mesmo após seu lixamento e/ou limpeza, o que torna geometricamente as amostras irregulares.

Devido à impossibilidade atual de retífica para amenizar a geometria irregular, este procedimento foi feito utilizando um torno no topo e base das

amostras, mas com tal procedimento, não foi possível reduzir muito tal irregularidade o que pode ter prejudicado o ensaio de compressão.



Figura 4.7- Aspecto de uma das peças de WC-10Co obtidas via HPHT.

Verifica-se que a adição de 0,5 % de La_2O_3 resultou numa leve diminuição da resistência à compressão. Quando aumentou-se a adição para 1 % de La_2O_3 , atingiu-se o valor máximo de resistência à compressão. Adições acima de 1 % tendem a diminuir a resistência mecânica da peça de WC-10Co.

Ao contrário do La_2O_3 , pode ser observado que ocorreu um aumento da resistência à compressão com a adição de 0,5 % de CeO_2 . Este aumento permaneceu com a adição de 1 % atingindo com este teor o seu valor máximo. Para maiores teores de CeO_2 , ocorreu uma diminuição desta propriedade.

Uma leve diminuição da resistência à compressão também pode ser verificada com a adição de 0,5 % de Y_2O_3 . A adição para 1 % proporcionou um aumento da resistência à compressão. Com a adição de 1,5 % de Y_2O_3 , a resistência à compressão apresentou o seu maior valor. Quando adicionou-se 2 % de Y_2O_3 , esta propriedade voltou a diminuir.

Deste modo, com o La_2O_3 , a amostra Am2 (1 %) foi a que apresentou maior resistência mecânica. Com o CeO_2 , a maior resistência foi para a amostra Am6 (1 %) e com o Y_2O_3 foi para a amostra Am11 (1,5 %). Verifica-se que a amostra que apresentou maior resistência mecânica (a amostra Am2) não foi a que apresentou maior densificação, e isto pode estar relacionado aos fatores anteriormente citados que podem ter prejudicado a leitura deste resultado. É importante ressaltar que devido às restrições mencionadas no capítulo 3, os resultados obtidos neste ensaio são somente para efeito de comparação entre as próprias amostras.

4.1.4- Módulo de elasticidade compressivo axial

Os valores do módulo de elasticidade compressivo axial foram obtidos a partir do diagrama tensão x deformação resultante dos testes de compressão axial das peças estudadas e estão apresentados na Figura 4.8.

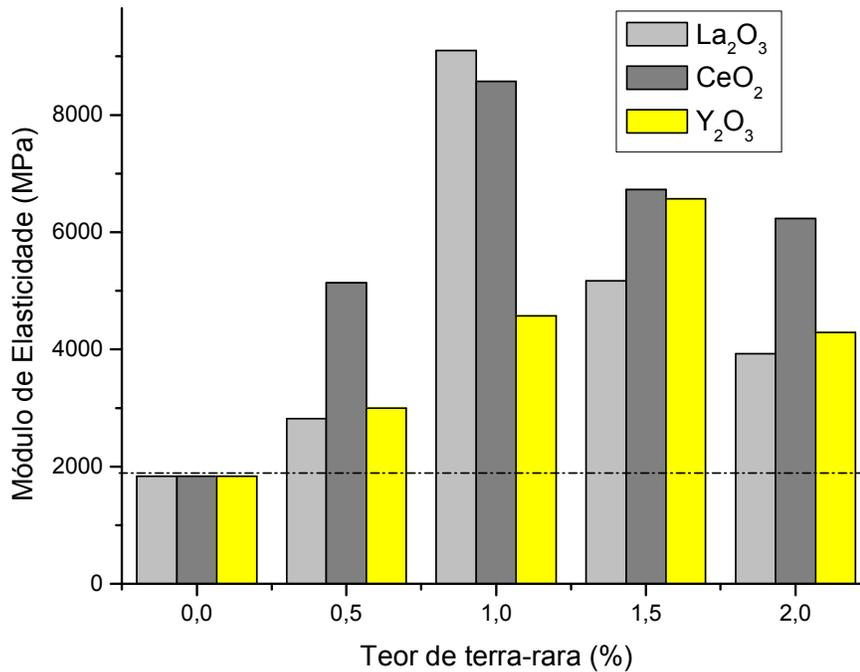


Figura 4.8- Módulo de elasticidade compressivo axial do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara.

No diagrama tensão x deformação, o coeficiente angular na região de linearidade é denominado módulo de elasticidade visto que esta propriedade é medida pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, dentro do regime elástico. Assim, quanto maior for o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e mais rígido será o material.

Como os valores de módulo obtidos neste estudo estão correlacionados ao ensaio de compressão axial, as mesmas restrições e/ou observações feitas para este último valem também para a interpretação dos resultados do módulo.

Os metais duros caracterizam-se por possuírem um alto módulo de elasticidade. De modo similar ao ensaio de compressão, observa-se que o módulo de elasticidade compressivo axial aumentou com a incorporação dos

óxidos de terra-rara. Isto se deve principalmente à maior densificação do metal duro com estes aditivos.

4.1.5- Microdureza

A Figura 4.9 apresenta os valores de microdureza para as peças de WC-10Co dopado com elementos de terras-raras. Os resultados mostram que a microdureza tende a aumentar com a adição de terra-rara.

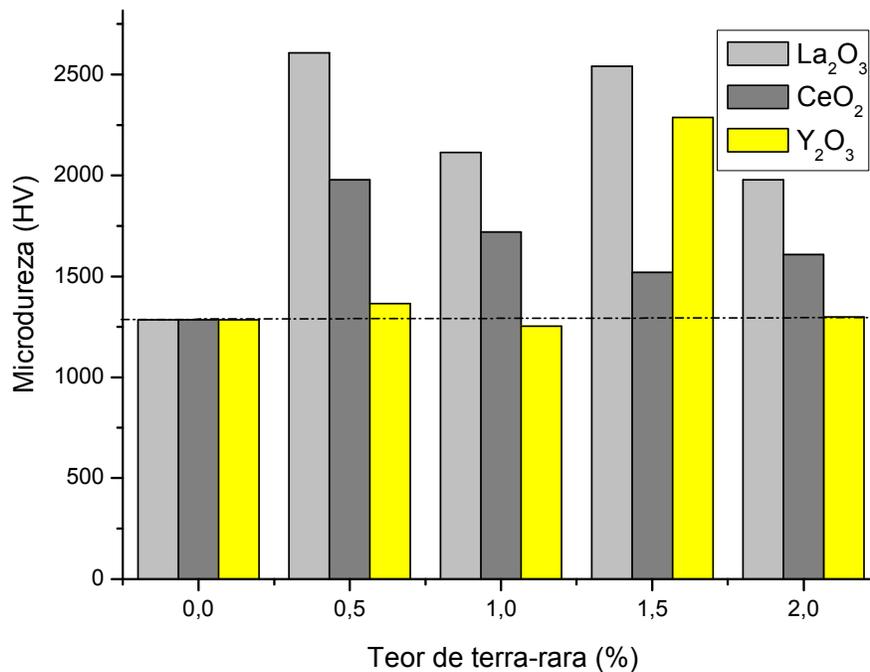


Figura 4.9- Microdureza do WC-10Co sinterizado a 1400 °C/5,5 GPa em função do teor de terra-rara.

Este incremento pode ser devido ao aumento da densificação com a terra-rara. Entretanto, a diminuição da dureza ocorrida pode ter sido influenciada pela irregularidade geométrica no topo e na base das amostras causada no processo de sinterização como já citado anteriormente. Outro fato é a complexidade existente no comportamento da dureza verificada na literatura (Xu et al., 2001) em que, por exemplo, para o ítrio, a mesma diminuiu inicialmente aumentou continuamente para maiores teores ficando posteriormente praticamente constante.

Verifica-se na Figura 4.9 um aumento da microdureza quando 0,5 % de

La_2O_3 é adicionado. Uma diminuição da microdureza ocorre com a adição de 1 % de La_2O_3 . Com a adição de 1,5% La_2O_3 , a microdureza volta a aumentar e com 2 % volta a diminuir.

Para as peças contendo óxido de cério, verifica-se um aumento com a adição de 0,5 % e uma posterior diminuição entre 1 - 1,5 %. Um aumento volta a ocorrer com a adição de 2 % deste óxido.

Pode também ser verificado que as peças contendo óxido de ítrio apresentam um aumento de microdureza quando adicionado 0,5 % deste óxido. Ocorre uma diminuição com 1 %, um aumento com 1,5 % e novamente uma diminuição com a adição de 2 %.

Os maiores incrementos de microdureza apresentados na Figura 4.10 são para 0,5 % de La_2O_3 , 0,5 % de CeO_2 e 1,5 % de Y_2O_3 .

4.1.6- Resistência ao desgaste

Na Tabela 4.1, são apresentados os valores do desgaste obtidos para as peças sinterizadas do metal duro estudado.

Tabela 4.1- Desgaste das peças sinterizadas sem e com terras-raras.

Amostras	Desgaste durante 10 min., (g)
AM0 (WC-10Co)	0,105
AM1 (WC-10Co-0,5 La_2O_3)	0,042
AM2 (WC-10Co-1 La_2O_3)	0,003
AM3 (WC-10Co-1,5 La_2O_3)	0,001
AM4 (WC-10Co-2 La_2O_3)	0,001
AM5 (WC-10Co-0,5 CeO_2)	0,001
AM6 (WC-10Co-1 CeO_2)	0,018
AM7 (WC-10Co-1,5 CeO_2)	0,002
AM8 (WC-10Co-2 CeO_2)	0,003
AM9 (WC-10Co-0,5 Y_2O_3)	0,057
AM10 (WC-10Co-1 Y_2O_3)	0,072
AM11 (WC-10Co-1,5 Y_2O_3)	0,012
AM12 (WC-10Co-2 Y_2O_3)	0,007

O estudo do desgaste do metal duro WC-10Co mostra que para todas as amostras contendo terra-rara houve uma redução de perda de massa em relação à amostra de referência Am0. Isto já era esperado, uma vez que a diminuição do tamanho de grão causada pelos elementos de terra-rara e também a influência positiva da alta pressão levam ao aumento da dureza e, conseqüentemente, à diminuição do desgaste.

Fazendo um paralelo entre dureza e resistência ao desgaste era de se esperar que as amostras com maior dureza apresentassem maiores valores de resistência ao desgaste. Neste trabalho, os valores de desgaste não se apresentam totalmente proporcionais aos valores de dureza, provavelmente devido à irregularidade geométrica das amostras.

4.2- Análise microestrutural das amostras sinterizadas

4.2.1- Microscopia ótica do metal duro sinterizado

As Figuras 4.10 – 4.13 mostram as micrografias obtidas de algumas amostras via microscopia ótica com ampliação de 200x do WC-10Co sinterizado em função da terra-rara. Na Figura 4.10, é mostrado o WC-10Co isento de terra-rara (Am0), onde pode-se observar uma distribuição não homogênea do WC pela estrutura, indicando possível mudança de condições de sinterização. Já a distribuição do cobalto torna-se melhor nas Figuras 4.11 para a amostra Am4 (com 2 % de La_2O_3) e 4.12 para a amostra Am5 (com 0,5% CeO_2). Isto significa uma melhor mistura ou influência da terra-rara sobre o processo.

A micrografia mostrada na Figura 4.13 referente à amostra Am10 (com 1 % de Y_2O_3) mostra uma melhor qualidade de sinterização com distribuição mais homogênea da estrutura e com uma melhor distribuição do cobalto quando comparada com as micrografias anteriores.

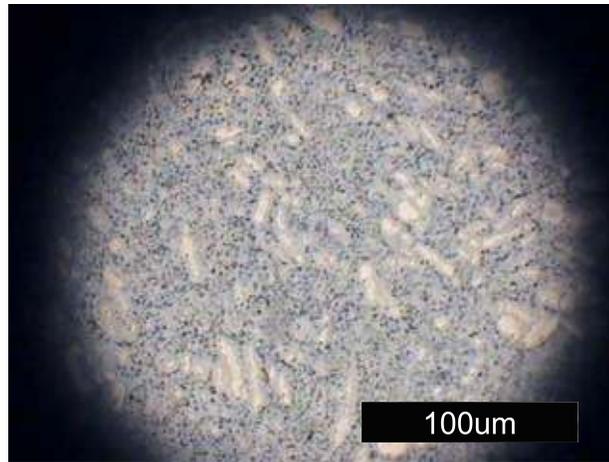


Figura 4.10- Micrografia do WC-10Co (Am0) sinterizado.

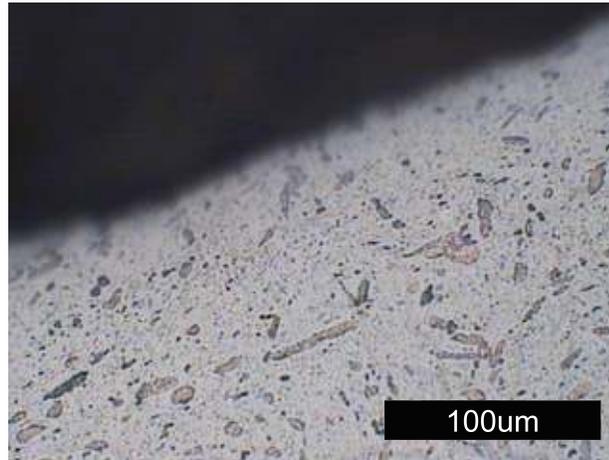


Figura 4.11- Micrografia da amostra Am4 sinterizada.

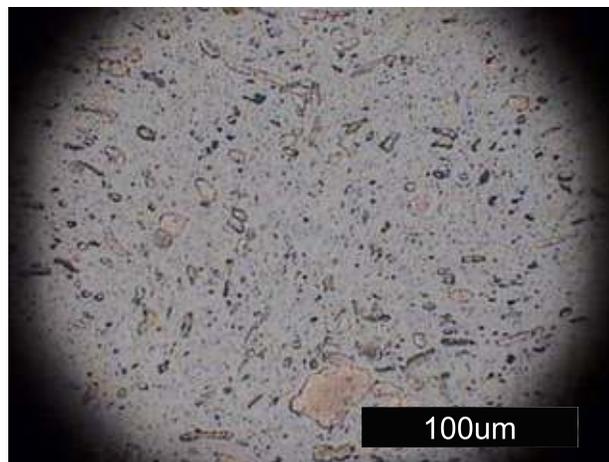


Figura 4.12- Micrografia da amostra Am5 sinterizada.

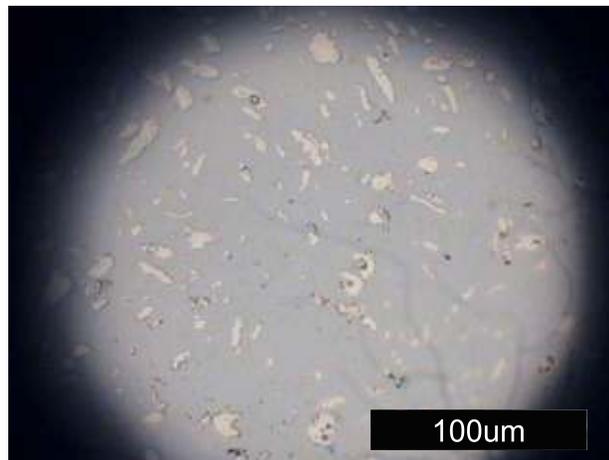


Figura 4.13- Micrografia da amostra Am10 sinterizada.

4.2.2- Análise microestrutural via microscopia eletrônica de varredura

4.2.2.1- Aspecto da superfície de fratura

Os fatores que determinam que tipo de fratura ocorre são oriundos da natureza do material, da condição de tensão, da temperatura, da taxa de deformação e do meio ambiente.

O metal duro é constituído de partículas de carbeto de tungstênio, o qual pode fraturar de maneira frágil, por isso, este material caracteriza-se por possuir fratura tipicamente frágil, pela qual praticamente inexiste a deformação plástica. A falha ocorre abruptamente sem redução localizada de área, ou seja, o cisalhamento é totalmente transversal.

A fratura pode ocorrer ao longo dos contornos de grãos (intergranular) ou transversal (transgranular). A origem da trinca é normalmente causada por um defeito surgido na superfície de fratura como, por exemplo, porosidades. Na Figura 4.14 – 4.17, são ilustradas as características típicas das superfícies produzidas pela fratura frágil através do aspecto da fratura do WC-10Co sem e com aditivos de terra-rara.

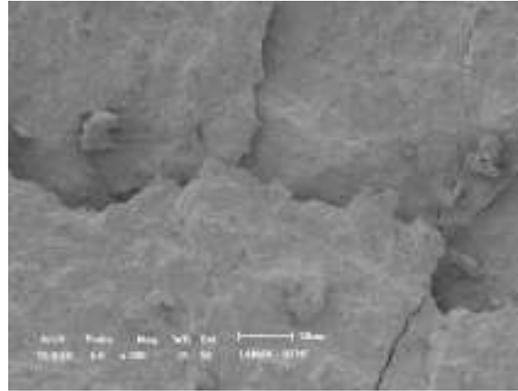
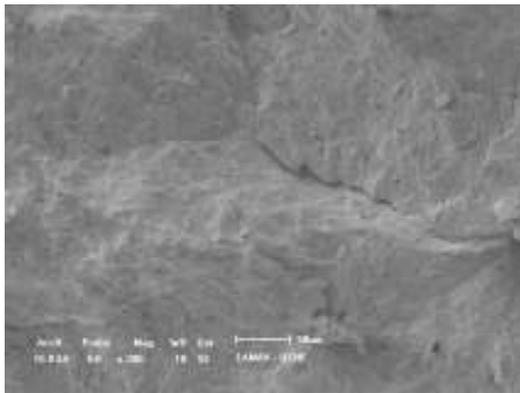
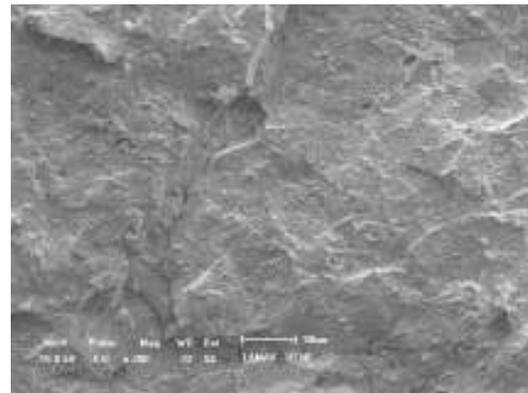


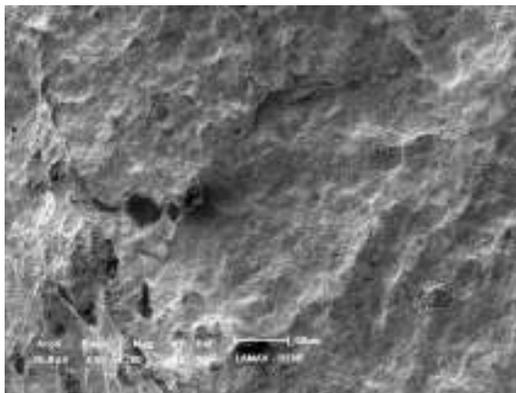
Figura 4.14- Micrografia da fratura do metal duro - amostra isenta de terras-raras (Am0).



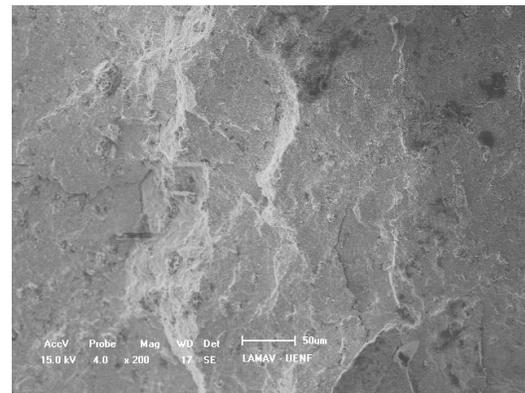
(a)



(b)

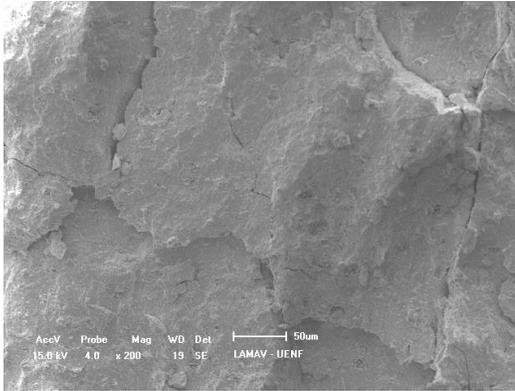


(c)

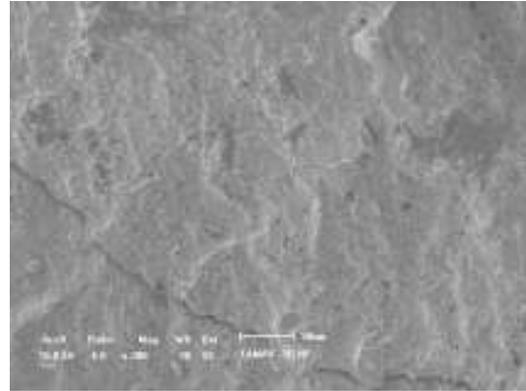


(d)

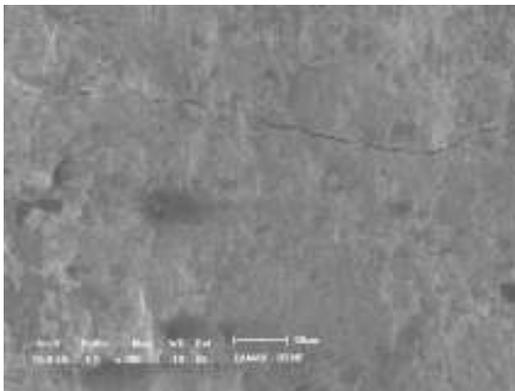
Figura 4.15- Micrografia da fratura do metal duro - amostras com adição de La_2O_3 : (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4.



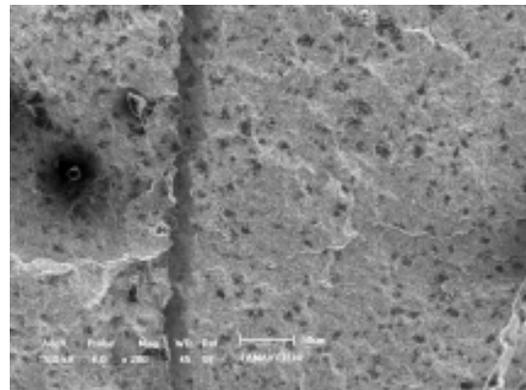
(a)



(b)

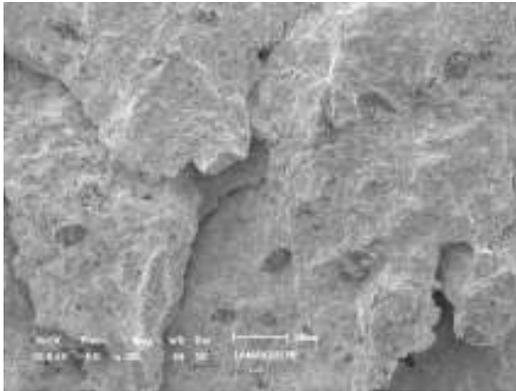


(c)

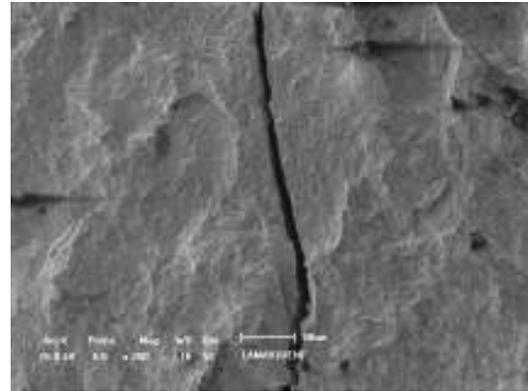


(d)

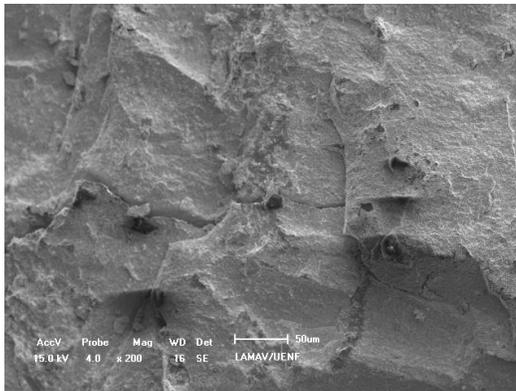
Figura 4.16- Micrografia da fratura do metal duro - amostras com adição de CeO_2 : (a) Am5, (b) Am6, (c) Am7 e (d) Am8;



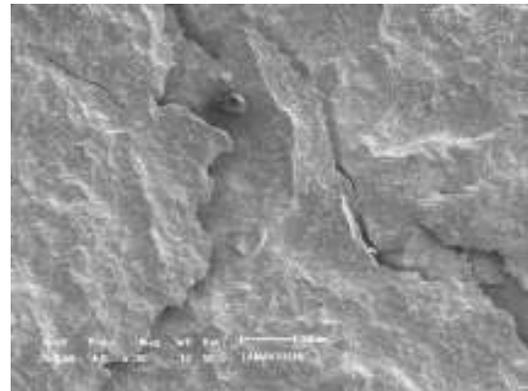
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.17- Micrografias da fratura do metal duro - amostras com adição de Y_2O_3 : (a) Am9, (b) Am10, (c) Am11 e (d) Am12.

4.2.2.2 - Microestrutura sinterizada do metal duro

O que pode ser visualizado nas Figuras 4.18 e 4.19 referente às micrografias das amostras Am4 e Am6, respectivamente, é o que pode ser visualizado em todas as amostras, que é a formação de lagos de cobalto circundando os grãos de carbeto de tungstênio e eventuais poros. Tal fato pode estar relacionado a distintos fatores: i) processo de mistura ineficiente e ii) processamento via HPHT que, segundo North et al. (1992), altas pressões aplicadas continuamente durante o ciclo de aquecimento (HIP) propiciam em algumas regiões a formação de lagos de Co, que persistem em altas temperaturas mesmo com algum rearranjo estrutural do WC.

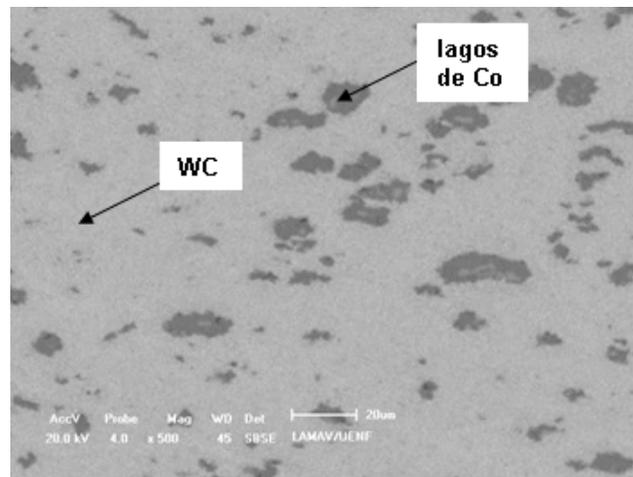


Figura 4.18- Micrografia (MEV 500 x) da amostra Am4 sinterizada.

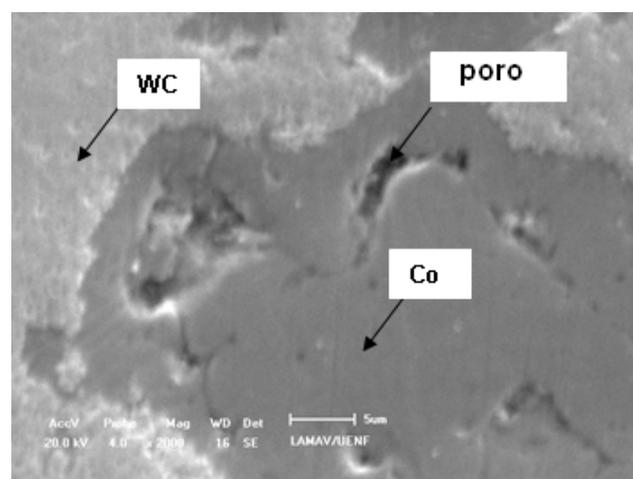


Figura 4.19- Micrografia (MEV 2000 x) da amostra Am6 sinterizada.

As Figuras 4.20 - 4.23 apresentam os espectros de EDS para algumas amostras sinterizadas. Nelas, se pode comprovar a presença dos elementos constituintes do metal duro estudado. Isto ocorreu para todas as amostras estudadas.

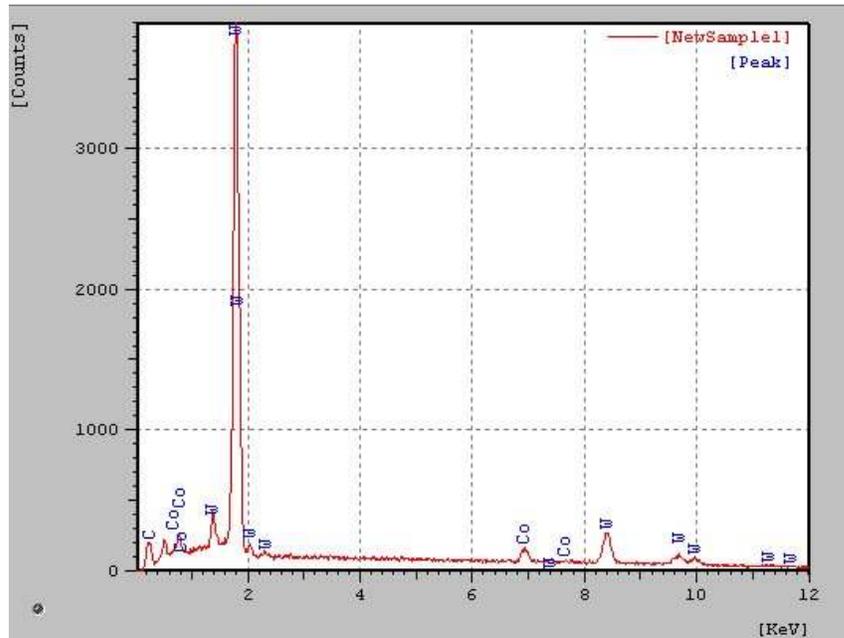


Figura 4.20- EDS amostra Am0 sinterizada.

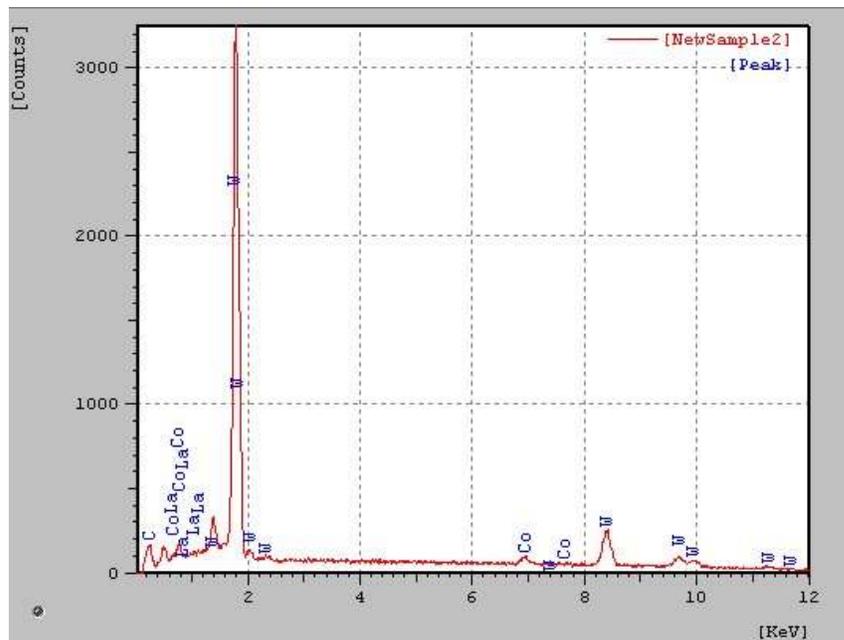


Figura 4.21- EDS amostra Am1 sinterizada.

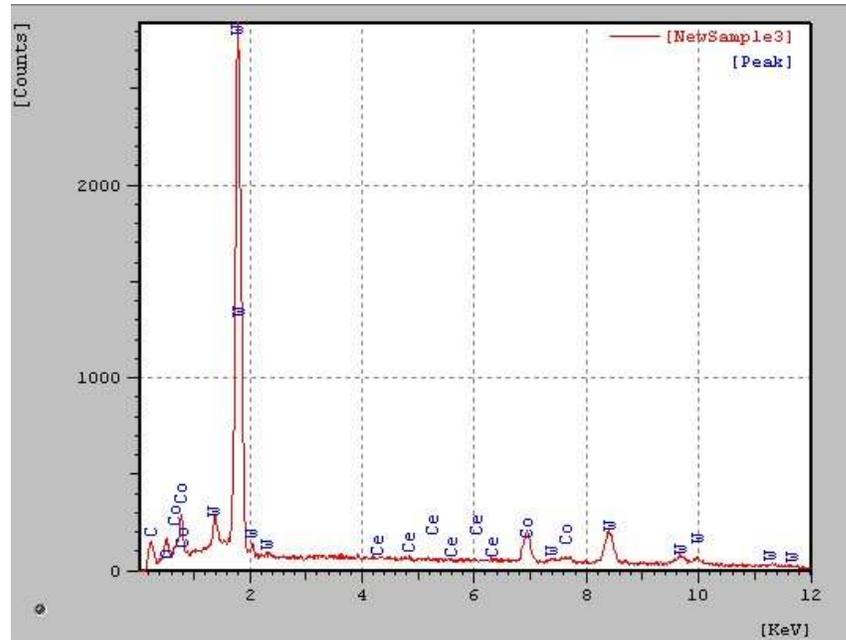


Figura 4.22- EDS amostra Am7 sinterizada.

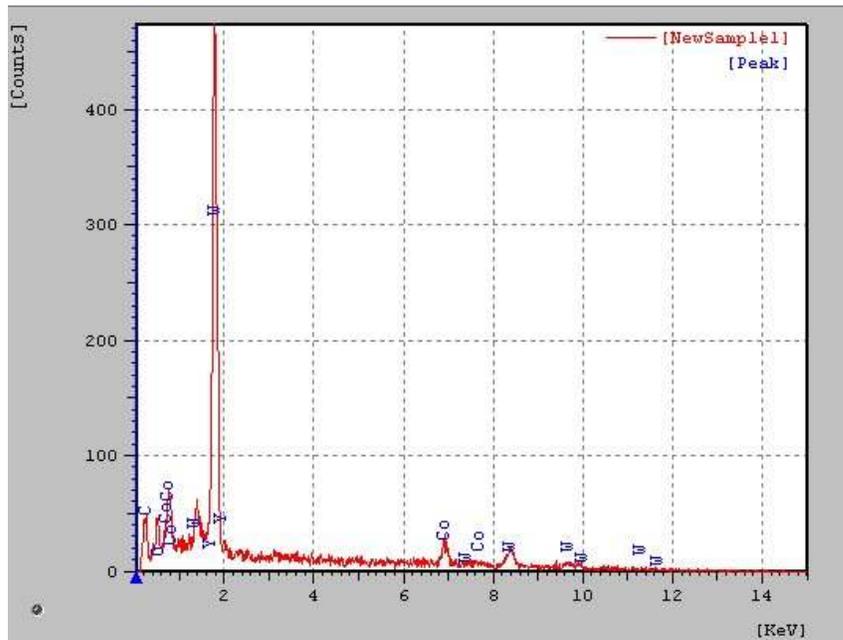


Figura 4.23- EDS amostra Am12 sinterizada.

Verifica-se uma maior concentração de W em relação ao cobalto e quando comparados aos outros elementos em questão por ser o elemento constituinte em maior teor no metal duro estudado. Também como esperado, devido ao pequeno

teor adicionado destes elementos no metal duro, nota-se uma baixa concentração de lantânio, cério e ítrio nas regiões analisadas.

4.2.3- Análise por difração de raios-X

Nas Figuras 4.24-4.36, são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos para o metal duro estudado. Para melhor compreensão, foram analisadas as amostras antes e após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para a amostra Am0 (WC-10Co) na condição isenta de terra-rara. Na Figura 4.24(a), que corresponde à amostra na temperatura ambiente (antes da sinterização), foram identificados os picos referentes às fases cristalinas WC e Co. Nota-se também a dificuldade na identificação dos picos de Co. Isto pode estar relacionado à sua baixa intensidade, ao contrário dos picos de WC que são bem intensos. Este comportamento já era esperado uma vez que a mistura padrão estudada corresponde a 10 % de Co e 90 % de WC. Além disso, é possível ainda estar relacionado à radiação Cu-K α utilizada.

A baixa intensidade dos picos de cobalto foi observada em todas as amostras de acordo com as Figuras 4.25-4.34, independente do teor de terra-rara adicionado.

Na Figura 4.24(b), é apresentado o difratograma de raios-X da amostra Am0 sinterizada sob condições de alta pressão e alta temperatura. Pode-se observar que durante a sinterização ocorreu a formação, mesmo com picos de baixa de intensidade, de fases intermediárias do tipo Co₃W₃C e γ . Estas fases formadas são indesejáveis por serem prejudiciais às propriedades mecânicas do metal duro. Os picos observados são, em sua maioria, as fases WC e Co₃W₃C, sendo relacionados à fase γ apenas uma pequena quantidade.

O aparecimento destas fases durante a sinterização está de acordo com o diagrama binário de WC-Co (Da Silva, 1996). É possível que estas fases possam estar relacionadas com a sensibilidade do WC à perda de carbono como consequência de sua baixa energia de formação, com a atmosfera de sinterização com característica oxidante, ou com a presença nos pós de partida de compostos que reagem com o carvão, consumindo o carbono, como os óxidos de terra-rara.

É importante destacar que a fase γ foi assim denominada por não ter sido possível uma identificação mais precisa da mesma, o que leva a considerar que

ela pode ser o indício da presença de uma fase do tipo carbeto ϵ envolvendo WC e Co.

Nas Figuras 4.25-4.28, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras dopadas com óxido de lantânio (La_2O_3), sendo que Am1 (0,5 % La_2O_3), Am2 (1,0 % La_2O_3), Am3 (1,5 % La_2O_3) e Am4 (2,0 % La_2O_3). Nas Figuras 4.29-4.32, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras dopadas com óxido de cério (CeO_2), sendo que Am5 (0,5 % CeO_2), Am6 (1,0 % CeO_2), Am7 (1,5 % CeO_2) e Am8 (2,0 % CeO_2). As Figuras 4.33-4.36 apresentam os difratogramas de raios-X das amostras dopadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), sendo que Am9 (0,5 % Y_2O_3), Am10 (1,0 % Y_2O_3), Am11 (1,5 % Y_2O_3) e Am12 (2,0 % Y_2O_3).

Os resultados obtidos são semelhantes ao da amostra isenta de terra-rara (Am0), como mostrado na Fig. 4.24. As amostras sinterizadas apresentaram as mesmas fases adicionais $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e γ . Foi observada apenas uma diferença na intensidade dos picos de difração. Isto mostra que a formação destas fases não está provavelmente associada ao conteúdo dos elementos de terras-raras incorporados nas amostras estudadas.

Diante do exposto, as possíveis razões para a oxidação das amostras podem ter sido o método de preparação da mistura dos pós no qual foi utilizado álcool etílico hidratado visando melhorar a etapa de compactação ou o material da cápsula (calcita – CaCO_3) que podem ter reagido com as amostras durante a sinterização originando as fases intermediárias e/ou fragilizantes.

Outro aspecto importante é que a sinterização HPHT por ser rápida pode levar o carbono a reagir com o oxigênio adsorvido também de forma rápida resultando na diminuição ou perda de carbono do WC. A consequência disto é que não havendo uma boa dissolução do carbono livre na fase líquida novas fases podem surgir por difusão.

Para efeito comparativo, quando analisado o trabalho em que foi realizada sinterização convencional nas amostras a 1400 °C por 1 hora (Gomes, 2004), observou-se a formação das mesmas fases com concentrações e intensidade de picos bem maiores. Isto pode ser atribuído ao fato de que a sinterização convencional promove uma oxidação mais intensa do material e uma maior difusão do Co líquido, o qual se solubiliza no WC formando novas fases.

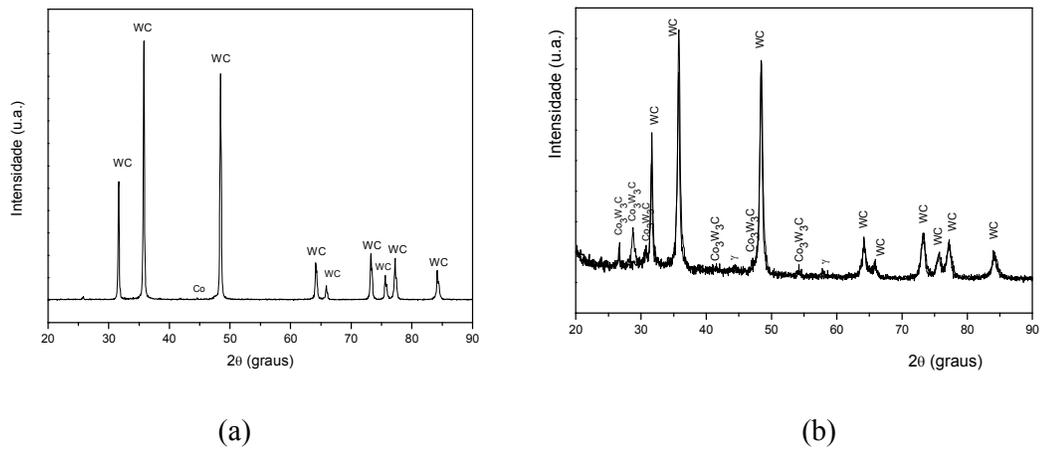


Figura 4.24- Difratomogramas de raios-X da amostra Am0 (WC-10Co): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

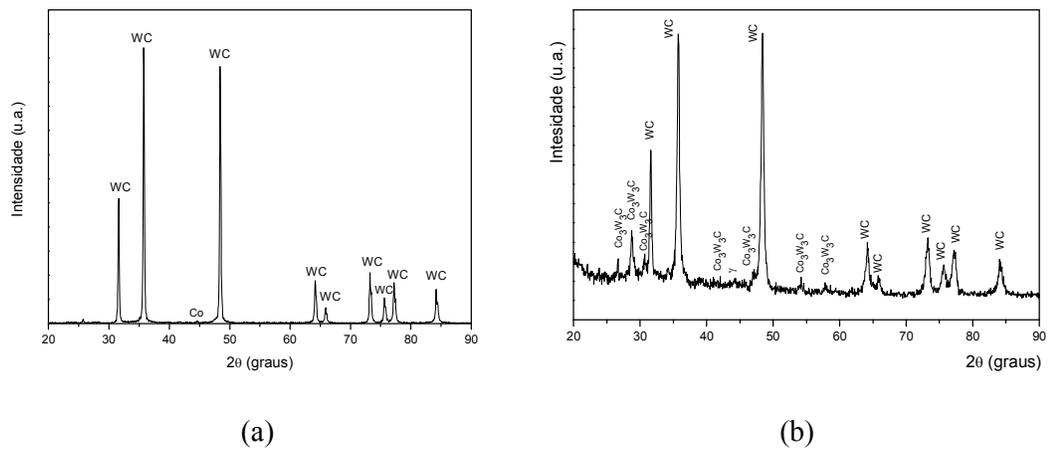


Figura 4.25- Difratomogramas de raios-X da amostra Am1 (WC-10Co-0,5La₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

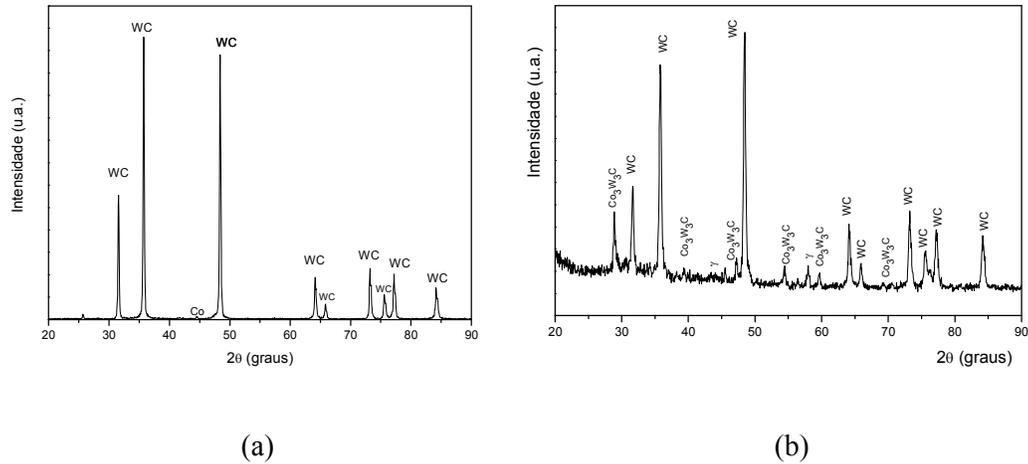


Figura 4.26- Difratogramas de raios-X da amostra Am2 (WC-10Co-1La₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

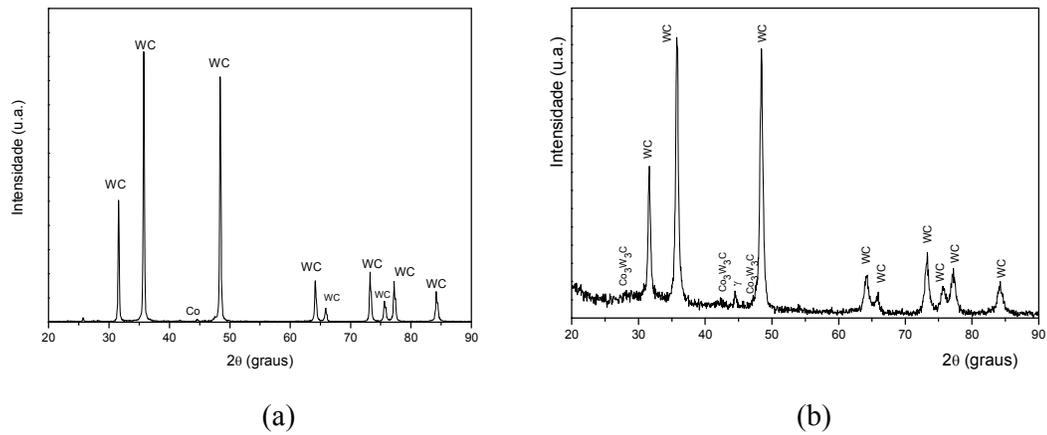


Figura 4.27- Difratogramas de raios-X da amostra Am3 (WC-10Co-1,5La₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

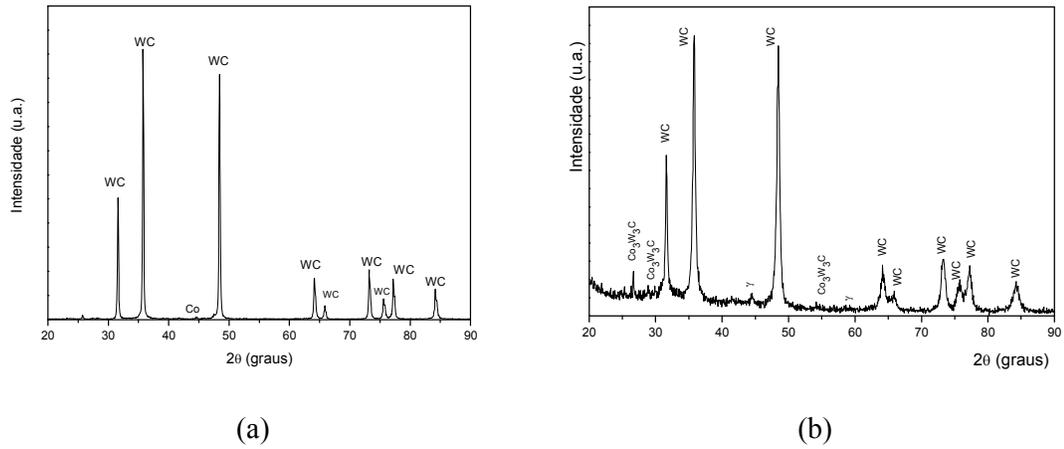


Figura 4.28- Difratogramas de raios-X da amostra Am4 (WC-10Co-2La₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

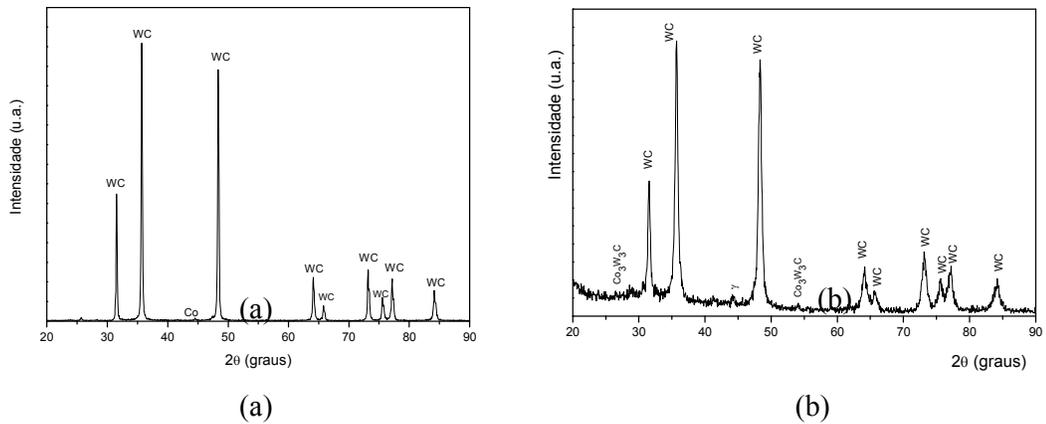


Figura 4.29- Difratogramas de raios-X da amostra Am5 (WC-10Co-0,5CeO₂): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

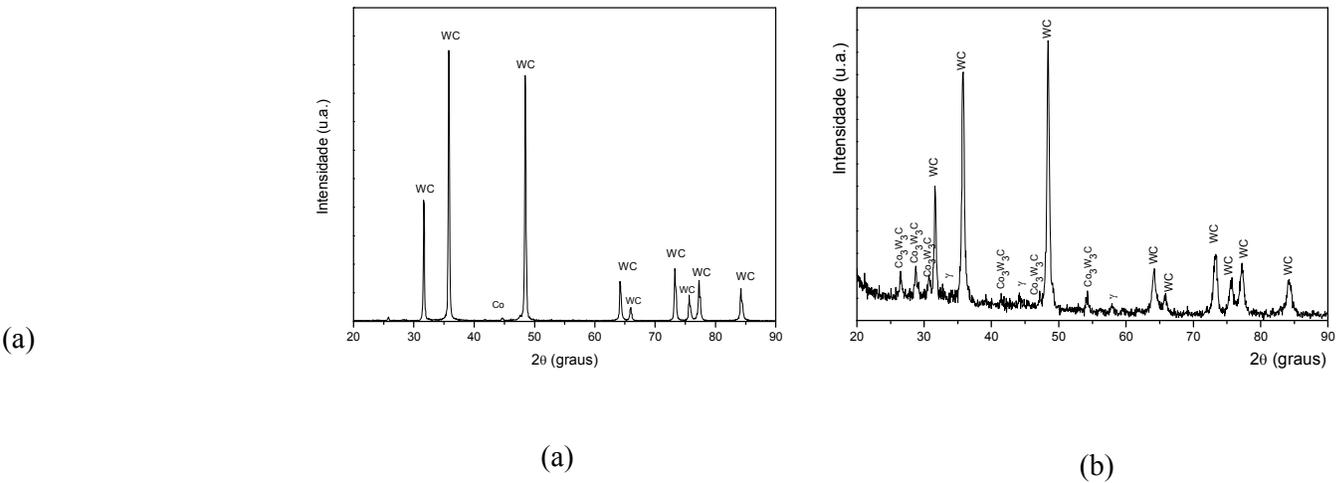


Figura 4.30- Difratomogramas de raios-X da amostra Am6 (WC-10Co-1CeO₂): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

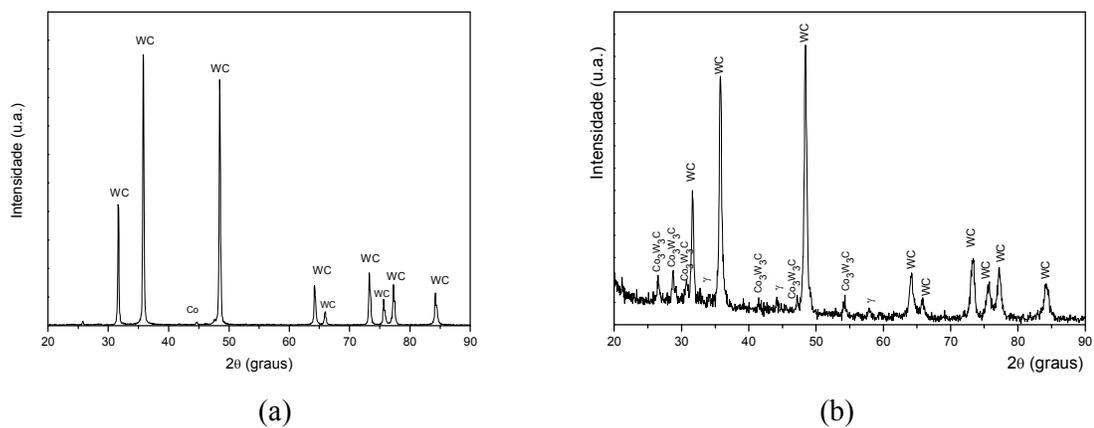


Figura 4.31- Difratomogramas de raios-X da amostra Am7 (WC-10Co-1,5CeO₂): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

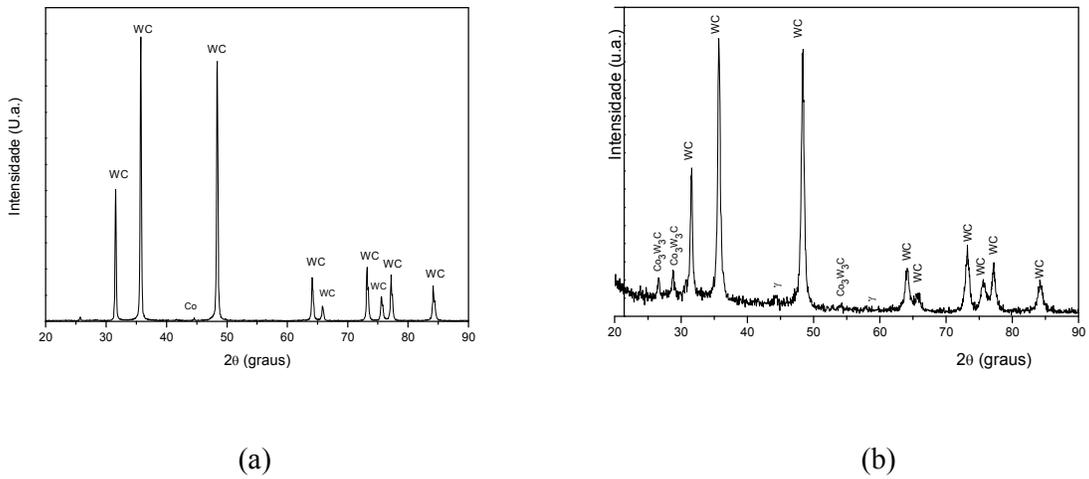


Figura 4.32- Difratomogramas de raios-X da amostra Am8 (WC-10Co-2CeO₂): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

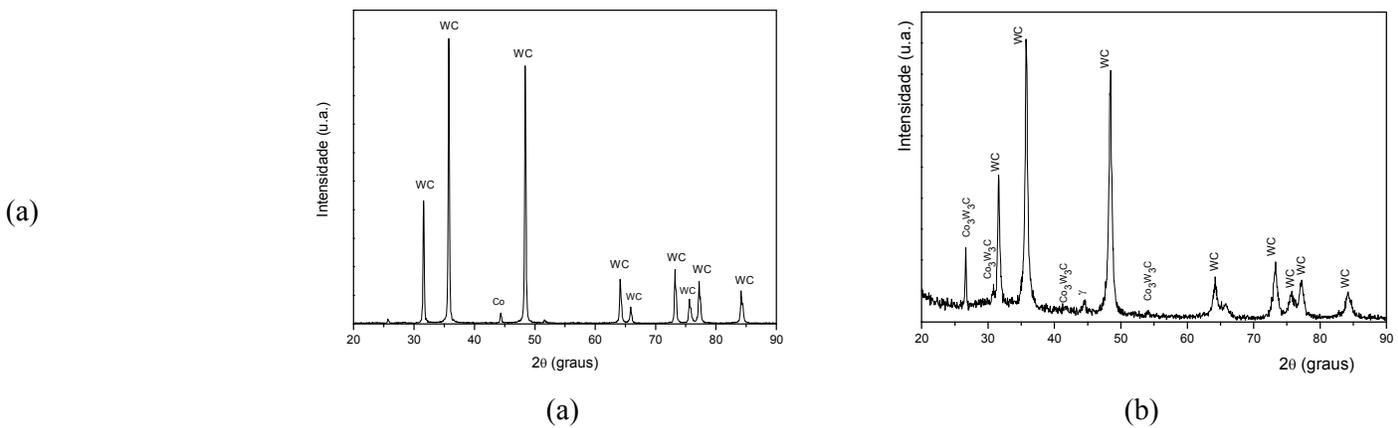


Figura 4.33- Difratomogramas de raios-X da amostra Am9 (WC-10Co-0,5Y₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

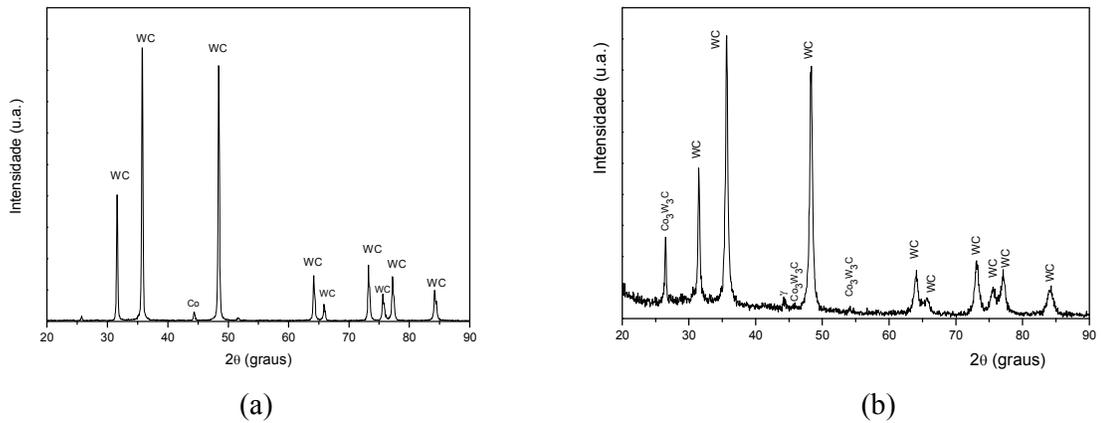


Figura 4.34- Difratomogramas de raios-X da amostra Am10 (WC-10Co-1Y₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

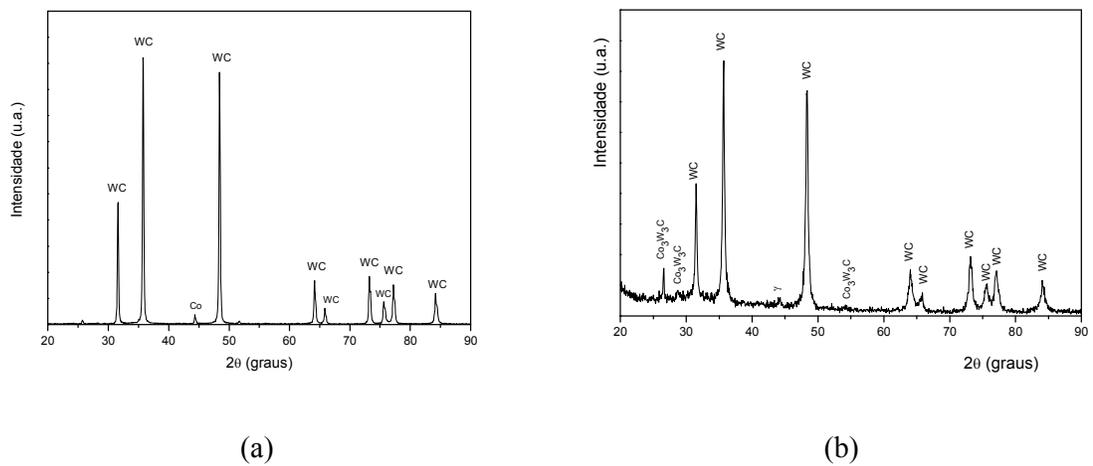


Figura 4.35- Difratomogramas de raios-X da amostra Am11 (WC-10Co-1,5Y₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

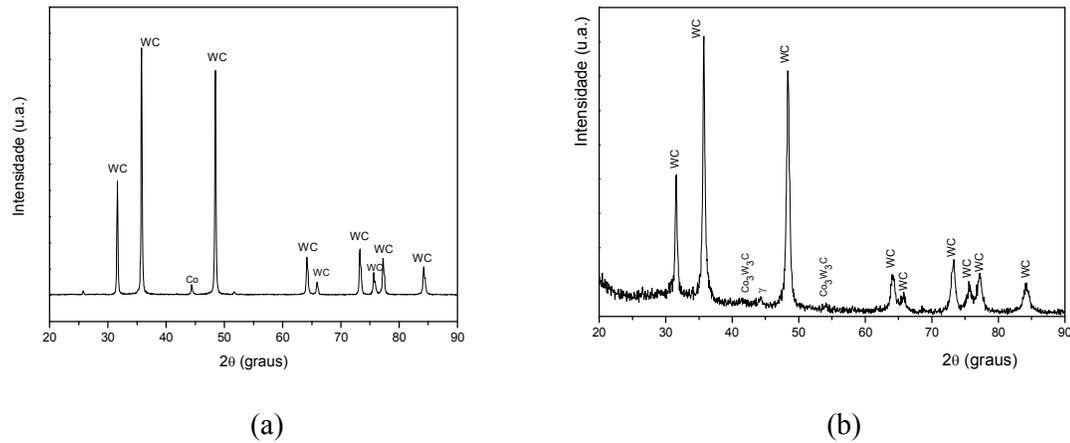


Figura 4.36- Difractogramas de raios-X da amostra Am12 (WC-10Co-2Y₂O₃): (a) antes da sinterização e (b) após sinterização sob condições de alta pressão e alta temperatura.

4.3- Modelo teórico X resultados experimentais

A parte teórica desenvolvida neste trabalho para a sinterização sob alta pressão de WC-Co deparou-se com o fato de que a resistência à compressão do WC somente poderá ser avaliada para o caso de WC com forma esférica. Por outro lado, para a continuidade do desenvolvimento da teoria proposta, esta pesquisa servirá como base de avaliação dos resultados obtidos de uma pesquisa futura. Isto está principalmente relacionado à avaliação de deformações de metal duro.

Quando avaliado o trabalho de deformação axial do metal duro, verifica-se que ao ser submetido à compressão uniaxial, a destruição do WC-10Co inicia no momento em que a energia somatória atinge a sua grandeza crítica. Isto leva a um aumento da energia de absorção.

No caso do comportamento elástico de fases, a tensão de compressão e a deformação estão ligadas pela dependência linear entre a deformação ocorrida no WC-10Co e o módulo de elasticidade correspondente. Assim, quanto maior for o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação da tensão no material estando em conformidade com o modelo proposto.

Como pode ser notado na Figura 3.3, as diferenças entre os dados

calculados e experimentais (Podoroga et al., 1990) para WC + 10%Co foram mínimas. Assim, este resultado confirma a adequação do modelo e a possibilidade de sua aplicação para prognosticar as propriedades dos metais duros.

De acordo com o modelo proposto no início do carregamento do metal duro, têm-se zonas que ficam tanto em estado elástico quanto em estado plástico. Isto é confirmado através dos cálculos de trabalho (curvas I, II e III) da Figura 3.6 de deformações para metal duro WC + 10%Co onde a componente elástica é maior que componente plástica até a ruptura.

Por fim, a metodologia teórica apresentada para a aplicação do método de Saltykov pode ser aplicada para metais duros WC-6-30%Co. Este método também mostra que uma configuração complexa da partícula de WC pode ser substituída pela configuração de uma partícula de forma esférica. Como pode ser visto na Figura 3.9, o pó de WC utilizado neste trabalho tem a forma aproximada esférica. Isto permite dizer que o modelo proposto está correto e pode ser utilizado.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1- Conclusões

A partir dos resultados experimentais e observações neste estudo, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- Trata-se de um trabalho pioneiro por ser a primeira vez nos estudos realizados com metal duro que foi pesquisada a sinterização de WC-10Co dopado com elementos de terra-rara aplicando alta pressão e alta temperatura.
- A utilização da alta pressão e alta temperatura juntamente com o efeito da adição dos elementos de terras-rara influenciaram positivamente a densificação do WC-10Co durante a sinterização promovendo maior adesão entre as partículas e fechamento dos poros. Os resultados mostraram que o óxido de ítrio (Y_2O_3) se mostrou mais efetivo do que os óxidos de lantânio (La_2O_3) e cério (CeO_2) na condição de sinterização HPHT empregada.
- As medidas de força coercitiva das peças sinterizadas sob alta pressão e alta temperatura indicaram um acréscimo no campo coercitivo do WC-10Co com a incorporação dos elementos de terras-raras estudados. Em outras palavras, uma melhoria em geral nas propriedades do metal duro. Pode ser também que este aumento tenha sido influenciado pelo tamanho de grão de WC resultante do refinamento da microestrutura do WC-10Co causado pelos elementos de terras-raras.
- As propriedades mecânicas das peças de WC-10Co sinterizadas via HPHT são fortemente influenciadas, tanto pelo tipo de terra-rara quanto pela quantidade adicionada. Foram verificados comportamentos distintos na resistência mecânica das peças em função do teor de terra-rara adicionado. Era de se esperar um aumento da resistência mecânica para todos os teores adicionados

de terras-raras porque esses aditivos podem inibir a transformação martensítica da fase cobalto, que torna o material frágil e isto não aconteceu. A razão para isto podem ter sido as irregularidades geométricas nas amostras. No caso da adição de La_2O_3 , a condição mais efetiva foi para a amostra WC-10Co-1 La_2O_3 . Para o CeO_2 , foi para a amostra WC-10Co-1 CeO_2 , e para o Y_2O_3 , foi para a amostra WC-10Co-1,5 Y_2O_3 .

- Os valores de microdureza tendem a aumentar com a adição de terra-rara, para as condições estudadas. Este incremento pode ser devido ao aumento da densificação com a sinterização HPHT e com os elementos de terras-raras adicionados. Entretanto, a diminuição da dureza ocorrida pode ter sido influenciada pela irregularidade geométrica no topo e na base das amostras decorrente do processo HPHT. Outro fator pode ser o comportamento complexo deste parâmetro com a incorporação de terras-raras conforme já verificado na literatura (Xu et al., 2001).
- Os valores de resistência ao desgaste do metal duro WC-10Co mostram que, para todas as amostras contendo terra-rara, houve uma redução de perda de massa em relação à amostra de referência Am0. Isto já era esperado uma vez que a diminuição do tamanho de grão causada pelos elementos de terra-rara e também a influência positiva da alta pressão levam ao aumento da dureza e, conseqüentemente, à diminuição do desgaste.
- A microestrutura das peças sinterizadas sob alta pressão e alta temperatura revelou que as peças contendo terras-raras possuem uma melhor distribuição do cobalto. Como esperado, nota-se em todas as amostras uma fratura frágil típica de materiais cerâmicos. Notam-se também alguns lagos de cobalto. Estes contribuem para a redução das propriedades mecânicas e podem ter sido originados por falhas no processo de mistura.

- Os espectros de EDS obtidos neste trabalho permitiram, conforme esperado, comprovar a presença dos elementos que realmente constituem o metal duro estudado.
- Os resultados da análise por difração de raios-X das amostras de metal duro do tipo WC-10Co dopado com diferentes elementos de terras-raras (La_2O_3 , CeO_2 e Y_2O_3) indicaram para todas as amostras sinterizadas sob condições de alta pressão e alta temperatura as seguintes fases cristalinas: WC, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e γ (carbeto misto de Co e W – tipo ϵ). Verifica-se que ocorreram somente pequenas diferenças nas intensidades dos picos de difração. Isto demonstra que a incorporação dos elementos de terras-raras estudados não influenciou a evolução das fases cristalinas do metal duro sinterizado. Por outro lado, as presenças das fases intermediárias do tipo $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e γ estão fundamentalmente relacionadas à perda de carbono durante a sinterização do WC-10Co sob condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT). É possível que o método de preparação da mistura, o material da cápsula em contato direto com a amostra ou ainda o curto tempo de sinterização tenha propiciado o surgimento de outras fases.
- O comportamento de densificação da amostra com 1% de óxido de ítrio mostra que a mesma é a que apresenta maiores condições de utilização.
- Os resultados da teoria desenvolvida neste trabalho com o modelo da estrutura de metais duros sinterizados apresentam uma boa correlação com os resultados práticos.
- Uma vez que o pó WC utilizado neste trabalho tem a forma aproximada esférica, é possível a aplicação do método Saltykov. Foi confirmado pelo método Saltykov que a forma esférica serve, com base de cálculos teóricos e práticos, para a avaliação de qualquer mudança da estrutura do compósito.

- Por se tratar de um trabalho exploratório em sua fase inicial, torna-se difícil fazer análises mais comparativas de alguns resultados obtidos devido à falta de dados na literatura sobre este tema. Tornam-se necessárias mais pesquisas envolvendo sinterização via HPHT de metal duro WC-10Co dopado com terras-raras. Assim, a presente Tese contribuirá no fornecimento de dados para análises científicas nos estudos futuros abordando esse assunto.
- A utilização de alta pressão e alta temperatura em metal duro WC-Co pode promover uma redução de custos. Isto porque com a utilização dessa nova metodologia reduz-se também algumas etapas do processamento deste tipo de material necessárias no processo convencional. Informações mais abrangentes exigem uma análise detalhada de custos.

5.2- Sugestões para trabalhos futuros

- Elaborar corpos-de-prova com outra geometria, por exemplo, de seção retangular utilizando as mesmas matérias-primas deste trabalho. Submetê-los a ensaio de flexão para avaliação da resistência mecânica o que permitirá comparação com os valores encontrados na literatura.
- Preparar ligas WC-10Co testando outros tipos de terra-rara, como por exemplo, praseodímio e gadolínio. Investigar o efeito dessas terras-raras nas propriedades físicas e mecânicas do material sob condições de alta pressão e alta temperatura.
- Fazer análise microestrutural e de fases, visando estudar mais detalhadamente a interação das terras-raras utilizadas com as fases cobalto e carbetos de tungstênio.
- Preparar ligas utilizando outro metal duro e outro tempo de sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arbilla, G., Corrêa, S.M. e Carvalho M.S. (1996)**, Ciência Hoje, v. 21, nº 122.
- Bao, G., Hutchinson, J. W, McMeeking, R. M. (1991)**, Particle Reinforcement of Ductile Matrices Against Plastic Flow and Creep, Acta Metall. Mater., V. 39, pp. 1871-1882.
- Bedoya, R.N. (1993)**, Influência do Processo de Fabricação sobre as Propriedades Físicas e Mecânicas das Ligas de Metal Duro WC-6%Co- Dissertação de Mestrado, UFRN, 167p.
- Bobrovnichii, G.S., (2001)**, Tendências do desenvolvimento das tecnologias de produção dos materiais superduros no Brasil, 56º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte - MG.
- British Standards Institution, (1881)**, Method for Determination of Tensile Splitting Strength. BSI, London, part 117.
- Brookes, A.J.K. (1998)**, Hard Metals and Hard Materials. Third edition, publisher by International Carbide Data, East Barnet Hertfordshire, United Kingdom.
- Bundy, F.P. (1976)**, Synthesis of Diamond and Superhard Materials – G.E. Company Research and Development Center – New York 12301- pp. 326-327.
- Bundy, F.P. (1977)**, Synthesis of Diamond and Superhard Materials. In. Ian L. Spain and Pac Paauwe, High Pressure Technology – Applications and Processes, Marcel Dekker, USA, V. 2, pp. 321-337.
- Chen, Z. and Li, Y. (1984)**, Effects of rare-earth metal yttrium on the properties of WC-Ni cemented carbide. *Cemented Carbide*, 1, pp. 25 – 27.
- Cheng, J. and Yu, Q. (1995)**, Wear resistance of rare-earth cemented carbide tools. *Mech Eng* 4, pp. 9 – 10.
- Chenguang, L. (1992)**, Composition Morphology and Distribution of RE Element Containing Phases in Cemented Carbide, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, V. 11, pp. 295 – 302.
- Chiaverini, V. (1992)**, Metalurgia do Pó – Técnicas e Produtos, ABM, 3ª Edição, São Paulo-SP, pp. 56 – 106.
- Clark, B. (1993)**, Cobalt in Hard Metal, Proc. 13. Plansee Sem., vol. 2, p.200.
- Costa, J.L. (2001)**, Tungstênio, DNPM/RN – Departamento Nacional de Produção Mineral/Rio Grande do Norte, pp. 116 – 117.

- Da Jornada, J.A.H. (1987)**, “Produção de Materiais Avançados por Altas Pressões”, *Matéria Condensada na Tecnologia, Boletim Informativo*, pp. 46-49.
- Da Silva, A.G.P., Schubert, W.D. and Lux, B. (2001)**, The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering, *Materials Research*, V. 4, N. 2, pp. 59-62.
- Da Silva, A.G.P. (1996)**, Study on Sintering and Grain Growth of WC-Based Hard Metals, Dissertation, Technischen Universität Wien, 238p.
- Da Silva, A.G.P. (2003)**, Determinação da Quantidade de Carbono em Ligas de Metal Duro, Comunicação Pessoal.
- De Carvalho, E.A. (2010)**, Determinação do Módulo de Elasticidade Compressivo Axial e Radial, Comunicação Pessoal.
- Dally, J.W., Riley, W.F. (1991)**, *Experimental Stress Analysis*. McGraw – Hill, 3rd Ed., United States, 639p.
- Deng, Q. (1993)**, Progress in the study on the strengthening mechanisms of rare-earth cemented carbide. *Rare Met* 17, pp. 448 – 454.
- Deng, X., Patterson, B. R., Chawla, K. K. (2001)**, Mechanical Properties of a Hybrid Cemented Carbide Composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, V.19, pp. 547-552.
- Eloff, P.C. (1991)**, “Production of Metal Carbides”, *Metals Handbook 9th Ed., Powder Metallurgy*, ASM, V. 7, pp. 156 – 159.
- Exner, H, E. (1979)**, Physical and Chemical nature of cemented carbides, *International Metals Reviews.*, V. 4, pp. 149-173.
- Fang, Z., Tool, S. and International, S. (1998)**, Wear Resistance of Powder Metallurgy Alloys, Cemented Tungsten Carbide, *Handbook of Powder Metal Technologies and Applications*, V. 7, pp. 967 – 969.
- Fang, Z., Griffo, A., White, B. (2001)**, Fracture Resistant Superhard Materials and Hardmetals Composite with functionally designed Microstructure. *Ibid*, V.19, pp. 453-459.
- Frocht, M.M.(1941)**, Photoelasticity. John Willey & Sons, Inc., New York, USA.
- Garcia, A. Spim, J.A. e Dos Santos, C.A. (2000)**, *Ensaio de Materiais*, LTC-Livros Técnicos e Científicos/ Editora S.A., pp. 47-117.
- Gerasimovich, A.V., Kulemza, V.V. and, Krikun V.N. (1982)**, Estudo dos Materiais das Gaxetas Deformadas do DAP, *J. Materiais Superduros*, N. 4, pp. 9-11.

- German, R.M (1984)**, Powder Metallurgy Science, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, 279p.
- German, R.M (1994)**, Powder Metallurgy Science, MPIF, 2nd Edition, New Jersey, USA, 472p.
- Golovchan, V. T., Guz, A. N., Kohanenko, Yu., Kushch, V. I. (1993)**, Mechanics of Composites (in 12 volumes). In: Statics of Materials, V. 1. Estática dos Materiais, V1, Mecânica dos Compósitos, V12, Ed. Naukova Dumka, Kiev, p. 456 (em russo).
- Gomes, C.M.F. (2004)**, Estudo da Influência da Adição de Terras-Raras na Sinterização e Propriedades Mecânicas de Carbetto Cementado. Dissertação de Mestrado, 84p.
- Gomes, U.U. (1988)**, “Tecnologia do Pó”, Lit. Técnica pelo Depto. De Física, UFRN, Natal, RN, 140p.
- Greenfield, M. S., North, B., and Pfouts, W. R. (1991)**, Selecting Pressure Sinter Hot Isostatic Pressing or Vacuum Sinter for Cemented Carbide Applications, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, V. 6, pp. 465 – 479.
- Greenfield, M. and Wolfe, G. (1998)**, Sintering of Cemented Carbides, Carbon Control, Powder Metal Technologies and Applications Handbook, Volume 7, pp.495.
- Hall, H.T. (1982)**, Synthetic diamond, In Encyclopedia of Chemical Processing and Design. John J. Mcketta and Willian A. Cunnighan Ed., 15, pp. 410 – 435.
- He, C. (1996)**, Study on the cutting behavior of rare-earth cemented carbides. *Cemented Carbide* 13, pp. 23 – 26.
- He, C., Wang, Y. and Ma, F. (1994)**, The researching of application of hard metal by adding Re element. *Cemented Carbide*, 11, pp. 129 – 133.
- Houck, D.L. (1991)**, “Spray Drying of Metal Powders Production”, Metals Handbook, 9th Ed., Powder Metallurgy., ASM, V. 7, pp. 73 – 78.
- Ji, X., Jiang-gao, Y. and Xing-hua, G. (1996)**, Application of rare-earth elements in cemented carbide inserts, drawing dies and mining tools. *Materials Science and Engineering A* 209, pp. 287 – 293.
- Kuczynsky, I. (1986)**, Towards the understanding at the process of sintering.//Sintering'85.Plenom Press. NY,London,1986, pp. 3-16;
- Lenel, F.V. (1980)**, “Powder Metallurgy: Principle and Application”, Ed. By MPIF, Princeton, NJ, USA, pp. 99 – 172.

- Leuth, R. C. (1985)**, Mouldles Hot Pressing of Cemented Carbides, *Refractory and Hardmetals Journal*, June, pp. 87 – 91.
- Li, B. (1996)**, Effects of adding method of rare-earth on the physical and mechanical properties and performances of cemented carbide. *Cemented Carbide* 13, pp. 15 – 18.
- Li, G., Yan, L. and Li, Z. (1986)**, Aplications of rare earth elements in cemented carbide. *Powder Metall Tech* 4, pp. 25 – 29.
- Li, G., Yan, L., Zhang, H. and Li, F. (1994)**, Research on rare-earth cemented carbide YG6R. *Powder Metall Tech* 12, pp. 206 – 209.
- Li, G., Yan, L. and Zhou, H. (1993)**, Distribution and existent morphology of rare-earths in cemented carbide. *Powder Metall Tech* 11, pp. 83 – 89. Abstract-Compendex.
- Liang, P., and Su, H. (1992)**, Effect of trace addition of Sm on the properties of YT15 cemented carbide. *Rare Met Cemented Carbide* 1, pp. 9 – 14.
- Liang, P., Su, H. and Jiang, N. (1989)**, Development of cemented carbides with rare-earth elements. *Cemented Carbide* 6, pp. 31 – 33.
- Liu, N., Hu, Z. and Cui, K. (1992)**, The microstructure, mechanical properties and development of cemented carbide with rare-earth elements. *Cemented Carbide* 10, pp. 50 – 53.
- Lochak, M.G. (1984)**, Resistência e longevidade de metais duros. Ed. Naukova Dumka. Kiev, p. 328 (em russo).
- Luo, Z. (1989)**, Microstructures of WC-TiC-Co cemented carbide with rare-earth element. *Cemented Carbide* 6, pp. 26 – 30.
- Luo, Z. (1991)**, Research on effect of rare earth elements on properties of cemented carbide. *Cemented Carbide* 8, pp. 12 – 19.
- Marcondes, F.C. (1990)**, A história do Metal Duro, CPA Consultoria de Projetos e Artes LTDA, p. 48.
- Marcos históricos – Sandvik Coromant (2005)**, www.coromant.sandvik.com/sandvik/5000.
- Mashl, S.J. and Smith, D.W. (1989)**, “Attritor Milling of WC + 6 % Co: Effects on Powder Characteristic and Compaction Behaviour”, *Refractory Metals & Hard Materials*, March, pp. 32 – 40.
- Massalski, T. B. (1986)**, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals.
- Mckenna, P.M. (1968)**, U.S. Patent 3, 379, 503.

- Meredith, B. and Milner, D.R. (1976)**, *Powder Metallurgy*, V. 1, pp. 38.
- Metals Handbook (1992)**, 10 th Edition, Volume 2, pp.952.
- Nelson, R.J. and Milner, D.R. (1971)**, *Powder Metallurgy*, V. 14, N. 27, p. 39.
- Nelson, R.J. and Milner, D.R. (1972)**, *Powder Metallurgy*, V. 15, N. 30, p. 336.
- North, B., Greenfield, M. S., McCoy, W.C., and Vankirk, J. S. (1992)**, Effect of Pressure Sinter and Post-Treatment on the Strength of Cemented Carbides, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, V. 8, pp. 111 – 123.
- Pan, Q. (1993)**, Effects of rare-earth oxide on the properties of WC-Co cemented carbide. *Rare Met Mater Eng* 22, pp. 35 – 38.
- Panteleev, V. G., Ramm, K.S. (1986)**, Perspectives of application of stereology for studying the structure-property relationship in ceramics 12, pp. 1941-1952.
- Podoroga, U. A., Kebko, U. P., Lochak, M. G., Alexandrova, L. I. (1990)**, As tensões térmicas em metal duro WC-Co depois da sinterização. J. Problemas de Resistência, NR, pp. 87-93.
- Ponte, C., Suquet, P. (1997)**, Nonlinear Composites, *Adv. Appl. Mach.*, 34, pp. 171 – 302.
- Pontileev V.G., Ramm K.C. (1986)**, Perspectivas da utilização da estereologia durante interligação "estrutura-propriedades" em cerâmica.// *Izv.AN USSR, Os materiais neorgânicos.*, 22, n.12, pp.1941 - 1952.
- Powder Metal Technologies and Applications Handbook (1998)**, Volume 7, p.936.
- Ramalho, A.M. (1998)**, A Influência da Construção e dos Materiais sobre o Estado de Tensão do Cintamento dos Dispositivos de Alta Pressão do Tipo Bigorna Usados na Produção dos Materiais Superduros, Dissertação de Mestrado, UENF, 138p.
- Rodrigues, M.F. (2006)**, Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC10%pCo, Dissertação de Mestrado, UENF, 124p.
- Rodrigues, M.F., Bobrovnichii, G.S., Quintanilha, R., Cândido, R., Silva, G. e Figueira, M. (2006)**, Sinterização da Liga WC/10Co por Altas Pressões, *Revista Matéria*, V. 11, N. 3, pp. 174 – 180.
- Rudiger, O. and Rottger, H. (1964)**, On the Problem of Evaporation of the Auxiliary Metal During Vacuum Sintering of Hard Metals, *International Symposium on Powder Metallurgy*, (Paris), June.

- Sangani, A. S., Lu, W. (1987)**, Elastic Coefficients of Composites Containing Spherical Inclusions in a Periodic Array, *J. Mech. Phys. Solids*, N. 35, pp. 1- 21.
- Santhanam, A.T., Tierney, P., and Hunt, J.L. of Kenametal Inc. (1998)**, pp. 932 – 940, “History of Powder Metallurgy”, *Handbook of Powder Metal Technologies and Applications*, - Section on cemented carbides adapted from an article in Volume 2 of *ASM Handbook*, 1990, pp. 951 – 977.
- Sayão, L.R.H. e Salgado, L. (1992)**, *Materiais para ferramenta de corte*, sinterconsult tecnologia s/c, São Paulo, 63p.
- Sergejev, F. and Antonov, M. (2006)**, Comparative Study on Indentation Fracture Toughness Measurements of Cemented Carbides, *Proce. Estonian Acad. Sci. Eng.*, V.12, N.4, pp. 388-398.
- Shah, S.P., Swartz, S.E., Ouyang, C. (1995)**, *Fracture Mechanics of Concrete: Applications of Fracture Mechanics to Concrete, Rock and Other Quasi-Brittle Materials*. John Wiley & Sons, Inc, United States, 552p.
- Shan, S. (1990)**, Review of the effect of rare-earth element on the cemented carbides. *Rare Met Cemented Carbide* 4, pp. 39 – 42.
- Skury, A.L.D. (2001)**, *Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental Para Sua Produção a Partir de Grafites Nacionais no Sistema Ni-Mn-C*, Dissertação de Doutorado, UENF, 229p.
- Smith, E.N. (1980)**, *Met. Powder Rep.*, V. 35, pp. 53 - 54.
- Spriggs, G.E. (1975)**, *Met. Powder Rep.*, V. 35, pp. 53 - 54, *Powder Metallurgy*, V. 18, N. 35, pp. 53-88.
- Souza, G.P. (2001)**, *Estudo do Efeito do Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada sobre a Densificação de Massas Cerâmicas Argilosas*, 143p.
- Stevenson, R.W. (1991)**, “Cemented Carbide”, *Powder Systems and Applications*, *Metals Handbook*, 9th Ed., *Powder Metallurgy.*, ASM, V. 7, pp. 773 – 783.
- Sun, L., He, C. and Lin, C. (1992)**, Effect of rare-earth elements on the grain size of YG8 cemented carbide. *Chin J Rare Earths* 10, pp. 83 – 86.
- Sun, L., He, C. and Lin, C. (1996)**, Effect of adding rare-earth elements on cemented carbide. *Chin J Rare Earths* 14, pp. 56 – 58.
- Timoshenko, S.P., Goodier, J.N. (1982)**, *Theory of Elasticity*, International Student Edition, Mc Graw. Hill, United States, 567p.
- Timoshenko, S. P., Gere J. E. (1994)**, *Mecânica dos Sólidos*, p. 250.

- Thümmler, F. and Oberacher, R. (1993)**, “Introduction to Powder Metallurgy”, Series Editors I. Jenkins and J. V. Wood – The Institute of Materials, British Library Cataloguing – Publication Data, Hard Metals (Cemented Carbides), pp. 280 – 289.
- Topié, I., Sockel, H.G., Willmann, P., Göken, M. (2006)**, The Influence of Microstructure on Magnetic Properties of WC/Co Hardmetals. General Materials Properties, Institute of Materials Science, Martensstrasse. 5, D-91058, Erlangen, German.
- Tullhoff, H. (1980)**, On the Grain Growth of WC in Cemented Carbides, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, V. 14, H.H. Hausner, et. al., Ed., Metal Powder Industries Federation, 1980, pp. 269 – 277.
- Veprek, S. (1999)**, The Search for Novel Superhard Materials, *Jornal Vacuum Science Technology, A* 17 (5), pp. 2401 – 2420.
- White, C., Metal Powder Industries Federation and APMI International (1998)**, “History of Powder Metallurgy”, Handbook of Powder Metal Technologies and Applications, V. 7, pp. 3 – 7.
- Willians, B. (1998)**, A História do Metal Duro, “Mundo Ferramental (revista ucraniana), N. 3, pp. 4 – 7.
- Xu, C., Ai, X. and Huang, C. (2001)**, Research and development of rare-earth cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 19, May, pp. 159 – 168.
- Yan, K., Meng, T. and Yu, J. (1995)**, The effect on mechanical properties and cutting performances of cemented inserted with rare-earth metal elements. *J. Southwest Jiaotong Univ* 30, pp. 46 – 51.
- Yang, J., Xiong, J. and Liu, J. (1993)**, Overview on the present research situation of cemented carbide with rare-earth. *Cemented Carbide* 10, pp. 46 – 49.
- Yang, J. and Xiong, J. (1994)**, The inhibition of rare-earth additive on the martensitic transformation of cobalt in cemented carbide. *Powder Metall Tech* 12, pp. 12 – 16.
- Yao, X., Huang, P. and Lu, H. (1987)**, Effects of rare-earth oxide on the martensitic transformation of cobalt and mechanical properties of cemented carbide. *Powder Metall Tech* 5, pp. 200 – 204.
- Yoneda, A. (1987)**, Study on the blowout mechanism of container in large pressure-generating systems by dimensional analysis, *High Temperatures-High Pressures*, V. 19, pp. 221 – 224.

Yuan, Y. and Wu, Y. (1994), Effect of rare-earth on the cobalt-based alloy and cemented carbide. *Cemented Carbide* 11, pp. 1 – 5.

Yuan, Y., Bai, Y. and Feng, H. (1995), Microstructure and properties of the cemented carbide with rare-earth element. *Powder Metall Tech* 13, pp. 88 – 91.

Zhang, L., Hu, S. and Sun, B. (1996), Discussion on the adding methods and forms of rare-earth elements in cemented carbide. *Cemented Carbide* 13, pp. 117 – 120.

Zhang, W. and Jiang, Y. (1992), New technology of adding rare-earth in YT15 cemented carbide. *Rare Met Cemented Carbide* 4, pp. 4 – 6.