

**SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA DA LIGA DE METAL DURO
WC-10%pCo.**

MÁRCIO FERREIRA RODRIGUES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO - 2006**

SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA DA LIGA DE METAL DURO WC-10%pCo.

MÁRCIO FERREIRA RODRIGUES

"Dissertação de mestrado submetida ao
Centro de Ciência e Tecnologia, da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de
mestre."

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO – 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

40/2006

Rodrigues, Márcio Ferreira

Sinterização termobárica da liga de metal duro WC-10%pCo /
Márcio Ferreira Rodrigues. – Campos dos Goytacazes, 2006.
ix, 124 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos
Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de
Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2006.

Orientador: Marcelo Filgueira.

Área de concentração: Materiais super duros.

Bibliografia: f. 100-106.

1. Sinterização 2. Altas pressões 3. Metal duro 4. Fase Co₃W 1.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais
Avançados II. Título

SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA DA LIGA DE METAL DURO WC-10%pCo.

MÁRCIO FERREIRA RODRIGUES

"Dissertação de mestrado submetida ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre."

Aprovado em 17 de outubro de 2006

Comissão Examinadora:

Prof. Claudinei dos Santos (DSc.) – USP/Lorena - SP

Prof. Roberto da Trindade Faria Junior (DSc.) - LCFIS/CCT/UENF

Prof. Raul Ernesto Lopez Palácio (DSc.) - LAMAV/CCT/UENF

Prof. Marcello Filgueira (DSc.) – LAMAV/CCT/UENF - ORIENTADOR

DEDICATÓRIA

A minha esposa Elizabete
e aos meus pais Ademir e Maria José.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pois sem Ele nada é possível;
- ✓ Ao meu grande amor Elizabete, pelos momentos de compreensão e apoio sem restrições, pelo auxílio na solução de problemas quando eu estava ausente e, é claro, pelo amor verdadeiro;
- ✓ Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicional, que sempre me incentivaram a continuar estudando mesmo frente a tantas dificuldades;
- ✓ Ao Prof. Marcello Filgueira, pela orientação dedicada e objetiva, pela confiança e entendimento, pela grande ajuda em momentos de pouca disponibilidade de tempo, pelo trabalho sério e dinâmico, além do incentivo e amizade;
- ✓ Ao Professor Guerold S. Bobrovnitchii, pelo apoio em assuntos técnicos, pelos conselhos, pelas advertências, pelo seu profissionalismo, além da inigualável lição de vida;
- ✓ Ao técnico de nível superior Alan Ramalho, pela sinterização das amostras, além do apoio em outros assuntos pertinentes, além da amizade;
- ✓ Ao bolsista Renan, pelo auxílio na preparação e sinterização das amostras;
- ✓ Ao técnico de metalografia Ronaldo Quintanilha, pelo auxílio na preparação de amostras, pela realização de ensaios de dureza, pela amizade e a sempre pré-disposição em ajudar em qualquer situação;
- ✓ Ao pessoal da USP – Lorena: Dr. Claudinei dos Santos e Dr. Paulo Suzuki pelas análises via método de Rietveld, e, ao Dr. Gilbert Silva pelas difrações de raios-X e EDS.
- ✓ Ao Professor Ângelus Giuseppe, pela aquisição de micrografias, além de apoio na parte teórica de sinterização;
- ✓ Ao Professor José Nilson, pelo entendimento das dificuldades na realização deste mestrado;
- ✓ Aos meus parentes de modo geral, por sempre se preocuparem e, em especial aos meus tios Alfredo, Ivanês e Genézia, meus primos José Carlos, Jailton, Fabiana, Filipe, Raquel e Fernanda pelo incentivo; além de outros amigos da família que sempre torceram pelo meu crescimento;
- ✓ Ao amigo Apóstolos, pela caminhada na realização das disciplinas do mestrado, e pela grande amizade;

- ✓ Ao amigo Lucas pelo companheirismo, além de ajuda em momentos de falta de tempo;
- ✓ Aos Professores Lioudmila e Anatoly pelo apoio, pela competência e profissionalismo e pelo auxílio na técnica metalográfica;
- ✓ Aos colegas Luciano, Elaine e Rodolfo pós-graduação, pela amizade e pelos favores do dia-a-dia;
- ✓ Ao aluno de iniciação científica Rodolfo, pelo auxílio na preparação de amostras, pela realização dos ensaios de densificação e auxílio na aquisição de micrografias;
- ✓ A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa em minha vida.

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.1 Objetivos	2
1.1 Justificativas	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Materiais de alta dureza	4
2.2 Carbetos Cementados	5
2.2.1 O Metal Duro	7
2.2.2 Histórico	8
2.2.3 Propriedades	12
2.2.4 Processamento	14
2.2.4.1 Metalurgia do pó convencional	14
2.2.4.2 Sinterização em vácuo com baixa pressão de gás	17
2.2.4.3 Sinter-HIP	17
2.2.4.4 Sinterização com pressão de gás	19
2.2.4.5 Comparação entre sinter HIP e Sinterização com pressão	19
2.2.4.6 Aplicações	22
2.3 Tecnologia das Altas Pressões	26
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Rota experimental	33
3.2 Preparação da célula reativa	33
3.2.1 Materiais para a confecção dos corpos sinterizados	34
3.2.2 Preparação da mistura	36
3.2.2.1 Determinação da massa por amostra	36
3.2.2.2 Moagem/homogeneização dos pós	37
3.2.3 Preparação do cilindro de grafite	37
3.3 Sinterização via HPHT	38
3.3.1 Condições de sinterização	39

3.4 Sinterização convencional	41
3.5 Preparação metalográfica	41
3.6 Caracterização das amostras sinterizadas	42
3.6.1 Densificação	42
3.6.2 Dureza	42
3.6.3 Tenacidade à fratura (k_{1c})	44
3.6.4 Difração de raios-X	46
3.6.5 Método de Rietveld	46
3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
3.6.7 Análise via EDS	47
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Mistura/Moagem e Homogeneização	48
4.2 Densificação	50
4.3 Dureza	52
4.4 Tenacidade à fratura	58
4.5 Caracterização estrutural	60
4.6 Caracterização microestrutural	75
4.7 Sobre a formação das fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C (fase η)	88
4.8 Considerações finais	93
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	97
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXO I	107
ANEXO II	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre as durezas de diversos materiais [Ramalho, 2003].	4
Figura 2. Fotomicrografia de um carbetto cementado WC-Co. Ampliação de 100× [Callister, 2002].	6
Figura 3. Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados.	6
Figura 4. Dureza e tenacidade de carbetos Cementados produzidos com pós de WC de granulometria sub-microm e ultra-finos.	13
Figura 5. Dureza e tenacidade para típicas classes de carbetos.	13
Figura 6. Influência do conteúdo de Co em carbetos sinterizados sobre a tenacidade à fratura (K_{1c}).	14
Figura 7. Curva típica de sinterização [Allibert, C.H, 2001].	15
Figura 8. Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido [Da Silva et al, 2001].	17
Figura 9. Fotografia de um forno HIP [Tweed, J., 2003].	18
Figura 10. Efeito do nível de Co no aumento da resistência por meio de HIP [North, B. et al, 1991].	20
Figura 11. Efeito do tamanho de grão no aumento da resistência por meio de HIP [North, B. et al, 1991].	20
Figura 12. Porcentagem de aumento de TRS com HIP ou sinterização com pressão [North, B. et al, 1991].	21
Figura 13. Escareadores para a coluna de perfuração.	24
Figura 14. Pastilhas de corte (Inserts).	24
Figura 15. Brocas de PDC.	24
Figura 16. Ferramentas de Prensagem de Pós [Durit].	24
Figura 17. Ferramentas de corte para indústria de parafusos, rebites, rolamentos e molas [Uniwidia].	25
Figura 18 Diversas ferramentas de conformação, corte, puncionamento, entre outras [Durit].	26
Figura 19. Fieiras e Mandris para trefilação de barras e tubos de metais ferrosos e não ferrosos. [Uniwidia]	26
Figura 20. Esquema de instalação usada na geração de altas pressões.	27
Figura 21. Prensa hidráulica especial de 2500 t.	28

Figura 22. Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e do tipo Multipistões (b) [Novikov, et al, 1991].	29
Figura 23. Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade [Novikov, et al, 1991].	29
Figura 24. DAP tipo bigorna com concavidade.	31
Figura 25. Cápsula montada com anel de PVC.	31
Figura 26. Esquema mostrando a deformação da célula reativa no DAP.	32
Figura 27. Fluxograma da rota utilizada.	33
Figura 28. Distribuição de tamanho de partícula do pó de WC.	35
Figura 29. Distribuição de tamanho de partícula do pó de Co.	35
Figura 30. Vista superior do cilindro de grafite	38
Figura 31. Corte do cilindro e da tampa de grafite	38
Figura 32. Prensa de 20 ton.	39
Figura 33. Sistema montado	39
Figura 34. Esquema de célula reativa montada	39
Figura 35. Corte da amostra embutida com resina em um tubo metálico.	41
Figura 36. Esquema representativo de aplicação do método Vickers.	44
Figura 37. Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante aplicação da carga [adaptado de Torres, Y. et al, 2001].	45
Figura 38. Amostra sinterizada – mistura 10 minutos.	48
Figura 39. Amostra sinterizada – mistura 20 minutos.	48
Figura 40. Amostra sinterizada – mistura 30 minutos.	49
Figura 41. Amostra sinterizada – mistura 40 minutos.	49
Figura 42. Amostra sinterizada – mistura 50 minutos.	49
Figura 43. Amostra sinterizada – mistura 60 minutos.	49
Figura 44. Indentação na amostra 1 em 125X de aumento.	53
Figura 45. Indentação na amostra 1 em 200X de aumento.	53
Figura 46. Indentação na amostra 15 em 125X de aumento.	53
Figura 47. Indentação na amostra 15 em 200X de aumento.	53
Figura 48. Indentação na amostra 0 em 125X de aumento.	54
Figura 49. Indentação na amostra 0 em 200X de aumento.	54

Figura 50. Dureza das amostras n° 0 -1- 2- 3 .	57
Figura 51. Dureza das amostras n° 0 -4- 5- 6 .	57
Figura 52. Dureza das amostras n° 0 -7- 8- 9 .	57
Figura 53. Dureza das amostras n° 0 -10- 11.	57
Figura 54. Dureza das amostras n° 0 -13- 14-15.	58
Figura 55. Dureza das amostras n° 0 -16- 17-18.	58
Figura 56. Resultados de tenacidade à fratura em cada condição de sinterização conforme legenda considerando o desvio padrão.	59
Figura 57. Difratoograma das amostras sinterizadas.	61
Figura 58. Difratoograma da amostra convencional	62
Figura 59. Difratoograma da amostra 1	63
Figura 60. Difratoograma da amostra 2	63
Figura 61. Difratoograma da amostra 3	64
Figura 62. Difratoograma da amostra 4	64
Figura 63. Difratoograma da amostra 5	65
Figura 64. Difratoograma da amostra 6	65
Figura 65. Difratoograma da amostra 7	66
Figura 66. Difratoograma da amostra 8	66
Figura 67. Difratoograma da amostra 9	67
Figura 68. Difratoograma da amostra 10	67
Figura 69. Difratoograma da amostra 11	68
Figura 70. Difratoograma da amostra 12	68
Figura 71. Difratoograma da amostra 14	69
Figura 72. Difratoograma da amostra 16	69
Figura 73. Difratoograma da amostra 17	70
Figura 74. Difratoograma da amostra 18	70
Figura 75. Micrografia do material obtido por sinterização convencional.	73
Figura 76. Microestrutura da amostra 2.	74
Figura 77. Micrografia da amostra 0 (sinterização convencional).	76
Figura 78. Micrografia da amostra 2 com aumento de 1000x.	77
Figura 79. Micrografia da amostra 2 com aumento de 5000x.	79
Figura 80. Micrografia da amostra 2 com aumento de 5000x.	80

Figura 81. Micrografia da amostra 1 com aumento de 2000x.	80
Figura 82. Micrografia da amostra 3 com aumento de 2000x.	81
Figura 83. Micrografia da amostra 4 com aumento de 2000x.	81
Figura 84. Micrografia da amostra 5 com aumento de 1000x.	82
Figura 85. Micrografia da amostra 6 com aumento de 3000x.	82
Figura 86. Micrografia da amostra 7 com aumento de 1000x.	83
Figura 87. Micrografia da amostra 8 com aumento de 3000x.	83
Figura 88. Micrografia da amostra 9 com aumento de 2000x.	84
Figura 89. Micrografia da amostra 10 com aumento de 2000x.	84
Figura 90. Micrografia da amostra 11 com aumento de 3000x.	85
Figura 91. Micrografia da amostra 12 com aumento de 3000x.	85
Figura 92. Micrografia da amostra 14 com aumento de 2000x.	86
Figura 93. Micrografia da amostra 16 com aumento de 3000x.	86
Figura 94. Micrografia da amostra 17 com aumento de 2000x.	87
Figura 95. Micrografia da amostra 18 com aumento de 2000x.	87
Figura 96. Microestrutura de metal com baixo teor de carbono prensada à quente a 1270°C [Petersson et al, 2004].	89
Figura 97. Seção isotérmica do diagrama ternário Co-W-C a 1350°C [Petersson, 2004].	91
Figura 98. Seção vertical de WC-10%pCo para uma razão atômica W/Co = 2,71 [Allibert, 2001].	92
Figura 99. Difrátogramas de carbetos cementados ultrafinos WC-6,29Co preparados via SPS e via SPS com HIP [Shi et al, 2005].	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro.	9
Tabela 2. Propriedades requeridas de acordo com a aplicação.	23
Tabela 3. Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente.	30
Tabela 4. Composição Química do de WC.	34
Tabela 5. Composição química do pó de Co.	34
Tabela 6. Condições de Sinterização reunidas por grupos e nº de amostras.	40
Tabela 7. Resultados de densificação das amostras sinterizadas.	51
Tabela 8. Dureza Vickers em cada condição de sinterização.	55
Tabela 9. Quantidades de WC e das fases Co_3W e W_2C , presentes nas amostras.	71
Tabela 10. Composição nominal, densidade, tenacidade à fratura (K_{1c}) e dureza Vickers (HV) de vários carbeto sinterizados.	96

RESUMO

O Metal Duro (carbeto de tungstênio (WC) + cobalto (Co)) é um material de alta dureza, elevada resistência à compressão e ao desgaste, além de manter uma boa tenacidade e estabilidade térmica. Este é amplamente utilizado como ferramentas de corte para usinagem, sobretudo nas operações que requerem alta remoção de material, e altas rotações, como brocas, bits, inserts, e para suportes em outros casos; na produção de materiais superduros (bigornas dos dispositivos de alta pressão); na indústria de petróleo e mineração; etc.

O Metal Duro é processado através de uma rota convencional de metalurgia do pó: mistura dos pós de WC e Co, compactação e sinterização em fase líquida por tempos de cerca de 60 minutos. Contudo, um novo método para a obtenção de metal duro está sendo desenvolvido neste trabalho. Amostras de uma mistura de WC-10%pCo foram sinterizadas em Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT). Pressão de 3 – 4 - 5 GPa, temperaturas de 1200-1300-1400°C e tempos de sinterização de 1 e 2 minutos foram utilizados no processamento desse material.

A caracterização foi realizada por meio da evolução microestrutural dos sinterizados, medidas de densificação, dureza, tenacidade à fratura e difração de Raios-X com auxílio de EDS e método de Rietveld.

Foi observada a presença da fase Co_3W em todas as amostras e, em menor escala a fase W_2C . Isto contribuiu para redução das propriedades mecânicas. As fases $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, Co_2C , Co_3C e inclusão de grafite não foram encontradas.

Para mesmas condições de pressão e tempo, tem-se acréscimo nos valores das propriedades medidas com o aumento da temperatura. Os melhores resultados podem ser expressos por aproximadamente 94% densificação, dureza de HV10 = 10,6 GPa e $K_{1C}=12,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ de tenacidade à fratura, compatível com os valores da literatura para WC-10%pCo.

Palavras-chave: Sinterização, Altas Pressões, Metal Duro e Fase Co_3W .

ABSTRACT

The Hardmetal (WC-Co) is a material of high hardness, raised compressive strength and to the consuming, besides keeping a good tenacity and thermal stability. It is widely used in the cut tools area, manly in skills operations that require high removal of material, and high rotations, as drills, bits, inserts, and for supports in other cases; in the production of superhard materials (two-horned anvils of the devices high-pressure); in the oil and mining industry, etc.

The Hardmetal is processed through a conventional route of powder metallurgy: mixture of WC and Co powders, compacting and sintering in liquid phase for times of about 60 minutes. However, a new method to obtain hardmetal has been developed in this work. Samples of one mixture of WC-10%wCo were sintered in High Pressures and High Temperatures (HPHT). Pressure of 3 - 4 - 5 GPa, temperatures of 1200-1300-1400°C and 1 - 2 minutes of sintering times had been used in the processing of this material.

The characterization was carried through of the samples microstructural evolution, measurements of density, hardness, fracture toughness and Ray-X diffraction with EDS aid and method of Rietveld.

The presence of the Co_3W phase was observed in all the samples and, in less the W_2C phase was also noted. These phases contributed for reduction of the mechanical properties. The $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, Co_2C , Co_3C phases and graphite inclusion had not been found.

For the same pressure and time conditions, addition in the measured properties values was observed with the temperature increase. The best results were 94% of densification, hardness of $\text{HV}_{10} = 10,6 \text{ GPa}$ and fracture toughness of $K_{1C} = 12,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ approximately, compatible with the values of literature for WC-10%wCo.

Keywords: Sintering, High Pressure, Hardmetal and Co_3W Phase.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Aspectos Gerais

No atual estágio do desenvolvimento industrial existe uma forte tendência para o progresso técnico, cujo objetivo maior é o aperfeiçoamento tecnológico da indústria. Entretanto, a produção em série e/ou em larga escala de produtos industrializados necessita de materiais de alta qualidade, o que está intimamente ligado ao nível tecnológico atingido pela indústria.

A tendência do desenvolvimento industrial está relacionada com a utilização de materiais com propriedades distintas e elevadas, para fabricação dos produtos industriais, com aumento de produtividade, diminuição dos gastos da energia, bem como para o aumento da qualidade superficial. Isto leva à contínua busca do aumento da resistência mecânica, da resistência ao desgaste e da dureza destes materiais. Este é o fator que determina o crescimento contínuo das aplicações das ferramentas à base de materiais de alta dureza, e que permitem satisfazer as exigências das ferramentas utilizadas para a construção de máquinas e instrumentos de diversas áreas da indústria [Bobrovnitchii, 1998].

Os carbeto sinterizados se enquadram dentro da lista desses materiais, motivo pelo qual são amplamente utilizados em operações de corte, perfuração, e usinagem de modo geral. O metal duro (WC-Co) - onde WC é carbeto de tungstênio e Co é cobalto - já é largamente utilizado nessas áreas [Gomes, 1995]. O domínio da tecnologia de obtenção de ferramentas de corte à base desse material, por um método competitivo técnico-economicamente ao método convencional de processamento, seria um avanço para indústria nacional.

Este material é mundialmente fabricado por técnicas de metalurgia do pó, amplamente dominadas, e, por isso, bastante confiáveis e consagradas. Contudo, propõe-se aqui, o uso de uma tecnologia de processamento alternativa, que se baseia no emprego de altas pressões (acima de 2 GPa) e altas temperaturas, objetivando a efetivação da sinterização e obtenção de corpos densos. Esta tecnologia alternativa leva a uma grande redução do tempo de processamento,

além de outras vantagens como a não utilização de lubrificantes e aglomerantes no processo de mistura.

A técnica utilizada nesta rota alternativa é industrialmente aplicada à síntese e sinterização de diamantes, e é conhecida como rota das altas pressões e altas temperaturas (HPHT – High Pressure High Temperature).

1.2 Objetivos

Segundo a literatura [German, 1992], este material – Metal Duro (WC-Co) – já é processado desde os anos 40, com eficiência e em grande escala, por uma rota convencional de metalurgia do pó. Entretanto, estudo exploratório recente, realizado por Rodrigues et al (2005), provou ser possível processar este material pela rota alternativa HPHT. Neste contexto, uma experimentação de parâmetros de sinterização e caracterização mais ampla e efetiva devem ser otimizados.

O presente trabalho busca:

- a otimização do processamento de um carbetado denso de alta dureza (metal duro – WC-10%pCo) via HPHT;
- caracterização do material produzido através de medidas de densificação, propriedades mecânicas e análise estrutural/microestrutural;
- estudar a influência de altas pressões na sinterização do metal duro;
- avaliar a influência das temperaturas de sinterização e sua competição com as altas pressões;

1.3 Justificativas

O metal duro é utilizado em inúmeras áreas: como ferramentas de corte para usinagem, para indústria de mineração, construção civil, brocas, suportes, podendo ter aplicação direta em componentes dos equipamentos de perfuração de petróleo e gás; pois é um excelente material para trabalhos em cargas

dinâmicas a quente, devido à sua elevada tenacidade à fratura. É um material largamente utilizado na indústria automobilística, e na usinagem geral de metais, sobretudo nas operações que requerem alta remoção de material e altas rotações.

Contudo as ferramentas de corte à base de metal duro ainda são em grande parte importadas, o que acarreta em atraso tecnológico para o país. Portanto, a nacionalização da produção dessas ferramentas, através de uma tecnologia alternativa que possa ser mais viável técnico-economicamente, possibilitando competir com produtos já existentes, seria um avanço para a indústria nacional. Porém, este trabalho, como já mencionado, não visa desenvolver completamente uma tecnologia nacional, e sim fornecer embasamento técnico para que isto possa ser feito.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais de Alta Dureza

São materiais que possuem uma dureza na faixa de 1024 a 4096 Kgf/mm² na escala Knoop (HK), ou aproximadamente 10 a 40 GPa na escala Vickers (HV). Os carbetos (WC, SiC, BC e TiC), a alumina (Al₂O₃) e o nitreto de titânio (TiN) se encontram nessa faixa (figura 1). Já as ligas de metal duro (WC-Co), têm sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa (de 10 a 20 GPa). Acima de 40 GPa estão os materiais ditos superduros como o diamante e o nitreto cúbico de boro [Veprek, 1999].

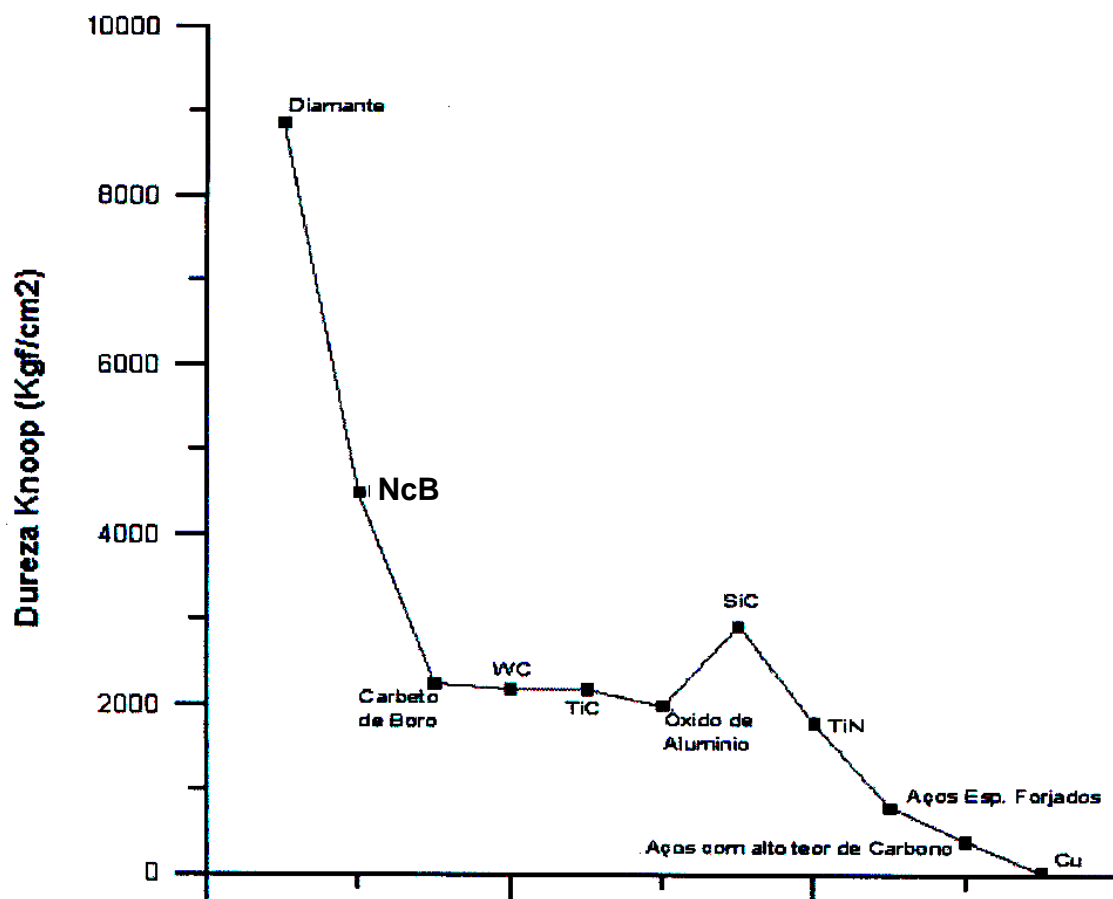


Figura 1. Comparação entre as durezas de diversos materiais [Ramalho, 2003].

O número de coordenação atômica, o tipo de ligação e a distância interatômica, contribuem para a rigidez da estrutura desses materiais, elevando assim sua dureza. Estes materiais se caracterizam pela alta dureza, alta resistência à compressão, boa condutibilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo coeficiente de atrito.

A grande maioria desses materiais de alta dureza é aplicada em abrasivos para corte, polimento, desgaste, usinagem, etc, e em microeletrônica, instrumentos cirúrgicos, semicondutores, entre outros [Gomes, 1995].

2.2 Carbetos Cementados

Carbetos Cementados são compostos de carbeto do metal de transição (principalmente o tungstênio) com um metal ligante (geralmente cobalto), possuindo uma microestrutura característica que pode ser observada na figura 2. Na referida figura podemos observar claramente os grãos de WC (parte escura), em sua maior parte poligonais, e uma região clara (Co) que percola (ou cimenta) as partículas de WC. Daí o nome carбето cementsado ou cimentado [Callister, 2002].

O processamento de peças de carбето cementsado é feito por uma rota de metalurgia do pó, em que, resumidamente, há uma mistura dos pós via úmida ou seca, compactação (pré-forma), pré-sinterização (retirada de lubrificantes/aglomerantes) e sinterização. A sinterização é realizada geralmente em vácuo ou em um ambiente de pressão baixa de gás, mas recentemente tem aumentado o uso do HIP (Hot Isostatic Pressing), ou um único ciclo de sinterização sob pressão. Com essas técnicas, aplicando pressão em altas temperaturas, estes processos ajudam na remoção ou redução dos poros presentes [North, B. et al, 1991].

A grande maioria dos carbeto cementsados pode ser descrita por um diagrama ternário mostrado na figura 3. A maioria das classes comerciais tem o WC como o ingrediente principal. Uma proporção elevada é essencialmente

composta por uma mistura binária de WC com um metal ligante, geralmente Co, designada “straight grades” (ligas comuns de WC/Co). Entretanto, muitas classes, contêm uma quantidade substancial (mais do que aproximadamente 3% no peso) de TiC, TaC, e em menor parte de outros carbetos. Estes compostos dissolvem níveis significativos do WC em uma solução contínua cúbica de faces centrada (CFC) designada por “high cubic grades”, que atuam na melhoria das propriedades mecânicas e agem como inibidores do crescimento de grão.

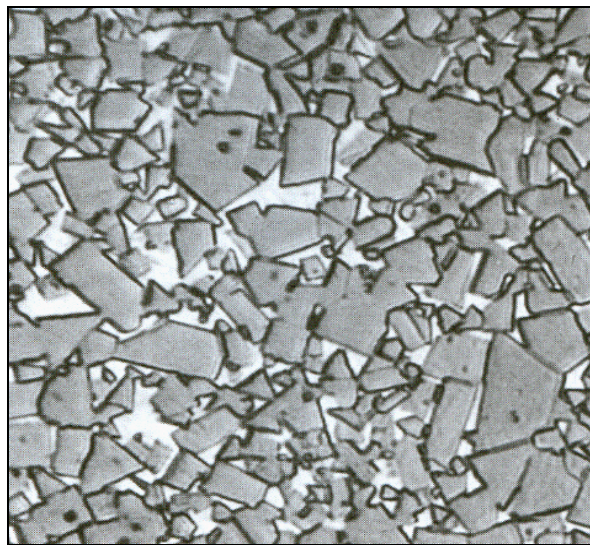


Figura 2. Fotomicrografia de um carbeta cementado WC-Co. Ampliação de 100× [Callister, 2002].

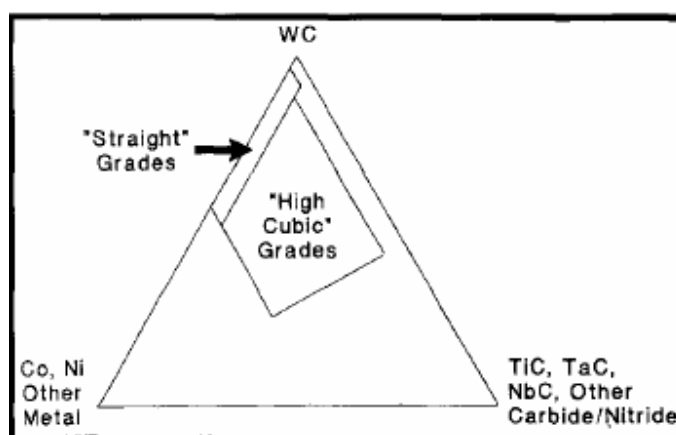


Figura 3. Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados [North, B. et al, 1991].

De forma sintética, o processamento convencional de peças de carbetos cementados segue a metodologia descrita a seguir: os parâmetros de moagem são cuidadosamente controlados, junto com o tamanho de partícula e as proporções dos ingredientes, a fim de produzir a classe desejada de carbetos. Após ter removido fluido de moagem e granulado o material (geralmente feito em uma única etapa de secagem por pulverização), um processo de consolidação - geralmente prensagem uniaxial ou isostática - é realizado para dar forma a um determinado componente. O lubrificante e/ou aglomerante pré-adicionado na etapa de prensagem pode ser removido antes de sinterização – numa etapa de pré-sinterização (ocorre normalmente em torno de 1400°C) – ou num único ciclo de sinterização. Além disso, fenômenos como a saída de gases, ou a remoção das impurezas (como oxigênio) pela reação com carbono do material, ou com atmosferas de sinterização, ocorrem antes da densificação total.

Tem-se também etapas de acabamento como retificação, afiação, dependendo do produto. No caso de pastilhas destinadas para corte, suas bordas cortantes são afiadas e chanfradas.

A maioria das pastilhas do corte é revestida com os compostos duros tais como TiC, TiN, e Al₂O₃. Isto é feito geralmente por Deposição Química de Vapores (CVD - Chemical Vapour Deposition) em torno 1000 °C, mas há um uso crescente da Deposição Física de vapores (PVD - Physical Vapour Deposition) em temperaturas de aproximadamente metade (500 °C) daquela usada no CVD [North, B. et al, 1991].

2.2.1 O Metal Duro

O mais importante dos carbetos cementados, como mencionado anteriormente, é aquele composto por WC (carbeto de tungstênio) e Co (cobalto), cujo nome popular é “metal duro”. Este nome é devido à sua alta dureza e sua aparência metálica. Porém, o metal duro é um típico exemplo de um material compósito, neste caso, um compósito cerâmico-metal. Sua constituição baseia-se

numa fase dura (reforço), o carbeto de tungstênio (WC) e uma fase ligante tenaz, o cobalto (Co) [Espinoza et al, 2001]. O cobalto é o metal mais freqüentemente usado como fase ligante, mas níquel pode também ser usado. Em alguns casos, as quantidades pequenas de outros carbetos refratários são adicionadas para inibir o crescimento de grão do WC durante sinterização e modificar algumas propriedades [Da Silva et al, 2001]. Este material exibe alta dureza, resistência à compressão, resistência ao desgaste, além de manter uma boa tenacidade e estabilidade térmica. Como em todos os compósitos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes (WC e Co), podendo estas serem variadas para se obter as características requeridas.

2.2.2 Histórico

Este material foi originalmente processado na década de 20 na Alemanha, com o propósito de servir como matriz para processamento de filamento de lâmpadas incandescentes, porém seu potencial como ferramenta de corte foi logo reconhecido.

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

Durante os anos 30 foram desenvolvidos novos compostos na tentativa de mudar a fase dura (WC) e/ou o ligante (Co), como pode ser visto na tabela 1. Surpreendentemente, a composição original manteve-se até os dias atuais.

O Metal Duro sinterizado deu uma grande contribuição ao esforço alemão na guerra, quando, por causa de carência de tungstênio na Alemanha e na Europa ocupada, o metal refratário teve que ser usado com eficiência máxima. Com isso, a indústria alemã do pós-guerra teve uma substancial vantagem sobre a fabricação industrial em relação aos USA, Grã-Bretanha ou qualquer outro lugar. Este material passou, então, a substituir aços de alta liga, devido a suas excelentes propriedades de corte [Brookes, K. J. A., 1995].

Tabela 1. Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro [Brookes, K. J. A., 1995].

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

Obs.: Todas as datas são aproximadas.

Simultaneamente, as forças armadas alemãs descobriram o potencial desses carbeto sinterizados como componentes de armamentos e exigiram a maioria do tungstênio disponível para esta finalidade. Posteriormente, grande parte deste material foi reaproveitado para fabricação de pontas de ferramentas.

Na década de 40, quase a metade do carbeto sinterizado era utilizado como ferramentas para a mineração. A maior parte das ferramentas de corte era soldada ou parcialmente fixada em suportes. Nessa época, o metal duro foi taxado como um material caro, porém ninguém sugeriria descartá-lo devido ao desgaste. Entretanto os custos de mão-de-obra aumentaram, e, tornou-se mais barato substituir uma ferramenta com uma pastilha de metal duro soldada, por uma em que a pastilha seria fixada com precisão ao seu suporte. Não somente o custo da re-moagem, mas também o custo do tempo perdido era um fator importante. A vida útil desse tipo de ferramenta poderia ser estendida adicionando mais bordas ou cantos de corte à pastilha. Por exemplo, poderiam ter até seis cantos em uma pastilha em formato triangular ou oito em uma quadrangular. As fixações intercambiáveis eram formas simples, planas em ambos os lados e com provisão para fixação, acrescentadas de saídas de cavacos.

Desenvolveu-se logo a indústria do condicionamento, com as companhias que compravam pastilhas desgastadas por preço da sucata, remoendo em tamanhos menores e vendendo por preços baixos, além de garantir um desempenho como novo. Isto foi um sucesso no fim dos anos 60. Porém essa indústria decaiu principalmente com advento do revestimento por meio de deposição química de vapores (CVD). O CVD de nitreto titânio foi inventado no fim dos anos 60, no Laboratoire Suisse de Recherches Horlogique, como um revestimento resistente ao desgaste para as caixas de aço de relógios de pulso. As melhorias em velocidades de corte e vida útil eram fantásticas, abrindo o leque de aplicações em outras áreas. A atrativa cor dourada do nitreto de titânio foi logo seguida. Metal Duro revestido representa mais de 80% de todas as vendas pastilhas de corte, que por sua vez, perfazem mais de 50% da produção mundial de metal duro. Com o advento dos programas CAD, as pastilhas tornaram-se mais

complexas, com uma variedade de sistemas de fixação garantindo maior precisão [Brookes, K. J. A., 1995].

Nas indústrias da mineração e de petróleo, o metal duro já havia substituído o aço como material de perfuração de rochas, quando houve uma nova revolução. Foi mostrado que através de repetidas batidas quebram-se as rochas e, isso tem um melhor desempenho em relação à ação cortante. Assim, os cross-bits (insertos de corte) de projeto anteriores foram substituídos em sua maior parte por button-bits (insertos de impacto) sem ação cortante, projetados expressamente para despedaçar as rochas somente pelo impacto e cisalhamento. Há outras aplicações agora convencionais para o metal duro, que em 1946 eram desconhecidas. Assim, uma parte grande da população, utiliza canetas esferográficas cujas pontas são de metal duro; Iguualmente, como as brocas para trabalhos de marcenaria ou alvenaria.

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

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

adquire os pós de grandes fornecedores mundiais como H.C.Starck ou Osram Sylvania. Isto leva às vantagens como: menores preços devido à produção em escala, um controle de qualidade mais preciso, diminuição de investimentos em tecnologia de fabricação de pós e, desvantagens como produção de produtos finais com características distintas. Porém ainda restam empresas que produzem seus próprios pós, que inclui alguns especialistas em ferramentas de mineração que podem operar plantas contínuas e econômicas para pós grosseiros de carbeto de tungstênio; alguns, como a Corea Tungsten, cujos produtos principais são metais duros intermediários; e gigantes como a Kennametal.

Entre as melhorias está o uso mais freqüente de microgrãos de carbetos, que combinam tenacidade com excelente dureza e resistência ao desgaste, que são particularmente apropriados para ferramentas que operam continuamente. Recentemente, também tem-se, o desenvolvimento de pós de tamanho de partículas nanométricas. Também se podem citar os aditivos para refino de grão como o carbeto de tântalo e a aplicação de cobertura de carbonitreto por meio de CVD e/ou do PVD em pastilhas destinadas à corte. Igualmente, a qualidade comercial do Co melhorou indiscutivelmente. Hoje em dia é um material padronizado. Cinquenta anos atrás, a única maneira de se obter o pó de cobalto de qualidade elevada, era através do processamento do oxalato [Brookes, K. J. A., 1995].

2.2.3 Propriedades

O metal duro exhibe uma excelente resistência ao desgaste, pois reúne em um só material, elevada dureza e elevados níveis de tenacidade à fratura [Hanyaloglu, C. et al, 2001]. As propriedades desse material dependem da composição de seus constituintes, da quantidade relativa destes e de outras características não menos importantes, como tamanho de partícula e tipo de rota de processamento, por exemplo.

A figura 4, através de um diagrama simplificado, mostra que reduzido tamanho de partícula pode ser desejável em casos que requerem alta dureza combinada com excelente tenacidade à fratura (k_{1c}). A figura 5 mostra que apesar de aumentar-se a porcentagem de cobalto, o que tenderia a reduzir a dureza, a mesma continua aumentando devido à diminuição do tamanho de partícula. Já na figura 6, vê-se a variação da tenacidade à fratura em função da porcentagem de cobalto, para dois tamanhos de partículas distintos [Mörtl, K. et al, 2002].

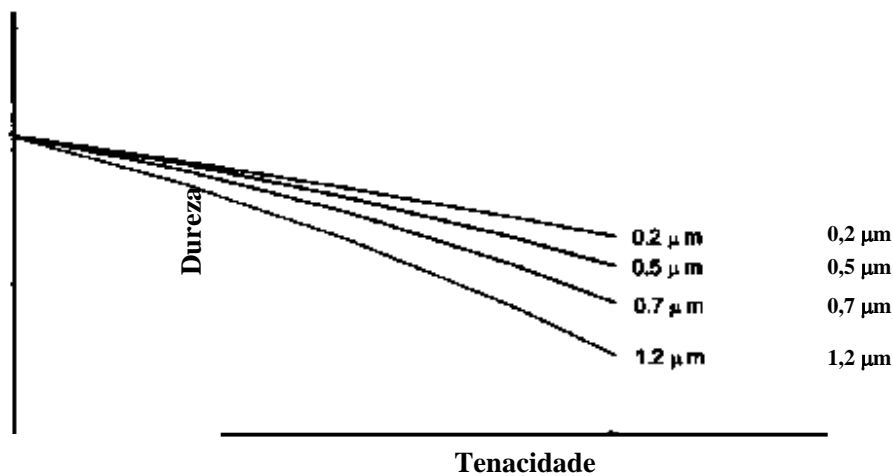


Figura 4. Dureza e tenacidade de carbetos cementados produzidos com pós de WC de granulometria submicrométrica e ultra-finos [North, B. et al, 1991].

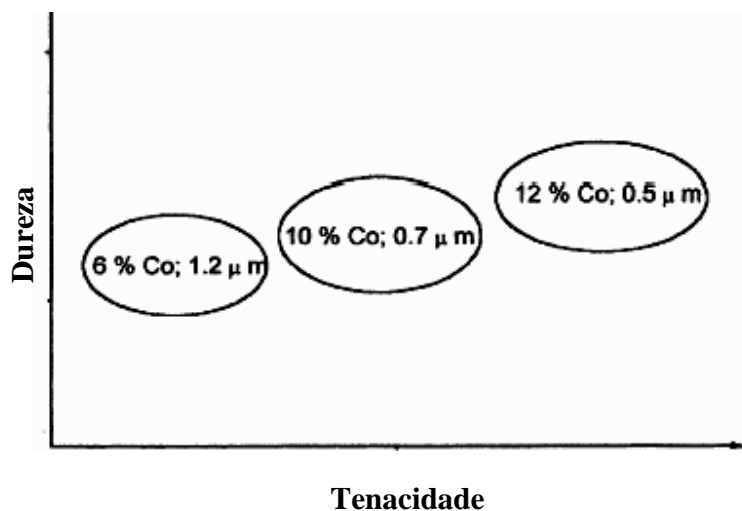


Figura 5. Dureza e tenacidade para típicas classes de carbetos [North, B. et al, 1991].

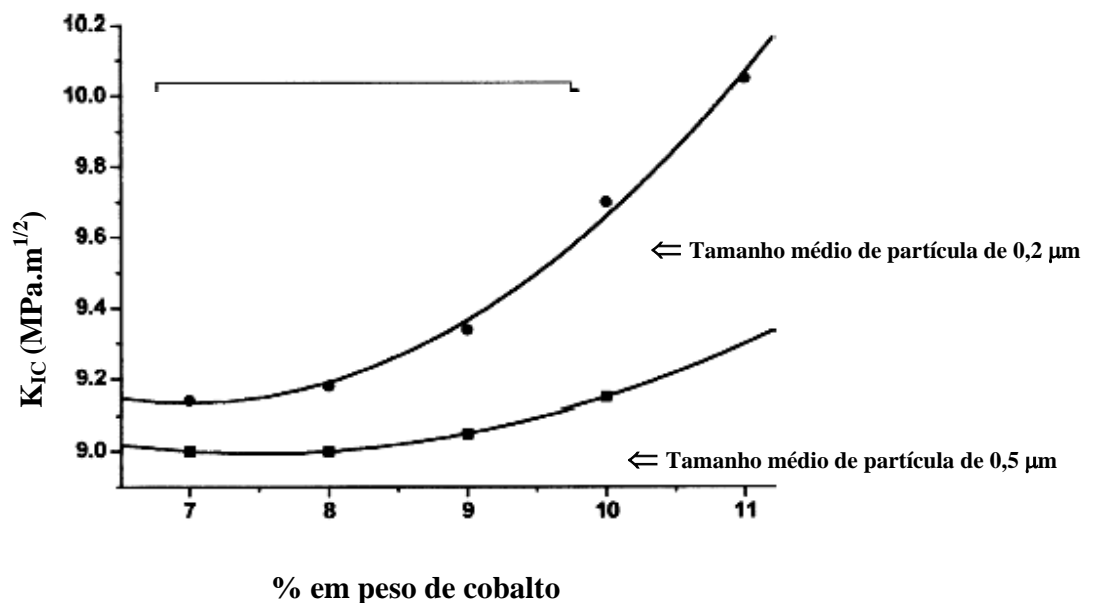


Figura 6. Influência do conteúdo de Co sobre a tenacidade à fratura (K_{1c}) de carbetos sinterizados, para dois tamanhos médios de partícula [North, B. et al, 1991].

2.2.4 Processamento

2.2.4.1 Metalurgia do pó convencional

Como já mencionado, a forma de se processar o metal duro é a metalurgia do pó. Esta rota constitui-se em: I – mistura e moagem dos pós: os pós são misturados em suas devidas proporções até completa homogeneização; II – conformação da mistura: a mistura é, então, compactada, com auxílio de uma matriz por meio de prensagem (uniaxial – na maioria das vezes); com isso, o corpo já possui formato requerido e resistência adequada para ser manuseado; III - pré-sinterização: em geral é feita em um forno diferente daquele usado para sinterizar e, tem as finalidades de retirada do agente ligante usado como lubrificante, ajuste do teor de carbono na liga e ajuste de formas das peças. IV – sinterização: geralmente feita em forno com atmosfera a vácuo e, tem como objetivo principal promover uma completa densificação do corpo prensado,

conferindo a este as propriedades requeridas. V - operações de acabamento: feitas após a sinterização para ajuste do formato do corpo sinterizado, por meio de trabalho mecânico (retífica, por exemplo) [Costa, 2003].

O processo de sinterização constitui-se de três etapas representadas numa típica curva tempo/temperatura, mostrada na figura 7. Na primeira etapa, “remoção de aglomerante” (debinding), onde é eliminado o lubrificante/aglomerante orgânico que é adicionado na etapa de compactação, com o objetivo de reduzir o atrito entre as partes. A segunda etapa, “aquecimento” (heating) até a temperatura de sinterização. Na terceira e última etapa, “patamar de sinterização” (sintering plateau), atinge-se e permanece na temperatura de sinterização, onde se promove

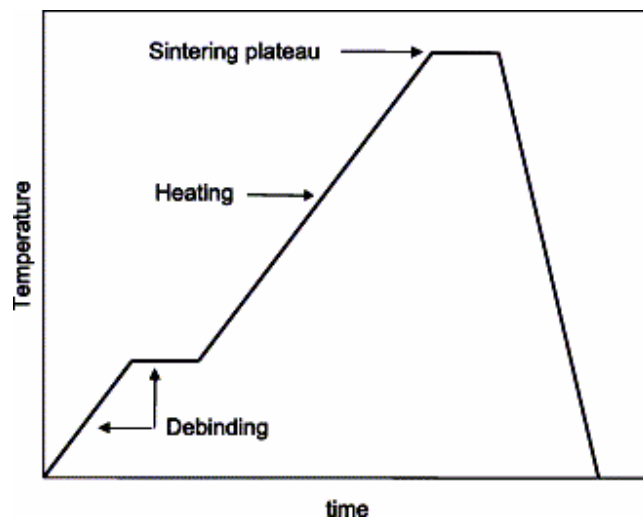


Figura 7. Curva típica de sinterização [Allibert, C.H, 2001].

uma total densificação (fechamento de porosidade). Porém tempos elevados nesta etapa pode induzir o crescimento de grão [Allibert, 2001].

Em alguns casos podem ser utilizadas pequenas quantidades de outros carbeto refratários para atuarem como inibidores de crescimento de grão de WC durante a sinterização, tais como VC, TiC, ZrC, TaC dentre outros, ou para aumentar a tenacidade à fratura, dureza e termoestabilidade [Da Silva et al, 2001; Romanova et al, 1972; Tavares et al, 2001].

Na sinterização, o Co desempenha o papel de ligante das partículas de WC, sendo o agente formador de fase líquida. A temperatura de tratamento varia entre 1350 e 1550°C, com isso o Co funde-se e promove o molhamento do WC; este tratamento é chamado de sinterização por fase líquida [Allibert, 2001; Romanova et al, 1972].

O sistema WC-Co é um dos melhores no que diz respeito aos metais duros. Isto é devido a três razões principais: I – o pequeno ângulo diedral do sistema WC-Co, facilita o molhamento; II – Co dissolve uma significativa quantidade de WC, e este não dissolve Co; III – este sistema tem um ponto eutético ternário em 1275°C. As duas primeiras características contribuem para uma boa sinterabilidade, além de aumentar a aderência entre as fases WC e Co, melhorando assim as propriedades mecânicas. A terceira característica faz com que a liga deste sistema sinterize em temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão do Co e, da temperatura de sinterização de outros sistemas.

Ligas de metal duro são sinterizadas em um “ambiente de fase líquida”, porém uma significativa redução ocorre no estado sólido. A sinterização no estado sólido procede em três etapas: (1) O Co espalha-se sobre as partículas de WC cobrindo-as; (2) O Co espalhado aglomera as partículas vizinhas de WC, atuando como um cimento; (3) o aglomerado resultante forma uma rede, a qual sinteriza como se fosse grandes partículas [Da Silva et al, 2001].

A figura 8 traz uma representação esquemática do mecanismo de sinterização no estado sólido do metal duro. Em (a) pode-se ver num corpo verde, uma partícula de Co rodeada de partículas de WC; (b) pequena quantidade de Co começa a espalhar sobre partículas de WC; (c) o Co continua a espalhar-se e um aglomerado de WC-Co é formado; (d) este aglomerado se torna denso; (e) neste ponto, temos estruturas de aglomerados que sinterizam como grandes partículas. Com isso são formadas grandes porosidades entre os aglomerados, que são fechadas pelo espalhamento da fase líquida, que se formará subseqüentemente e é responsável pela densificação do material [Da Silva et al, 2001].

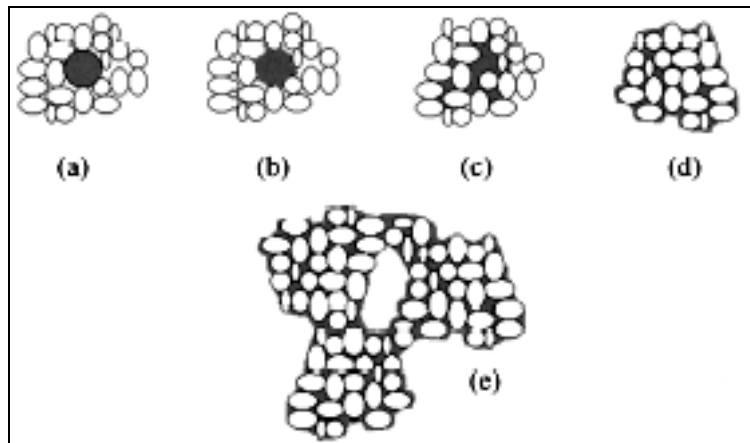


Figura 8. Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido [Da Silva et al, 2001].

2.2.4.2 Sinterização em vácuo ou com baixa pressão de gás

A sinterização é geralmente realizada em vácuo ou num ambiente de baixa pressão de gás. Utiliza-se para o segundo caso, uma atmosfera de um gás inerte como o argônio (Ar). Em ambos os casos, o objetivo é de reduzir a porosidade e suprir um ambiente limpo de sinterização (ausência de O_2). Esta é devido a vários fatores tais como impurezas, falta de homogeneização do lubrificante, pressão insuficiente de compactação, remoção de gases, insuficiente densificação, dentre outros. Sinterização em vácuo ou sob baixa pressão (até 0,1 MPa) é adequado para um alto nível de densificação, com pequena ou nenhuma porosidade aparente [North, B. et al, 1991].

2.2.4.3 Sinter – HIP

Este processo tem sido utilizado mais recentemente, e consiste numa aplicação de pressão isostática à quente (hot isostatic pressing – HIP) após a sinterização em vácuo ou em baixa pressão de Argônio. Então se promove a eliminação ou diminuição dos poros na microestrutura. Emprega-se geralmente

uma pressão de argônio de 100 MPa e temperaturas da mesma ordem usada na sinterização. Isto demanda a utilização de forno de construção especial como pode ser visto em fotografia mostrada na figura 9. O primeiro uso comercial ocorreu no final dos anos 60, com larga aplicação nos anos 70.

Segundo North, B. et al (1991), estudos mostraram que o sinter-HIP não modifica as propriedades elásticas (módulo de Young ou coeficiente de Poisson) e poucas no que diz respeito à tenacidade à fratura, entretanto reduz o tamanho de falhas críticas.

Após o HIP, os poros não mais agem por muito tempo como falhas críticas; as falhas se originam preferivelmente dos aglomerados de grãos grosseiros, das áreas ricas em Co ou de inclusões.



Figura 9. Fotografia de um forno HIP [Tweed, J., 2003].

2.2.4.4 Sinterização com Pressão de Gás

Neste a sinterização é realizada em um forno que contém um vaso de pressão intermediária. São utilizadas pressões de Ar na faixa de 1,5 – 10 MPa. De modo geral, um simples ciclo de queima como foi mostrado na figura 7 é empregado. Porém a pressão da câmara só é elevada quando o carbetto já estiver sinterizado, para o fechamento final de poros [North, B. et al, 1991].

2.2.4.5 Comparação entre Sinter-HIP e Sinterização com Pressão

- Efeito da quantidade de cobalto, do tamanho de grão e das fases cúbicas de carbetos.

Muitos trabalhos falam sobre a importância do nível do Co na melhoria da resistência do metal duro sinterizado por Sinter-HIP ou sinterização com pressão. Sabe-se que quanto mais elevado o nível do Co, menor é a melhoria. Pode-se ver na figura 10 que, utilizando-se Sinter-HIP, em níveis baixos de Co (cerca de 3%), chega-se a obter o dobro do valor de resistência à flexão, em relação a sinterização com pressão.

Já em relação ao efeito do tamanho de grão de carbetos cementados, sabe-se que quanto mais grosseiro o tamanho de grão, menor é o nível de resistência à flexão atingido. A figura 11 mostra esta relação para um composto com 6% em peso de Co, para tamanho de grão ultra-fino, fino e grosseiro.

Podem ser explanadas as seguintes observações sobre esses efeitos:

- muitos materiais de tamanho de grão fino são relativamente propensos a formar grânulos duros durante o processamento do pó. Quando submetidos à pressão para a formação do corpo verde, estes grânulos podem não se desfazer completamente, causando defeitos que podem levar à formação de poros durante a sinterização;
- os materiais com baixa porcentagem de Co são mais propensos à sinterização incompleta;

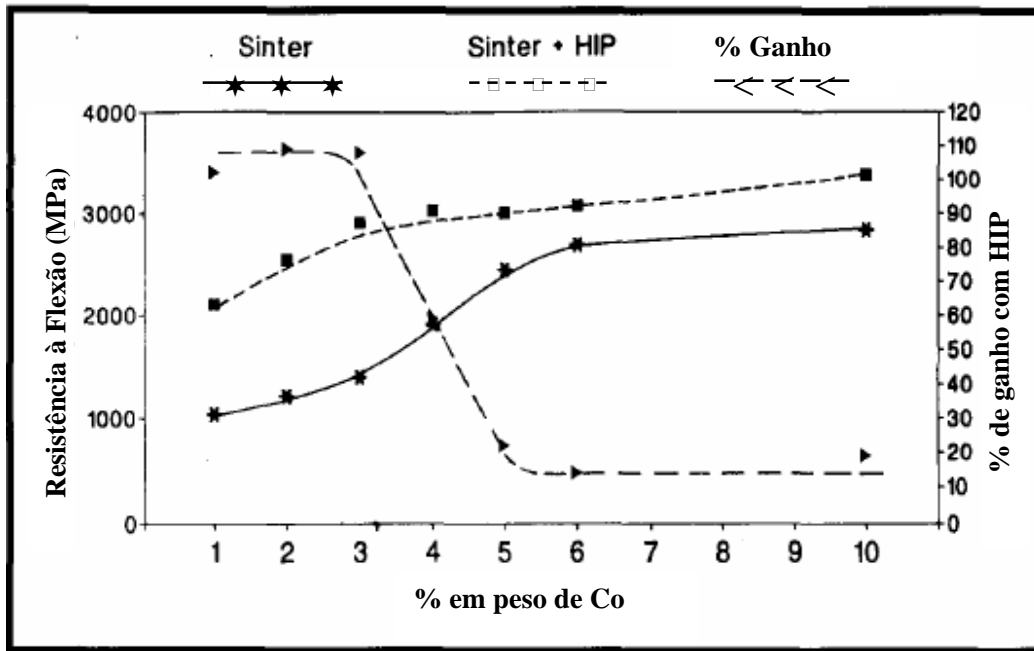


Figura 10. Efeito do nível de Co no aumento da resistência por meio de HIP [North, B. et al, 1991].

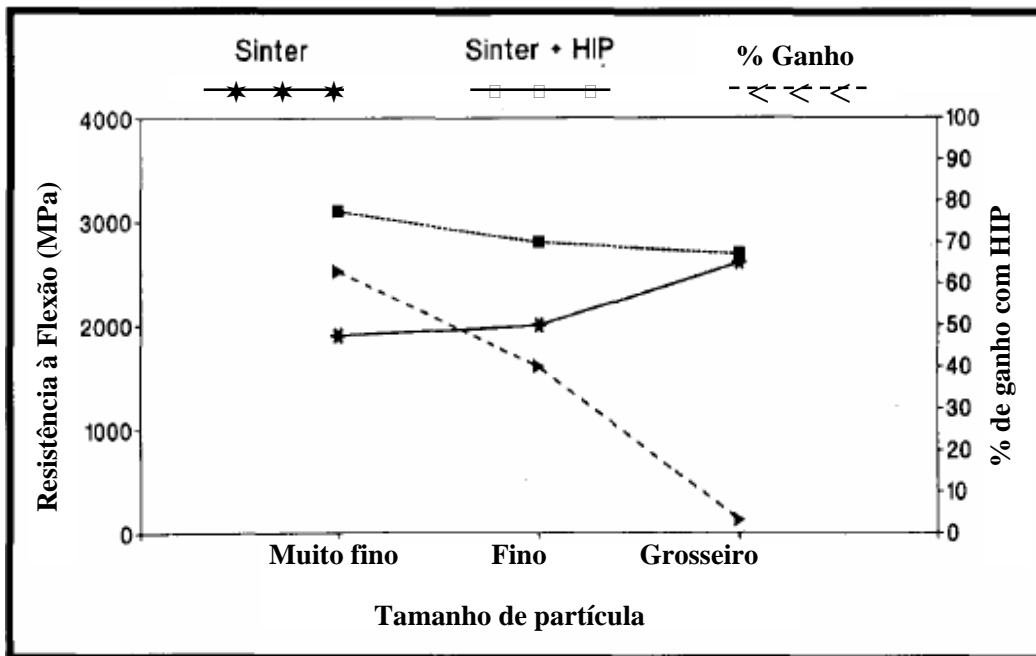


Figura 11. Efeito do tamanho de grão no aumento da resistência por meio de HIP [North, B. et al, 1991].

- com o aumento do tamanho de grão, aumenta a probabilidade de grãos grosseiros, ou de aglomerado dos grãos, iniciando assim falhas críticas que levam à fratura. Tais falhas não serão atenuadas pelo Sinter-HIP ou sinterização com pressão;

- Efeito da pressão

North et al (1991) encontraram diferenças na melhoria da resistência à flexão entre as duas técnicas, que são mostradas na figura 12. Em níveis baixos do Co e com pequeno tamanho de partícula, a sinterização com pressão em 6 MPa não conseguiu os níveis de tensão encontrados pelo HIP de 100 MPa. Uma remoção mais completa de poros grandes pode ser conseguida por HIP, visto que os pequenos poros são mais facilmente removidos pela sinterização com pressão, contudo as altas temperaturas do Sinter-HIP evitem as características dos lagos de Co.

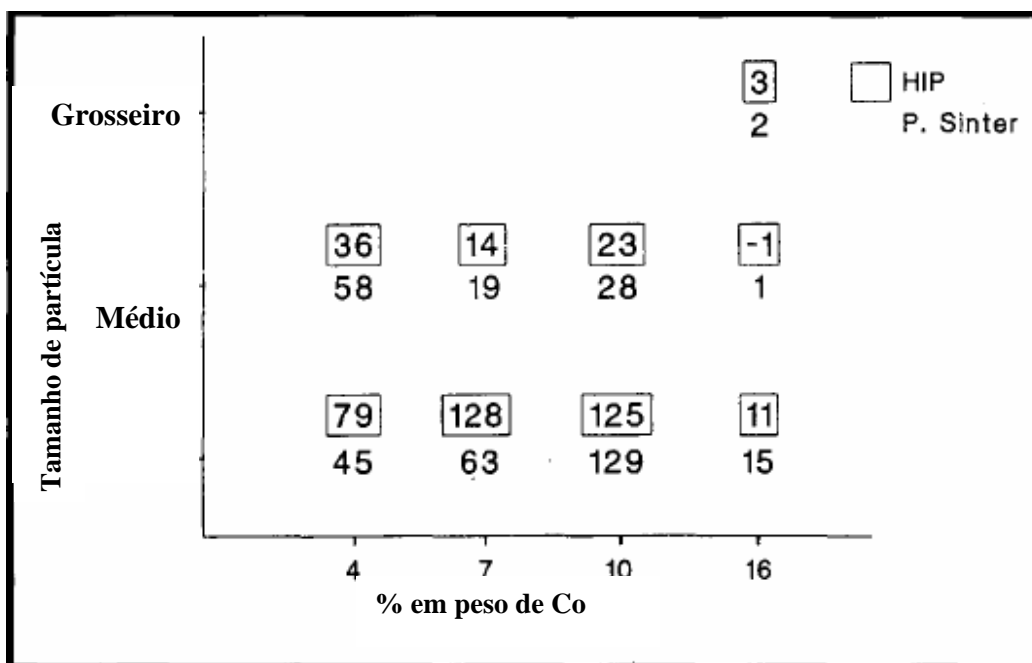


Figure 12. Porcentagem de aumento de TRS com HIP ou sinterização com pressão [North, B. et al, 1991].

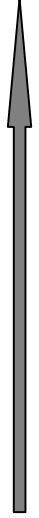

- Fatores econômicos

Do ponto de vista econômico, existem algumas questões importantes sobre esses dois processos mencionados. Unidades HIP representam maior investimento inicial, e sua operação como tratamento pós-sinterização adiciona custos de manuseio e maiores tempos de produção. Já a sinterização sobre pressão reduz ou evita desvantagens posteriores, mas unidades de produção ainda são substancialmente mais custosas que unidades de sinterização a vácuo de capacidade comparável. Além da necessidade de combinar a remoção de lubrificante e gases com uma sinterização em elevadas pressões resulta num complexo sistema de controle. Contudo, devido à ampla gama de carbeto cementados, suas diferentes propriedades, diversas aplicações e diversos tratamentos superficiais, em muitos casos não há a necessidade ou o custo não compensa a utilização de uma técnica de sinterização mais dispendiosa. Por isso, provavelmente, essas diferentes técnicas ainda devem ser utilizadas conjuntamente por algum tempo, até que se possa desenvolver algo realmente técnica e economicamente superior.

2.2.4.6 Aplicações

São diversas as aplicações do metal duro em dias atuais, e como já se viu ele é utilizado a mais de 80 anos. Isto é devido, principalmente, à sua adequabilidade ao trabalho em condições severas; ou seja, mantêm suas propriedades fundamentais, mesmo em condições adversas, garantindo a eficiência e qualidade ao trabalho realizado. A tabela 2 mostra resumidamente algumas aplicações com as propriedades requeridas para tais finalidades.

Tabela 2. Propriedades requeridas de acordo com a aplicação [adaptado de Durit].

Áreas de aplicação do metal duro			
Conformação e peças anti-desgaste	Propriedades		Corte e usinagem
Com micro-grãos para aplicações especiais.	 Aumento da dureza e resistência ao	 Aumento da tenacidade e resistência ao impacto	Para corte de metais ferrosos de avara curta e metais não-ferrosos.
Para tecnologias de conformação, proteção contra desgaste e corrosão.			Para corte de metais ferrosos de avara longa.
Para aplicações especiais anticorrosivas usando Ni/Cr como ligantes.			Para corte de metais ferrosos de avara curta ou longa.
Para conformação e indústria de mineração.			

Dentre as diversas áreas de atuação, o metal duro está fortemente presente na indústria de mineração, de petróleo, metal-mecânica e inclusive na de materiais super duros. A seguir são mostradas figuras onde se têm diversos exemplos de aplicação desse material.

Nas figuras 13, 14 e 15 pode-se observar algumas aplicações na indústria de petróleo e metal mecânica. A figura 13 mostra um escareador para coluna de perfuração de poços de petróleo, onde a parte cortante é feita em metal duro. A figura 14 mostra pastilhas de corte utilizadas para usinagem de metais em geral. Já a figura 15, mostra uma broca de PDC (diamante policristalino), onde o substrato é feito em metal duro, utilizada em perfuração de poços de petróleo.



Figura 13. Escareadores para a coluna de perfuração.



Figura 14. Pastilhas de corte (Inserts).

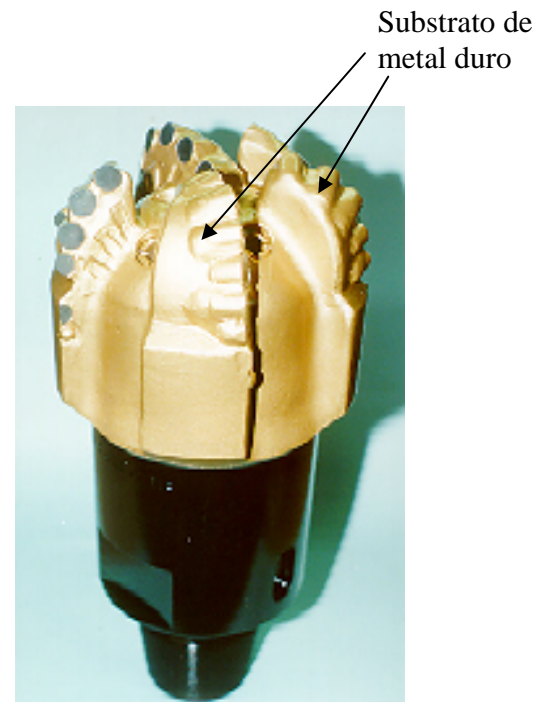


Figura 15. Brocas de PDC.

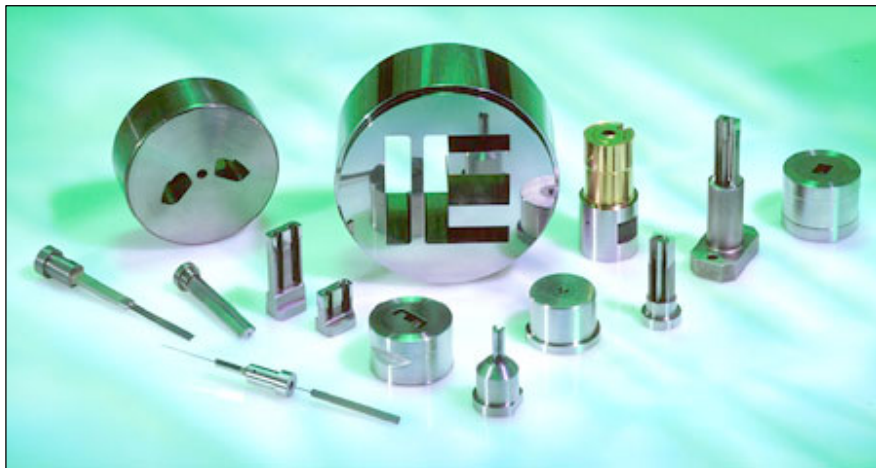


Figura 16. Ferramentas de Prensagem de Pós [Durit].

Na figura 16 são mostradas ferramentas de conformação de pós, produzidas em metal duro. Essas ferramentas são utilizadas para pós muito

abrasivos ou na produção de grande escala. A vida útil das ferramentas é muito superior quando comparada com ferramentas de aço convencional. Assim, reduz-se drasticamente a frequência de substituição de ferramentas, minimizando o tempo de parada da máquina.

A elevada resistência ao desgaste associada à elevada resistência à compressão do metal duro, contribui para excelentes resultados obtidos nesta aplicação. Na figura 17 vê-se outras ferramentas utilizadas para corte.



Figura 17. Ferramentas de corte para indústria de parafusos, rebites, rolamentos e molas [Uniwidia].

Nas figuras 18 e 19 são mostrados outros exemplos de peças e/ou ferramentas feitas em metal duro, que minimizam problemas de desgaste e torna a produção otimizada, devido ao fato de serem mais duradouras e permitirem qualidade uniforme no produto final.



Figura 18. Diversas ferramentas de conformação, corte, puncionamento, entre outras [Durit].



Figura 19. Fieiras para trefilação de barras e tubos de metais ferrosos e não ferrosos [Uniwidia].

2.3 Tecnologia das Altas Pressões

As altas pressões são pressões acima de 2 GPa, acima das quais começa a ocorrer mudanças nas propriedades dos materiais, de interesse para a engenharia, como a transformação de fases e condutividade elétrica [Ramalho, 1998]. Por isso, esta tecnologia vem sendo amplamente utilizada na produção de materiais superduros. Contudo, somente em 1955 a General Electric em Schenectady, EUA, conseguiu produzir diamante em laboratório, mediante a aplicação de 6 GPa, temperaturas acima de 1500 °C e presença de catalisadores [Onodera, 1987].

A síntese de materiais superduros (MSD) – como o diamante e o nitreto cúbico de boro, por exemplo - realiza-se, principalmente, nos chamados dispositivos de alta pressão (DAP) em pressões de 4,5 a 10 GPa e temperaturas de 1200 a 2000°C. Estes DAP são colocados dentro do espaço de trabalho das prensas hidráulicas com forças axiais de 500 até 30.000 ton. Essas prensas

possuem uma estrutura altamente resistente que suporta a força gerada (figura 20).

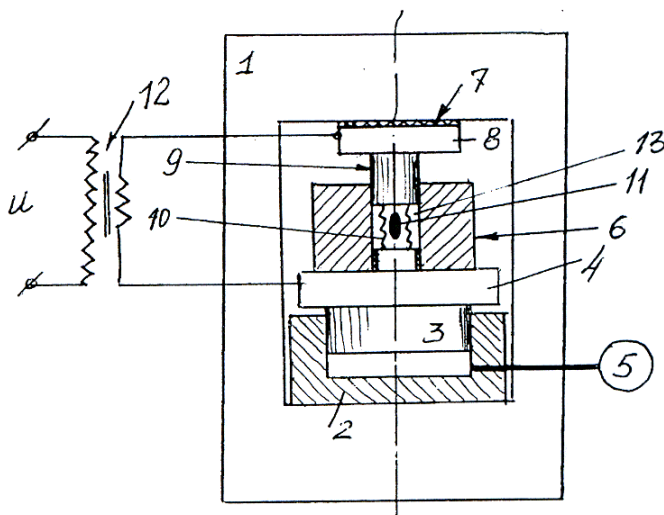


Figura 20. Esquema de instalação usada na geração de altas pressões. 1 – estrutura de força; 2 – corpo do cilindro; 3 – êmbolo; 4 – trave móvel; 5 – bomba; 6 – recipiente; 7 – isolante; 8 – bloco; 9 – pistão; 10 – elemento aquecedor; 11 – amostra ou mistura reativa; 12 - transformador de aquecimento; 13 – meio comprimível [Bobrovnitchii, 1972].

A geração de alta pressão está intimamente ligada à capacidade das prensas e da construção dos DAP. Na figura 21 vê-se uma fotografia de uma prensa de 2500 t. A capacidade dos DAP está fundamentada em alguns fatores tais como: tipos de construção, métodos de construção e materiais empregados. Os tipos de DAP mais empregados serão vistos resumidamente a seguir; os métodos de construção não são foco deste trabalho, portanto não serão abordados; e, os materiais utilizados, inicialmente, eram unicamente os aços ferramenta de alta qualidade. Com o tempo, parte dos dispositivos, principalmente os pistões e bigornas, passaram a ser feitos de metal duro que possui a mais alta resistência à compressão entre os materiais de engenharia que tem possibilidade de serem construídos em tamanhos relativamente grandes [Ramalho, 1998]. A porcentagem de cobalto no metal duro utilizado em pistões, que traz melhores

resultados nas altas pressões, está entre 4 a 6 % em peso [Bolsaitis, 1980].



Figura 21. Prensa hidráulica especial de 2500 t.

Para produção de MSD atualmente são utilizados três tipos principais de DAP: o tipo Belt, o tipo Bigorna e o Multipistões. A figura 22 traz os esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e Multipistões (b). Em ambos casos, a pressão é gerada quando os pistões são simultaneamente aproximados e, há a formação da gaxeta, que atua como estabilizadora da pressão, constituindo parte fundamental do dispositivo de alta pressão [Vianna, 2001].

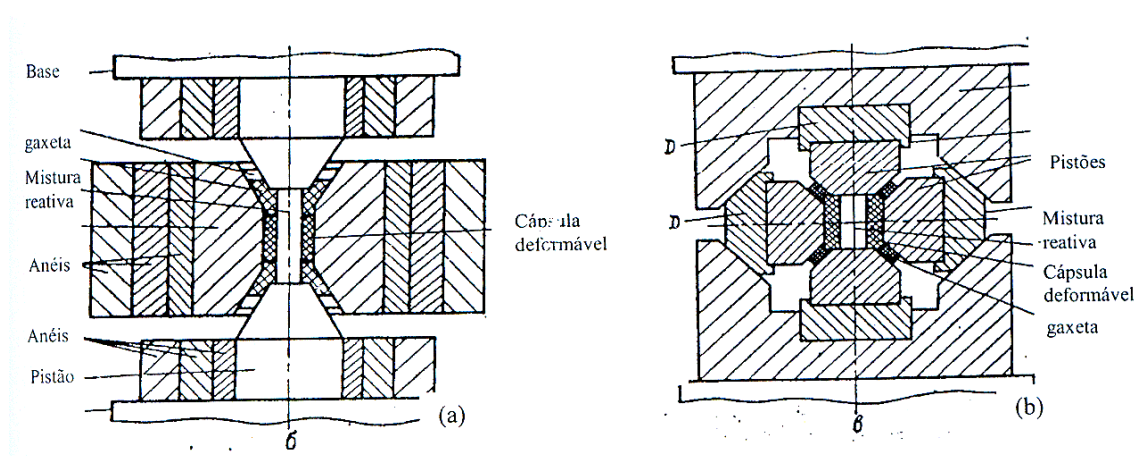


Figura 22. Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e do tipo Multipistões (b) [Novikov, et al, 1991].

Já a figura 23, mostra o esquema do dispositivo de alta pressão bigorna com concavidade.

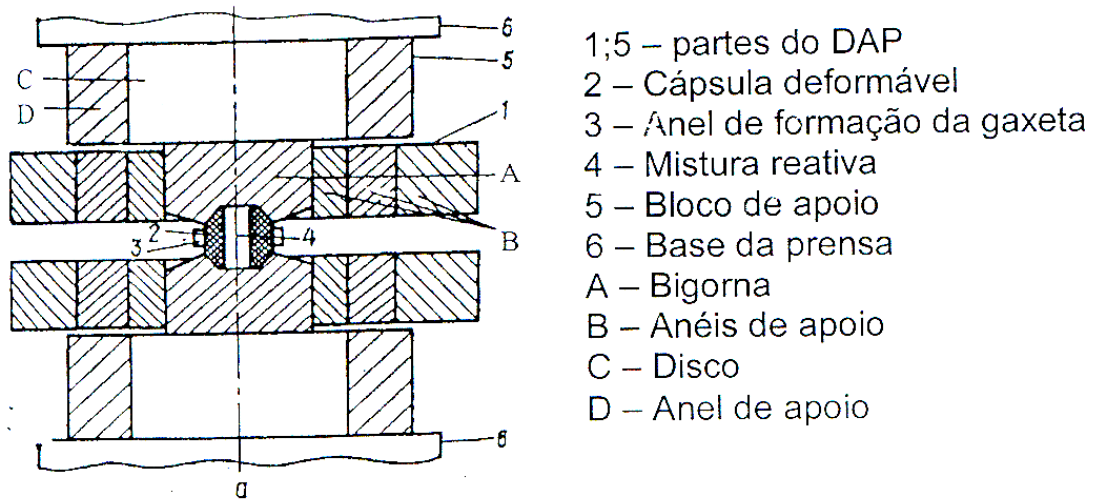


Figura 23. Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade [Novikov, et al, 1991].

A seguir, tem-se a tabela 3, onde é tecida uma comparação entre esses Dispositivos de Alta Pressão.

Tabela 3. Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente [Ramalho, 1998].

DAP	Construção	Prensas	Tecnologia	Materiais obtidos
Belt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Muito sensível a diferença das espessuras na vedação; ▪ Mais complicada; ▪ Usa grande quantidade de metal duro e aços especiais; ▪ Necessita de guias com alto nível de precisão; ▪ Complexo dispositivo de retirada do produto. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mais complicada (maiores dimensões, alta precisão e hidráulica de alto nível); ▪ Complexo descarregamento. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maior possibilidade de regulagem da pressão dentro da câmara de alta pressão; ▪ Grande volume; ▪ Boa distribuição dos parâmetros pressão e temperatura dentro da câmara. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produz materiais em pó mais caros; ▪ Cristais até 4 mm e algumas vezes até 6 mm; ▪ Alta qualidade (forma, cor e propriedades abrasivas); ▪ Custo do quilate maior que as outras tecnologias; ▪ Pode obter compósitos de tungstênio com diamantes, nitreto cúbico de boro e outros materiais superduros.
Multipistões	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dificuldade de sincronismo no movimento dos pistões; ▪ Dificuldade na fabricação dos pistões de metal duro. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistema hidráulico muito complexo; ▪ Manutenção complexa; ▪ Dificuldade de otimização; ▪ Utiliza muitas vedações; ▪ Grandes dimensões (um pouco maior que a do Belt). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maior volume; ▪ Melhor distribuição de pressão e temperatura dentro da câmara (tem uma região quase isostática) e possui melhor possibilidade de usar sensores para medir pressão e temperatura; ▪ Menor produtividade. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dimensões dos cristais de até 9 mm (Japão) com boas propriedades e qualidade; ▪ Pode obter os mesmos resultados do Belt e da bigorna.
Bigorna	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simplicidade; ▪ Melhor refrigeração; ▪ Menor volume de metal duro; ▪ Menores dimensões; 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dimensões reduzidas; ▪ Grandes possibilidades de automação do processo; ▪ Hidráulica simples; ▪ Pode se instalado no 2º andar de prédios industriais. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produtividade, em geral, pode ser maior que a do Belt e multipistões; ▪ Difícil regulagem da pressão dentro da câmara; ▪ Menor volume; ▪ Pressão e temperatura não uniformes dentro da câmara de alta pressão (o que leva o crescimento dos cristais com propriedades e dimensões diferentes em várias partes da câmara). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cristais de até 2 mm; ▪ Policristalinos de até 15 mm; ▪ Permite obter material em pó; ▪ Nitreto cúbico de boro; ▪ Diferentes compósitos, mas de tamanhos menores que o Belt.

- Obtenção de corpos densos através de sinterização no DAP Bigorna com concavidade

Na figura 24 tem-se uma fotografia de um DAP bigorna com concavidade, fabricado em aço rápido, já instalado em uma prensa. Neste dispositivo, como já mencionado, executa-se síntese/sinterização de materiais superduros. O objetivo deste trabalho é a sinterização de um material de alta dureza. A seguir, relata-se os procedimentos básicos para realizar uma sinterização de materiais neste dispositivo: a cápsula montada (cápsula deformável + mistura – figura 25) é colocada dentro do DAP. Este é então instalado dentro da estrutura da prensa. A seguir, gera-se uma pressão primária P_1 , que se eleva para P_2 dentro do DAP (figura 26). Após ter-se alcançado a pressão apropriada (pressão de trabalho), liga-se a corrente elétrica a qual aumenta a temperatura do interior da cápsula. A corrente passa através desta mistura encapsulada por um determinado período de tempo. Feito isto, desliga-se a corrente e diminui-se a pressão até que se atinja a pressão ambiente. O dispositivo é então desmontado e o aglomerado obtido é removido do mesmo.

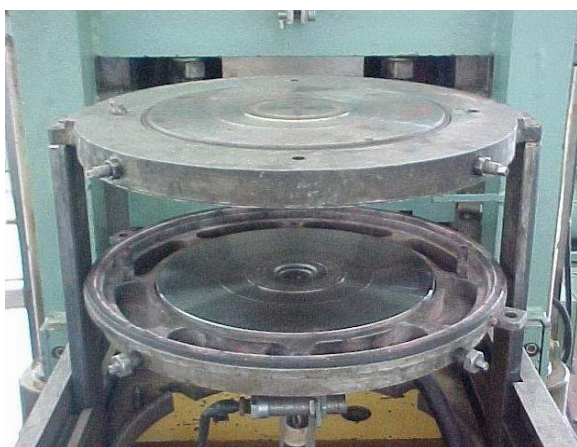


Figura 24. DAP tipo bigorna com concavidade.



Figura 25. Cápsula montada com anel de PVC.

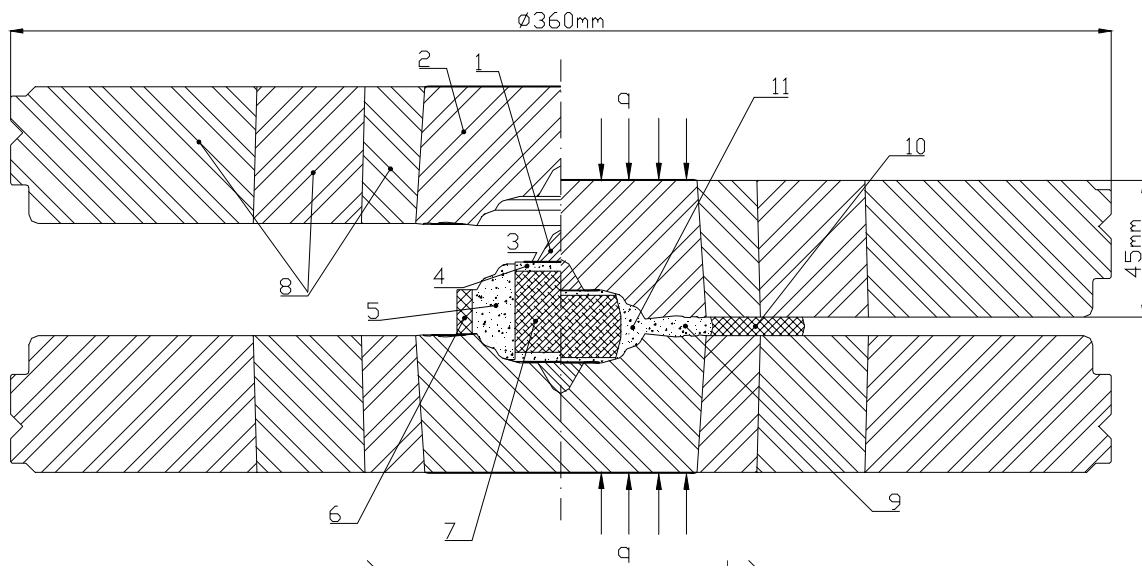


Figura 26. Esquema mostrando a deformação da célula reativa no DAP. (1) Cone protetor, (2) Bigorna, (3) Disco de molibdênio, (4) Tampa de calcita, (5) Cápsula deformável de calcita, (6) Anel de PVC, (7) Mistura, (8) Anéis de cintamento, (9) Gaxeta formada, (10) Anel de PVC deformado, (11) Cápsula após deformação, q – carga aplicada.

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Rota experimental

A Figura 27 mostra a rota que foi adotada para o desenvolvimento deste trabalho. Esta é, basicamente, uma rota convencional refeita para trabalhos via HPHT.

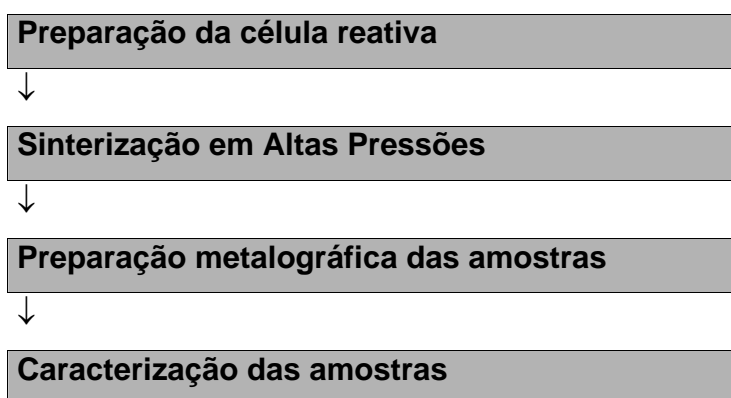


Figura 27. Fluxograma da rota utilizada.

A seguir, serão explanadas as etapas enunciadas no fluxograma acima.

3.2 Preparação da célula reativa

De acordo com a literatura, o teor de Co no metal duro varia de 6 a 15% em peso [Romanova et al, 1972]. Em trabalho recente obtiveram-se bons resultados na sinterização metal duro via HPHT com 15%pCo [Rodrigues et al, 2005]. Neste trabalho foram preparadas amostras com 10% em peso de Co, com o objetivo de verificar a efetivação da sinterização via HPHT com esta estequiometria.

No que diz respeito às dimensões, as amostras foram preparadas tendo em vista que as mesmas propiciassem uma área mínima a ser caracterizada (metalografia, difração de raios-X, MEV e propriedades mecânicas), e também,

respeitando as dimensões e capacidades máximas do dispositivo de alta pressão. Por isso foram produzidos corpos com formato aproximadamente cilíndrico e com dimensões em torno de 5 × 4 mm (diâmetro × altura).

3.2.1 Materiais para a confecção dos corpos sinterizados

Para o processamento do Metal Duro foram utilizados pós de WC e Co de pureza comercial da marca Derivata, com composição química descrita nas tabelas 4 e 5. Os tamanhos médios de partícula, bem como a distribuição de tamanho de partícula dos pós, foram obtidos por sedigrafia a laser conforme resultados mostrados nas figuras 28 e 29. Pode-se observar que os pós de WC e Co, respectivamente, têm tamanho médio de partícula igual a 6,14 e 11,80 μm .

Tabela 4. Composição Química do de WC (Derivata)

Elemento	C total	C livre	Mo	Fe	Ni	Cr	Ca
Quantidade (%)	6,12	0,02	<0,001	<0,005	<0,003	<0,005	0,002

Tabela 5. Composição química do pó de Co (Derivata)

Elemento	O ₂	C	S	Ni	Fe	Cu	Zn	Mn	Na	Mg	Ca
Quantidade (ppm)	0,35	440	10	5	13	5	<1	15	<10	2	40

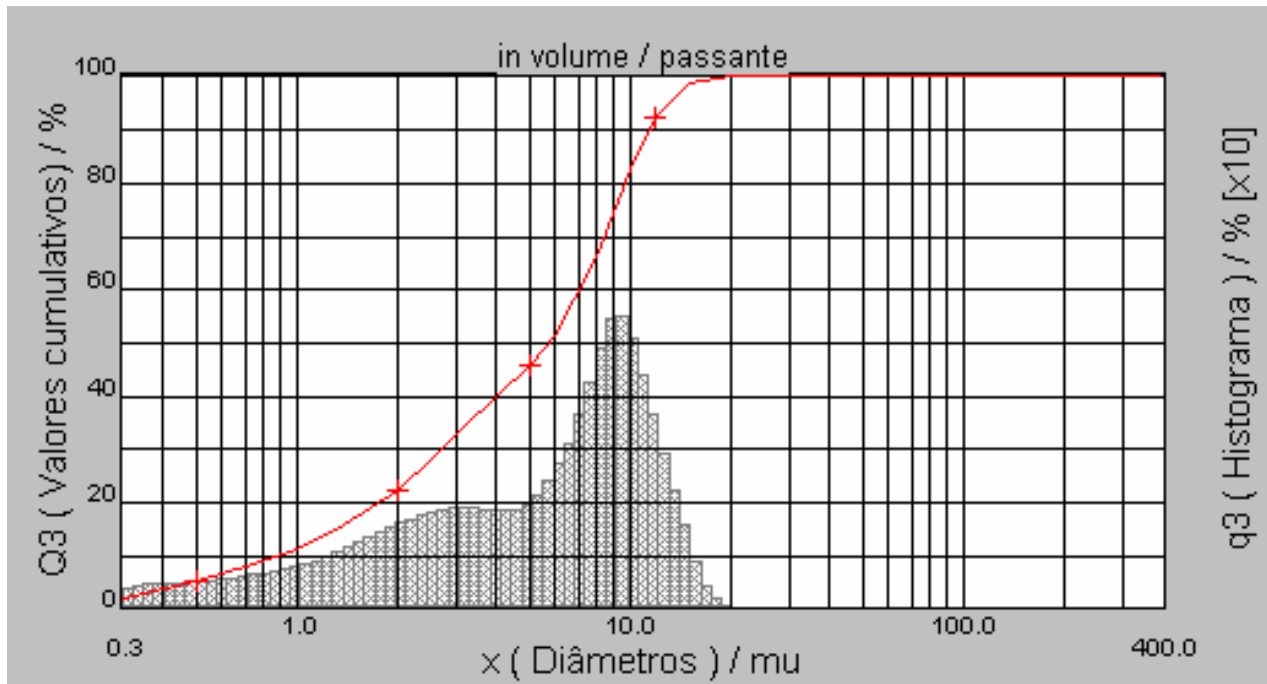


Figura 28. Distribuição de tamanho de partícula do pó de WC.

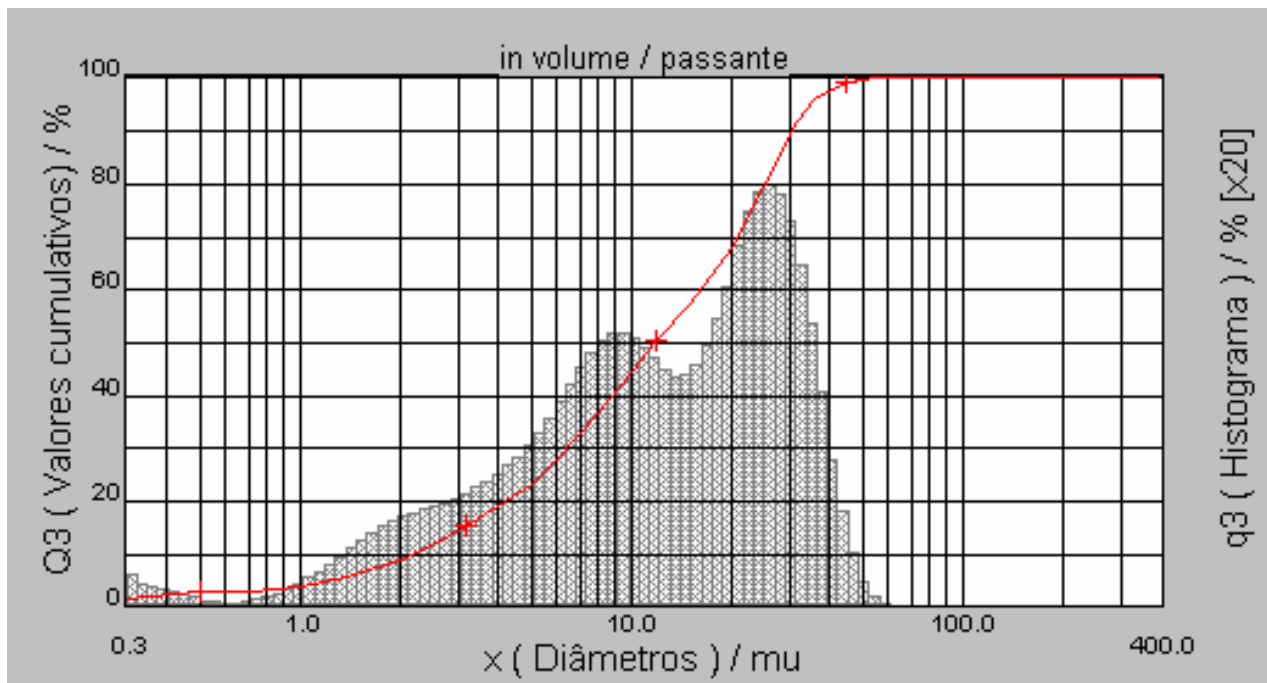


Figura 29. Distribuição de tamanho de partícula do pó de Co.

3.2.2 Preparação da mistura

A densidade teórica da mistura (ρ_T) em gramas é dada pela equação 1.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:

m_A = massa de WC (g)

m_B = massa de Co (g)

Deve-se considerar que as densidades teóricas do WC (ρ_{TA}) e do Co (ρ_{TB}) são, respectivamente: 15,7 g/cm³ e 8,9 g/cm³. Assim, segundo a regra das misturas, temos que para a estequiometria WC – 10%pCo.

Considerando uma massa total de 100 g (para efeito de cálculo somente), ou seja, 90 g WC e 10 g de Co, e utilizando os valores teóricos de densidade expostos acima, tem-se uma densidade teórica da mistura de aproximadamente 14,6 g/cm³.

3.2.2.1 Determinação da massa por amostra

Considerando um fator de compactabilidade (C) de 40% (valor empírico), tem-se uma densidade verde de (densidade verde = densidade teórica X C):

$$\text{densidade verde} = 14,6 \times 0,4 = 5,84 \text{ g/cm}^3$$

O volume de confinamento (orifícios dos cilindros de grafite – ver item 3.2.3) da mistura é de:

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h / 4 = \pi \cdot 7^2 \cdot 8 / 4 \cong 308 \text{ mm}^3 = 0,308 \text{ cm}^3$$

A massa por amostra é determinada por:

$m = \text{densidade} \times \text{volume} = 5,84 \cdot 0,308 \cong 1,8 \text{ g.}$

Ou seja, considerando-se as perdas na mistura e no enchimento das cápsulas, a massa por amostra deve ser de pelo menos 2 g. Considerando o processamento de 72 amostras (ver item 3.3.1), será necessária uma massa de 144 g – 129,6 g de WC e 14,4 g de Co.

3.2.2.2 Moagem/homogeneização dos pós

A mistura foi realizada em um moinho de alta energia SPEX 8000, a seco. Promoveu-se uma homogeneização sem o risco de qualquer tipo de contaminação, já que a jarra é revestida com metal duro e as bolas são de metal duro. Foi feito um estudo inicial do tempo de mistura, variando este de 10 a 60 minutos, com o objetivo de avaliar o parâmetro menos dispendioso e que não afete uma boa sinterização, e ao mesmo tempo, garanta homogeneização satisfatória. Os resultados deste estudo e a definição do melhor tempo de mistura são mostrados no capítulo 4.

3.2.3 Preparação do cilindro de grafite

As amostras foram produzidas a partir do pó solto e não de um corpo já compactado, e são de tamanho bem menor do que as dimensões internas da cápsula utilizada no DAP, e, além disso, precisa-se de um envoltório condutor para a mistura. Por estas razões, foram desenvolvidos um cilindro de grafite com 4 furos axiais não passantes, os quais são preenchidos com a mistura, e uma tampa cilíndrica, com o intuito de cobrir a mistura e efetivar a total condução através desta (figura 30 e 31). Para a confecção dos cilindros de grafite, foi utilizado um grafite natural da marca Nacional.

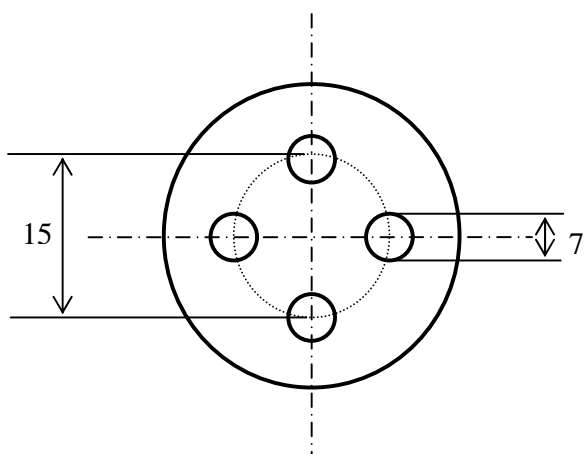


Figura 30. Vista superior do cilindro de grafite

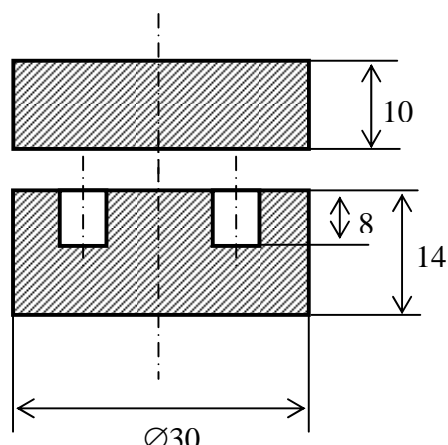


Figura 31. Corte do cilindro e da tampa de grafite

Essas partes de grafite (cilindro e tampa) foram confeccionadas numa prensa hidráulica marca DAN-PRESSE de 20 ton (figura 32), numa matriz especialmente construída para esta finalidade e, usou-se uma força de compactação de 5 ton durante aproximadamente 5 segundos.

Após o enchimento do cilindro com a mistura, e coberto com a tampa (figura 33), este sistema é montado na cápsula deformável, a qual ainda possui 2 discos de proteção de calcita (superior e inferior) com 3 mm de espessura, e 2 contatos elétricos de grafite, formando assim a célula reativa (figura 34). Basta colocá-lo no dispositivo de alta pressão da prensa, e iniciar a sinterização.

3.3 Sinterização via HPHT

As sinterizações foram realizadas em uma prensa industrial utilizada para sinterização/síntese de materiais super duros, marca Ryazanttyash pressmash, modelo DO 138B, capacidade de 2500 t, de fabricação da antiga URSS.



Figura 32. Prensa de 20 ton

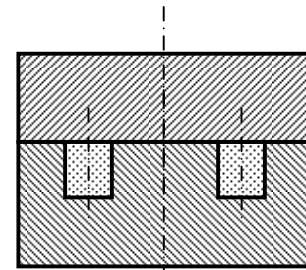


Figura 33. Sistema montado

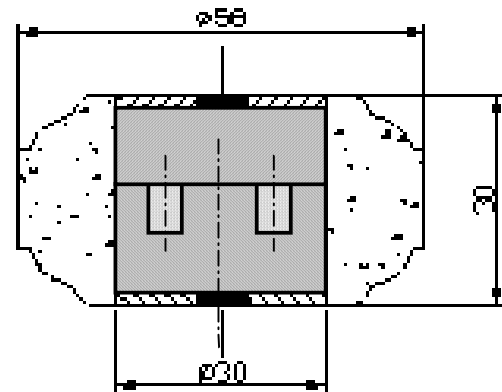


Figura 34. Esquema de célula reativa montada

3.3.1 Condições de sinterização

As condições de sinterização foram baseadas em aspectos distintos. A faixa de temperatura estabelecida é a usual para sinterização de metal duro produzidos por metalurgia do pó convencional [Romanova et al, 1972]. A pressão utilizada foi baseada nas altas pressões empregadas na produção de materiais superduros já produzidos no SMSD (Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/UENF), tendo larga confiabilidade e segurança. Os tempos de sinterização estão em conformidade com investigações próprias anteriores [Rodrigues et al, 2005].

Essas condições estão listadas a seguir na tabela 6. São 18 (dezoito)

condições de sinterização, uma única estequiometria e 4 (cinco) amostras por condição, perfazendo um total de 72 amostras. Cada condição de sinterização está relacionada a um número. Esta numeração será utilizada para identificação das amostras quando estas forem citadas no texto, em tabelas e figuras. E, para fins de melhor entendimento dos resultados - como será visto no capítulo 4 – as amostras foram reunidas em 6 grupos, por terem alguma similaridade. Assim, tem-se, por exemplo, a amostra 5, que foi sinterizada em 4 GPa, 1300 °C e 1 minuto; ou ainda o grupo IV, que reúne todas as amostras que foram sinterizadas em 3 GPa e 2 minutos.

Tabela 6 - Condições de Sinterização reunidas por grupos e nº de amostras.

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO				
GRUPO	AMOSTRA	PRESSÃO	TEMPERATURA	TEMPO
	0	sinterização convencional	1450 °C	60 minutos
I	1	3 GPa	1200°C	1 minuto
	2		1300°C	
	3		1400°C	
II	4	4 GPa	1200°C	
	5		1300°C	
	6		1400°C	
III	7	5 GPa	1200°C	
	8		1300°C	
	9		1400°C	
IV	10	3 GPa	1200°C	2 minutos
	11		1300°C	
	12		1400°C	
V	13	4 GPa	1200°C	
	14		1300°C	
	15		1400°C	
VI	16	5 GPa	1200°C	
	17		1300°C	
	18		1400°C	

3.4 Sinterização Convencional

Além das amostras sinterizadas via HPHT, foram obtidas amostras processadas por metalurgia do pó convencional (amostra 0), com o objetivo de comparação com os resultados das demais amostras.

As seguintes etapas foram seguidas: I – mistura de WC-10%pCo em um moinho SPEX 8000 por um tempo de 40 minutos, sem aditivos; II – compactação em matriz rígida de aço a 200 MPa; III – sinterização em um forno resistivo da bp Engenharia a 1450°C, 60 minutos e vácuo de 10^{-2} mbar. Foi obtida um amostra com diâmetro e altura de 7 e 8 mm respectivamente.

3.5 Preparação metalográfica

Esta etapa segue, basicamente, os mesmos passos de uma preparação metalográfica realizada em qualquer liga metálica. Neste trabalho, não houve a necessidade de atacar, química ou eletroquimicamente, pois a microestrutura do material se revelou de maneira satisfatória após o polimento.

A preparação metalográfica obedeceu às seguintes etapas:

- embutimento a frio com resina epoxi. Foi utilizado um pequeno tubo metálico como envoltório para auxiliar nas etapas de lixamento e polimento, conforme visto na figura 35;



Figura 35. Corte da amostra embutida com resina em um tubo metálico.

- lixamento das amostras embutidas em lixas de 150-220-320-400-600 mesh subsequentemente;
- polimento com pasta de diamante (9,0; 3,0 e 1,0 μm).

3.6 Caracterização das amostras sinterizadas

3.6.1 Densificação

A medida da densidade é um aspecto importante a ser avaliado, pois com a densificação consegue-se avaliar a efetividade da sinterização. A densidade (massa específica aparente) foi determinada através do Método de Arquimedes que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. O cálculo da massa específica aparente (MEA) toma como base o valor da massa seca (MS), da massa imersa (MI) e da massa saturada (MA), como mostrado na eq. 2.

$$MEA = \frac{MS}{(MA - MI)} \quad (\text{eq. 2})$$

A massa seca é massa medida antes de qualquer etapa posterior, e essa foi tomada em uma balança de precisão; a massa saturada é obtida após fervura das amostras em água durante 20 minutos, e para isso as amostras devem ter sua superfície isenta de qualquer gotícula; e a massa imersa é massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo.

3.6.2 Dureza

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

A dureza vickers é medida a partir de uma marca deixada por um penetrador de diamante cuja ponta tem formato de pirâmide quadrangular com ângulo entre faces opostas de 136°. O valor da dureza é calculado através da informação de carga aplicada e do tamanho das diagonais da impressão deixada - indentação (figura 36).

Os testes foram feitos num durômetro marca Pantec, modelo RBS, aplicando-se uma carga de 10 Kgf, que está de acordo com a literatura [Parasiris, A. et al, 2000].

As medidas dessas diagonais foram feitas através de um microscópio ótico metalográfico da marca Zeiss modelo Jenavert, utilizando um aumento de 125 e 200 X. A expressão utilizada para determinação da dureza é dada pela eq. 3.

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

- HV = dureza (Kgf/mm²);
- P = carga (Kgf);
- d = comprimento médio da diagonal da impressão (mm).

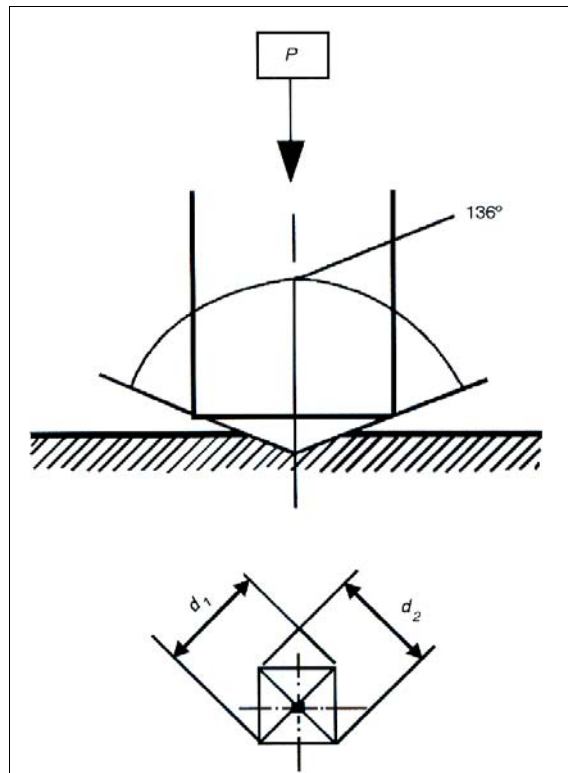


Figura 36. Esquema representativo de aplicação do método Vickers.

3.6.3 Tenacidade à fratura (k_{1c})

Segundo a Teoria de Griffith, pode ser definido um Fator de Intensidade de Tensão (K) que estabelece a magnitude do campo de tensão causado por uma trinca. Isto é, depende da geometria e tamanho da trinca e da intensidade da carga aplicada. Existem variadas funções que definem este fator K como mostra a eq. 4 [Garcia, A. et al, 2000].

$$K = f(\sigma, a) \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

a = dimensões da trinca.

σ = tensão

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

Como mencionado acima, existem várias maneiras de se obter o K_{Ic} . Para isso foram utilizadas as indentações e trincas (figura 37) que se formarão nas amostras durante as medidas de dureza Vickers, e a carga aplicada. A medida desta importante propriedade mecânica foi obtida através da eq. 5 [Hanyaloglu C. et al, 2001]:

$$K_{Ic} = 1,705 \times (W \times HV)^{0,16} \quad (\text{eq. 5})$$

e

$$W = \frac{P}{L}$$

Onde:

- K_{Ic} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);
- HV = dureza Vickers (Kgf/mm^2);
- P = carga aplicada (Kgf);
- L = somatório das trincas superficiais formadas (mm);

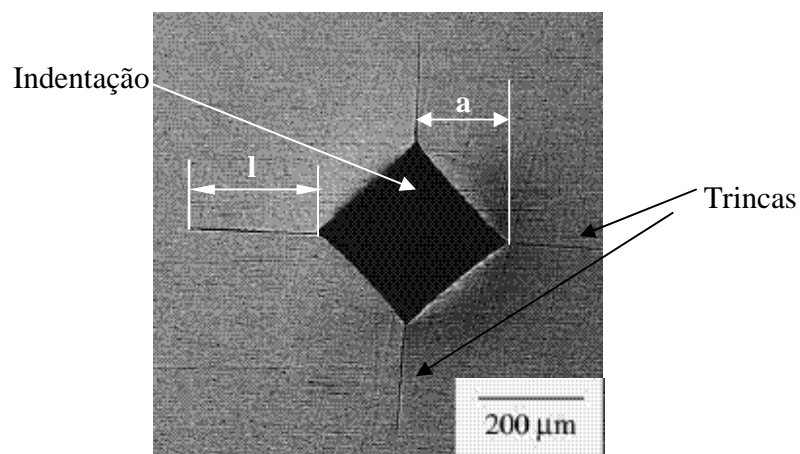


Figura 37. Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante aplicação da carga [adaptado de Torres, Y. et al, 2001].

3.6.4 Difração de raios X

A análise por Difração de Raios-X (DRX) teve como objetivos a caracterização qualitativa e quantitativa do material sinterizado. Na análise qualitativa, o objetivo foi a verificação das fases presentes, observando principalmente se houve formação de inclusão de grafite e/ou a formação de fases entre WC, C e Co. A quantificação dessas fases foi realizada através do método de Rietveld, como será visto a seguir.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca Philips, modelo PW 1380/80, que utiliza radiação $\text{Cu } K\alpha$. Os parâmetros utilizados para análise do material foram: voltagem de 35 kv, corrente de 40 mA, 2θ variando de 10 a 90° com passo de $0,03^\circ$ e tempo de 1 segundo.

3.6.5 Método de Rietveld

Este método permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal.

O princípio do método se baseia na comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária, e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais, onde o difratograma é tratado em forma digital [Gobbo, L.A, 2003].

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld, onde a obtenção dos percentuais quantitativos de fases foi obtido usando o programa FullProf [Rodriguez-Carvajal, 1996].

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a análise microestrutural pode-se observar a morfologia das amostras processadas, avaliando a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, etc. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Zeiss, modelo DSM 962, operado com voltagem de 20 KV, para aumentos de até 5.000 ×. As imagens foram obtidas através de elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*).

A preparação das amostras para o MEV, após metalografia convencional (lixamento e polimento) consistiu em aderi-las num suporte específico de alumínio através de uma fita de carbono dupla face. A condução eletrônica foi efetivada através da aplicação de alguns filetes de cola de prata condutora entre a amostra e o suporte. Não foi necessária a metalização da amostra, pois a mesma já é condutora.

3.6.7 Análise via EDS

Também foi feita uma análise química pontual via EDS, acoplado ao MEV. O sistema de EDS (*Energy Dispersive System*) possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise e com o tempo de contagem [Reed, S. J. B, 1996].

Foi utilizado um sistema EDS acoplado ao MEV marca Leo, modelo 1450VP.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados deste trabalho. Tais resultados foram obtidos por meio da caracterização do metal duro processado, e esta se baseou em medidas de densificação, dureza, tenacidade à fratura, análise estrutural via Difração de Raios-X com auxílio do Método de Rietveld, análise microestrutural via MEV, além de algumas análises de EDS.

As amostras foram sinterizadas em determinadas condições de pressão, temperatura e tempo. Estas condições de sinterização podem ser verificadas na tabela 6 que se encontra no capítulo 3.

4.1 Mistura/Moagem e Homogeneização

Foi realizado um estudo simplificado do tempo de mistura/moagem dos pós de WC e Co, no qual foram feitas misturas em tempos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Após cada mistura, as amostras foram sinterizadas na condição 5 GPa – 1400°C – 1minuto. As figuras 38-43 mostram as micrografias das amostras sinterizadas.

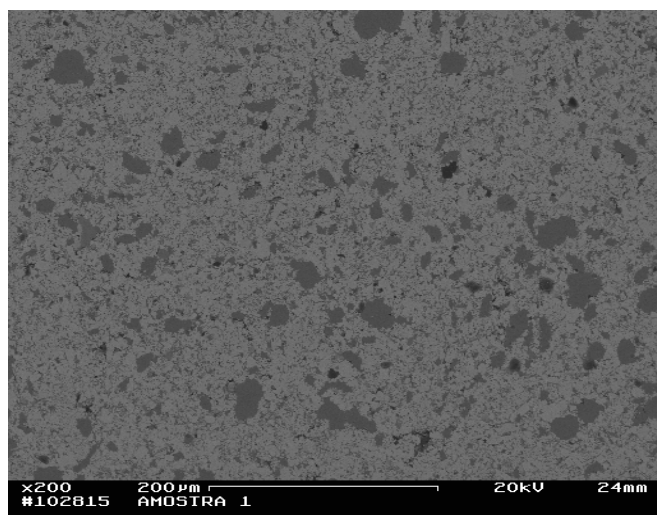


Figura 38. Amostra sinterizada – mistura 10 minutos.

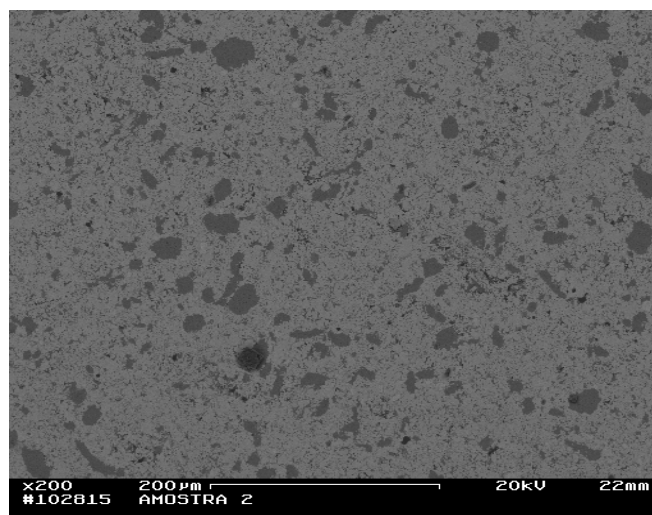


Figura 39. Amostra sinterizada – mistura 20 minutos.

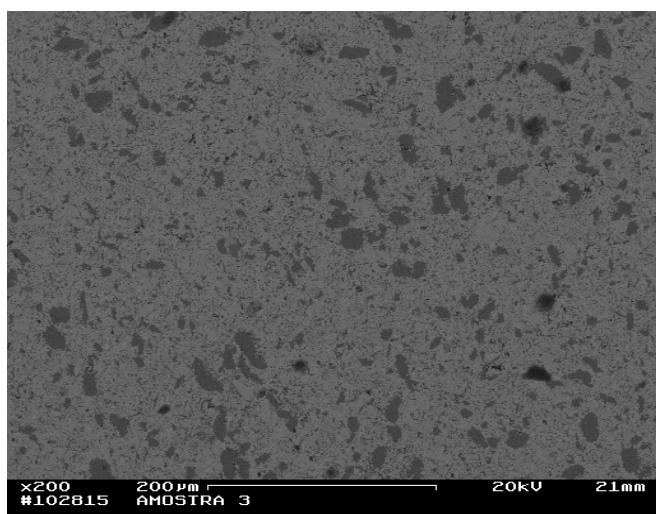


Figura 40. Amostra sinterizada – mistura 30 minutos.

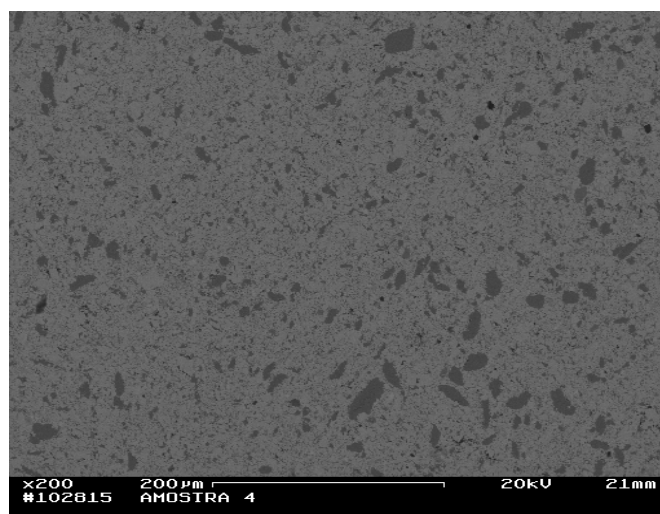


Figura 41. Amostra sinterizada – mistura 40 minutos.

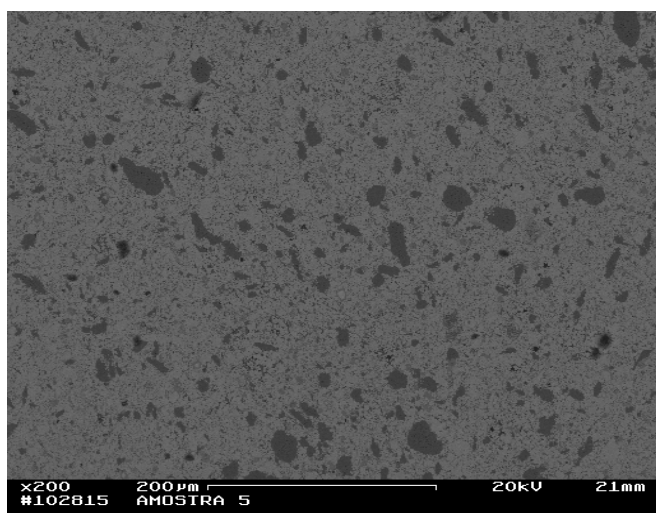


Figura 42. Amostra sinterizada – mistura 50 minutos.

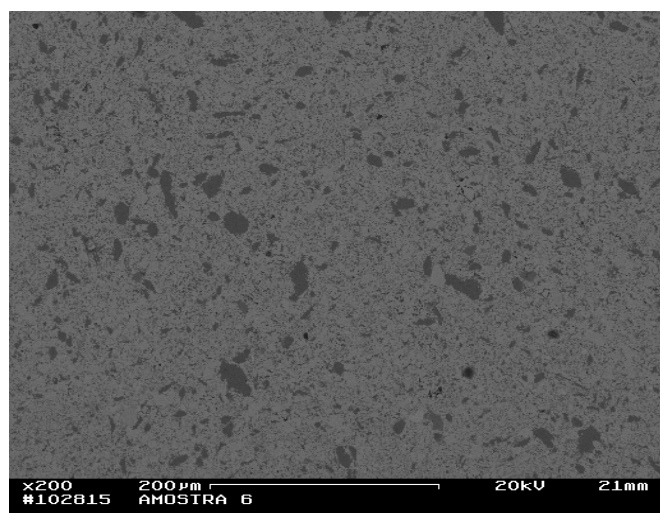


Figura 43. Amostra sinterizada – mistura 60 minutos.

Os “lagos” de Co diminuem sensivelmente com o aumento no tempo de mistura, de 10 a 40 minutos. De 40 a 60 minutos não se verifica ganho em distribuição do Co e homogeneização, o que é marcado pela diminuição do tamanho das poças de Co. Desta forma, foi adotado 40 minutos como melhor tempo de mistura para este estado.

4.2 Densificação

Com o processamento do material, conforme condições estabelecidas nos itens 3.2, 3.3 e 3.4, foram obtidos compactos sinterizados cujas medidas de densificação foram realizadas como mencionado no item 3.6.1.

Deve-se, previamente, considerar que a densificação foi medida através do Método de Arquimedes, e considerando que temos amostras impregnadas por grafite, estes resultados podem ter sofrido alguma alteração. Este grafite superficial é proveniente da cápsula (cilindro de aquecimento) de confinamento das mistura WC-Co, e após a sinterização se torna difícil remover completamente o filme superficial.

A tabela 7 mostra que houve variação da densificação com os parâmetros de processamento. Observa-se que as amostras sinterizadas na condição 8 apresentaram densificação da ordem de 94% da teórica com desvio padrão insignificante. As amostras da condição 7 apresentaram densificação um pouco inferior, mas indica que a temperatura influencia sensivelmente na consolidação deste material. Pode-se, também, observar um leve ganho de densificação nas amostras sinterizadas num tempo de 1 minuto (amostras das condições 1 - 9), frente às amostras sinterizadas num tempo de 2 minutos (amostras das condições 10 - 18).

De uma maneira geral, não há uma forte influência dos tempos e das temperaturas de sinterização empregadas, no efeito da densificação. Isto pode ser atribuído ao efeito das altas pressões, as quais geram defeitos nas amostras, reduzindo a densificação independente do tempo e temperatura de sinterização – o que será mais bem entendido adiante. Vale lembrar que elevações nos parâmetros tempo e/ou temperatura de sinterização tendem a aumentar a densificação dos compactos até certo limite, o que aqui foi suprimido, provavelmente devido às altas pressões.

Os defeitos gerados pelas altas pressões poderiam ser explicados por:

I - Este material foi sinterizado a partir do pó solto, o qual foi compactado junto com a célula reativa (figura 34) no DAP a pressões da ordem de 5 GPa.

Segundo Bobrovnichii (2005), há o aprisionamento do ligante na estrutura rígida formada durante a compactação inicial. Isto faz com que o ligante não se espalhe corretamente, dificultando o preenchimento dos espaços vazios;

Tabela 7 – Resultados de densificação das amostras sinterizadas.

AMOSTRA	PARÂMETROS	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (g/cm³)	DENSIFICAÇÃO (%)	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	14,02	96	0,55
1	3 GPa – 1 minuto - 1200°C	11,98	82	1,28
2	3 GPa – 1 minuto - 1300°C	13,08	90	0,84
3	3 GPa – 1 minuto – 1400°C	13,02	89	0,04
4	4 GPa – 1 minuto - 1200°C	12,36	85	0,02
5	4 GPa – 1 minuto – 1300°C	13,11	90	0,25
6	4 GPa – 1 minuto – 1400°C	12,91	88	0,62
7	5 GPa – 1 minuto – 1200°C	13,44	92	0,74
8	5 GPa – 1 minuto – 1300°C	13,68	94	0,08
9	5 GPa – 1 minuto - 1400°C	12,26	84	2,24
10	3 GPa – 2 minutos - 1200°C	13,12	90	0,38
11	3 GPa - 2 minutos - 1300°C	12,67	87	0,60
12	3 GPa - 2 minutos - 1400°C	13,00	89	1,20
13	4 GPa - 2 minutos - 1200°C	12,12	83	0,10
14	4 GPa - 2 minutos - 1300°C	11,71	80	1,40
15	4 GPa - 2 minutos - 1400°C	11,81	81	1,08
16	5 GPa – 2 minutos - 1200°C	12,94	89	0,12
17	5 GPa - 2 minutos - 1300°C	12,43	85	0,31
18	5 GPa - 2 minutos - 1400°C	13,24	91	0,23

II – A distribuição de tensões não é homogênea em toda a amostra (estado não-hidroestático), o que gera gradientes de tensões, causando cisalhamento entre camadas, gerando trincas (defeitos).

Além disso, o próprio manuseio dos pós após a mistura pode levar à segregação do Co, prejudicando a homogeneidade da mistura. A má distribuição do Co pode levar à deficiência da sinterização em fase líquida, promovendo menor fechamento dos poros e, reduzindo a densificação do material.

Cabe também ressaltar que os resultados de densificação aqui apresentados podem ter sofrido certas variações, face à enorme dificuldade de remoção do filme de carbono que fica impregnado nas superfícies das amostras – mais em umas do que em outras – pois as amostras, após sinterização HPHT, são bastante irregulares do ponto de vista geométrico. As amostras com mais grafite impregnado tem maior fechamento de poros superficiais da amostras, levando, erroneamente, a um maior valor de densificação. Este carbono fica residual mesmo após o lixamento das amostras, e limpeza das mesmas em ultra-som, em meio a álcool isopropílico.

4.3 Dureza

A dureza foi tomada como indicada no item 3.6.2, e as figuras 44-49 mostram algumas indentações (impressão deixada na amostra pelo penetrador do ensaio de dureza) obtidas no referido ensaio. Para isso as amostras foram preparadas metalograficamente conforme item 3.5. Nas figuras 44-47 (amostras 1 e 15), pode-se observar trincas oriundas da ação do indentador do ensaio de dureza (setas finas), e trincas pré-existentes (setas largas). Já nas figuras 48-49 (amostra 0) não se observa tais trincas pré-existentes. Com isto, pode-se afirmar que estas trincas são provenientes da etapa de sinterização via HPHT, ou seja, a alta pressão promove o surgimento de trincas, devido às tensões de cisalhamento existentes no material, que são oriundas de gradiente de pressão.

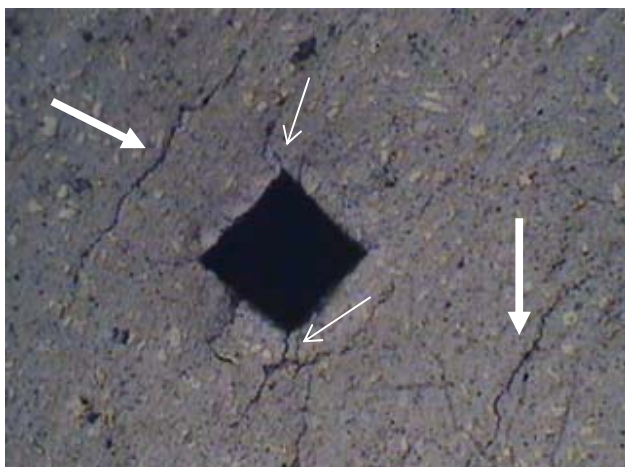


Figura 44. Indentação na amostra 1 (3 GPa/1200°C/1 minuto) em 125X de aumento.

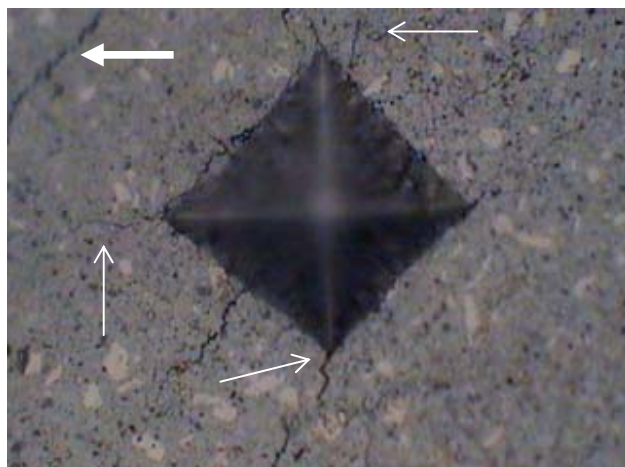


Figura 45. Indentação na amostra 1 (3 GPa/1200°C/1 minuto) em 200X de aumento.



Figura 46. Indentação na amostra 15 (4 GPa/1400°C/2 minuto) em 125X de aumento.

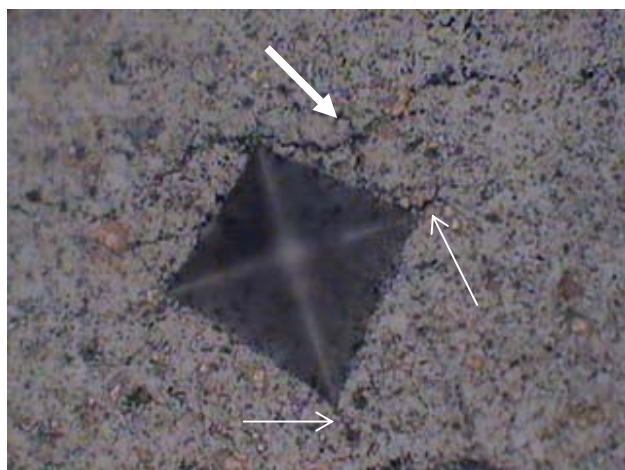


Figura 47. Indentação na amostra 15 (4 GPa/1400°C/2 minuto) em 200X de aumento.

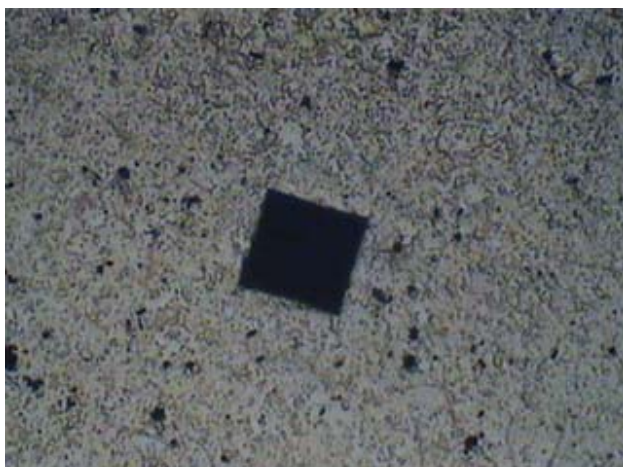


Figura 48. Indentação na amostra 0 (convencional) em 125X de aumento.



Figura 49. Indentação na amostra 0 (convencional) em 200X de aumento.

A existência dessas trincas e/ou a presença de uma fase indesejada (que será mais bem esclarecida no item 4.5) são os prováveis fatores responsáveis pelos valores de dureza encontrados. A tabela 8 mostra os valores de dureza Vickers para as amostras de metal duro sinterizado em altas pressões. O resultado da amostra 12 não aparece devido a problemas técnicos na medição da mesma.

Também está presente a amostra denominada 0, sinterizada via metalurgia do pó convencional, que apresentou uma dureza em torno de 9 GPa. Pode-se notar que as amostras 9, 15 e 16, apresentaram valores de dureza em torno de 10 GPa, o que condiz com a literatura (ver tabela 2). As demais amostras apresentam dureza média num patamar de 8 GPa, o que está um pouco abaixo dos valores citados na literatura, para metal duro com 10%pCo sinterizado convencionalmente, a partir de pós grosseiros [Richter, V.; Ruthendorf, M.V.,1999].

Fazendo um paralelo entre densidade e dureza, era de se esperar que as amostras mais densas apresentassem os mais elevados níveis de dureza, ou seja, a amostra 8 deveria ser mais dura que as 9, 15 e 16, o que não se verifica. Isto é explicável pela deficiência nas medidas de densificação, conforme já explanado.

Tabela 8. Dureza Vickers em cada condição de sinterização.

AMOSTRA	PARÂMETROS	DUREZA (GPa)	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	8,7	0,32
1	3 GPa – 1 minuto - 1200°C	7,3	0,31
2	3 GPa – 1 minuto - 1300°C	8,2	0,41
3	3 GPa – 1 minuto – 1400°C	7,9	0,25
4	4 GPa – 1 minuto - 1200°C	7,0	0,05
5	4 GPa – 1 minuto – 1300°C	7,2	0,95
6	4 GPa – 1 minuto – 1400°C	8,2	0,25
7	5 GPa – 1 minuto – 1200°C	7,3	0,31
8	5 GPa – 1 minuto – 1300°C	7,9	0,31
9	5 GPa – 1 minuto - 1400°C	9,8	3,11
10	3 GPa – 2 minutos – 1200°C	7,6	0,38
11	3 GPa - 2 minutos - 1300°C	7,6	0,21
13	4 GPa - 2 minutos - 1200°C	7,1	0,52
14	4 GPa - 2 minutos - 1300°C	7,4	0,57
15	4 GPa - 2 minutos - 1400°C	10,6	2,31
16	5 GPa – 2 minutos - 1200°C	10,6	3,12
17	5 GPa - 2 minutos - 1300°C	6,9	1,85
18	5 GPa - 2 minutos - 1400°C	5,8	1,03

É importante e oportuno estabelecermos uma rápida distinção acerca da dureza das amostras sinterizadas convencionalmente, com a da amostra 15, cujos valores são de 8,7 e 10,6 GPa, respectivamente. Este ganho em dureza pode ser atribuído à aplicação de 4 GPa de pressão, promovendo maior consolidação, obrigando a formação de um elevado número de pontos de contato interpartículas,

sobretudo WC-WC. Vale informar que na temperatura de 1400°C, já há vasta formação de fase líquida, pela formação do eutético WC-Co, que em pressão atmosférica, ocorre em torno de 1275°C. A citada fase líquida pode ser vista a seguir, na avaliação microestrutural das amostras.

Comparando os valores obtidos nas amostras 9 e 15, o acréscimo de tempo de sinterização de uma para outra, promove uma maior dureza e menor dispersão no valores. Isto pode ser atribuído ao maior tempo, que propicia uma maior difusão de WC, bem como uma melhor formação da fase líquida de Co. Ambos os eventos contribuem ao fechamento de porosidade e eliminação parcial das trincas formadas pelas altas pressões. Esta explicação pode também se basear no fato da pressão utilizada na amostra 15 ser 1 GPa inferior à empregada na amostra 9, ou seja, pressões inferiores geram gradientes menores, levando a uma menor quantidade de defeitos (trincas).

Como era de se esperar – já comprovado por Rodrigues et al (2005) - a associação das pressões baixas, tempos curtos e temperaturas inferiores, contribuem às baixas densificações.

Em adição, vale informar que as dispersões dos valores de dureza, sobretudo para as amostras que apresentaram os melhores resultados (15), podem ser significativamente minorados, e os valores de dureza melhorados, se as amostras sofrerem uma etapa de pré-compactação, antes da sinterização termobárica, pois o fato de se ter trabalhado com pó solto aumenta a porosidade inicial, gera gradientes de densidade a verde (após aplicação da alta pressão), o que amplifica a geração de trincas, oriundas das altas pressões.

Para os gráficos das figuras 50-55 observa-se uma tendência geral de aumento da dureza das amostras sinterizadas por altas pressões, quando mantidos constantes o tempo e a pressão e, elevado a temperatura. Como era de se esperar, a elevação da temperatura propicia uma sinterização mais efetiva. Tal evento só não aconteceu para as amostras sinterizadas a 5GPa durante 2 minutos, onde a pressão pode ter atuado de forma deletéria (maior número de trincas indesejadas).

Não se pode deixar de mencionar que, de acordo com Schubert, W.D. et al,1998, tem-se uma dureza elevada quando se tem redução na granulometria do pó e/ou quando são adicionados inibidores de crescimento de grãos, o que não ocorre no material produzido, pois o mesmo foi produzido com pós grosseiros e livre de qualquer aditivo, uma vez que não é alvo deste trabalho.

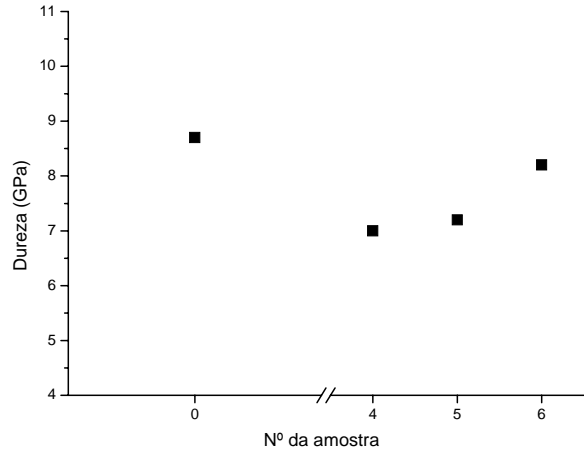
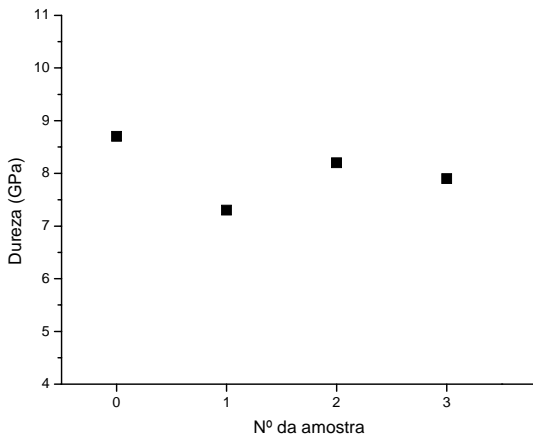


Figura 50. Dureza das amostras nº 0 -1- 2- 3.

Figura 51. Dureza das amostras nº 0 -4- 5- 6 .

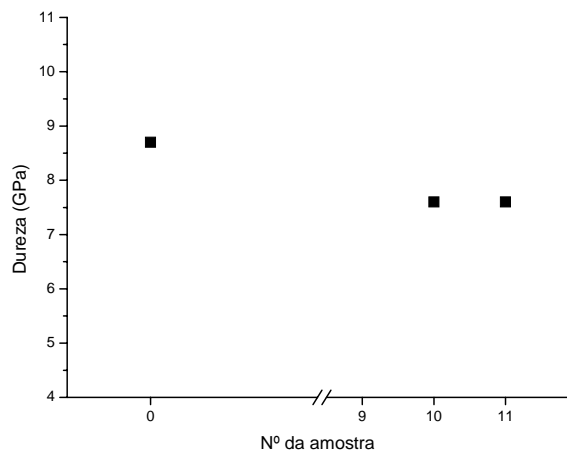
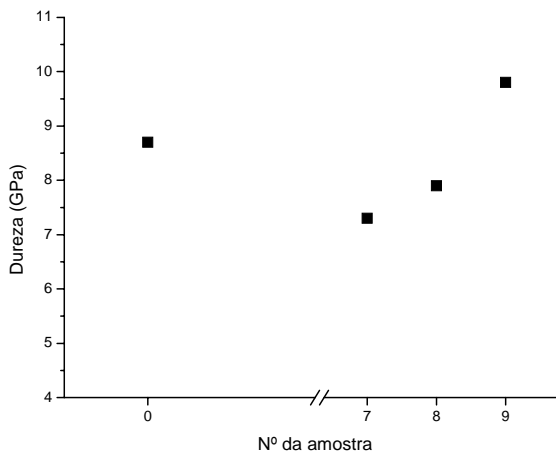


Figura 52. Dureza das amostras nº 0 -7- 8- 9 .

Figura 53. Dureza das amostras nº 0 -10- 11.

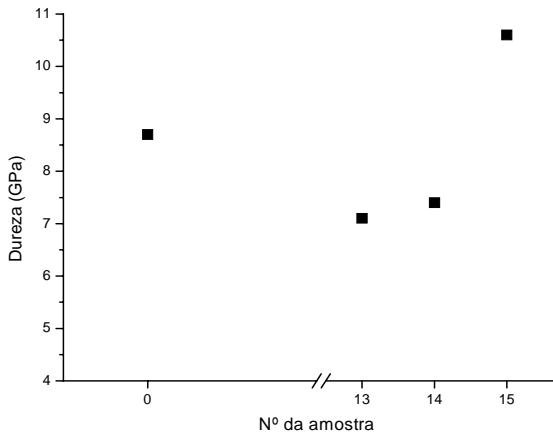


Figura 54. Dureza das amostras nº 0 -13- 14- 15.

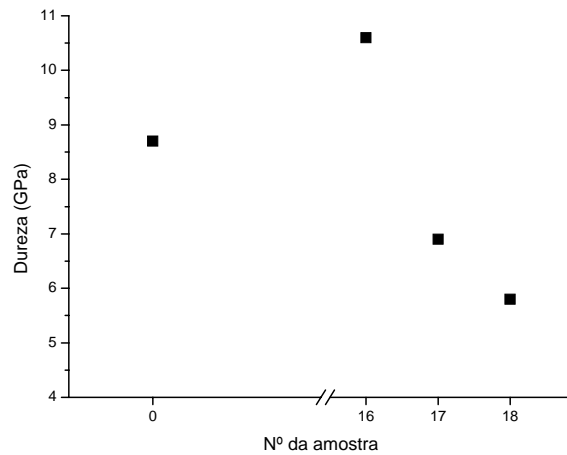


Figura 55. Dureza das amostras nº 0 -16- 17- 18.

4.4 Tenacidade à Fratura

Os valores de tenacidade à fratura foram calculados utilizando os procedimentos descritos no item 3.6.3 e, os resultados estão mostrados no gráfico da figura 56. O resultado da amostra 12 não aparece devido a problemas técnicos na medição da mesma.

Nota-se que a tendência observada nas medidas de dureza se repete nas de tenacidade. Em geral, há um aumento da tenacidade considerando os valores de cada grupo, ou seja, quando mantidos constantes o tempo e a pressão e, elevando a temperatura temos um aumento da tenacidade (redução da viscosidade da fase ligante). Da mesma forma que nas medidas de dureza, isto não aconteceu somente para as amostras sinterizadas a 5GPa durante 2 minutos, onde o efeito da pressão foi mais pronunciado (geração de trincas ora esperadas).

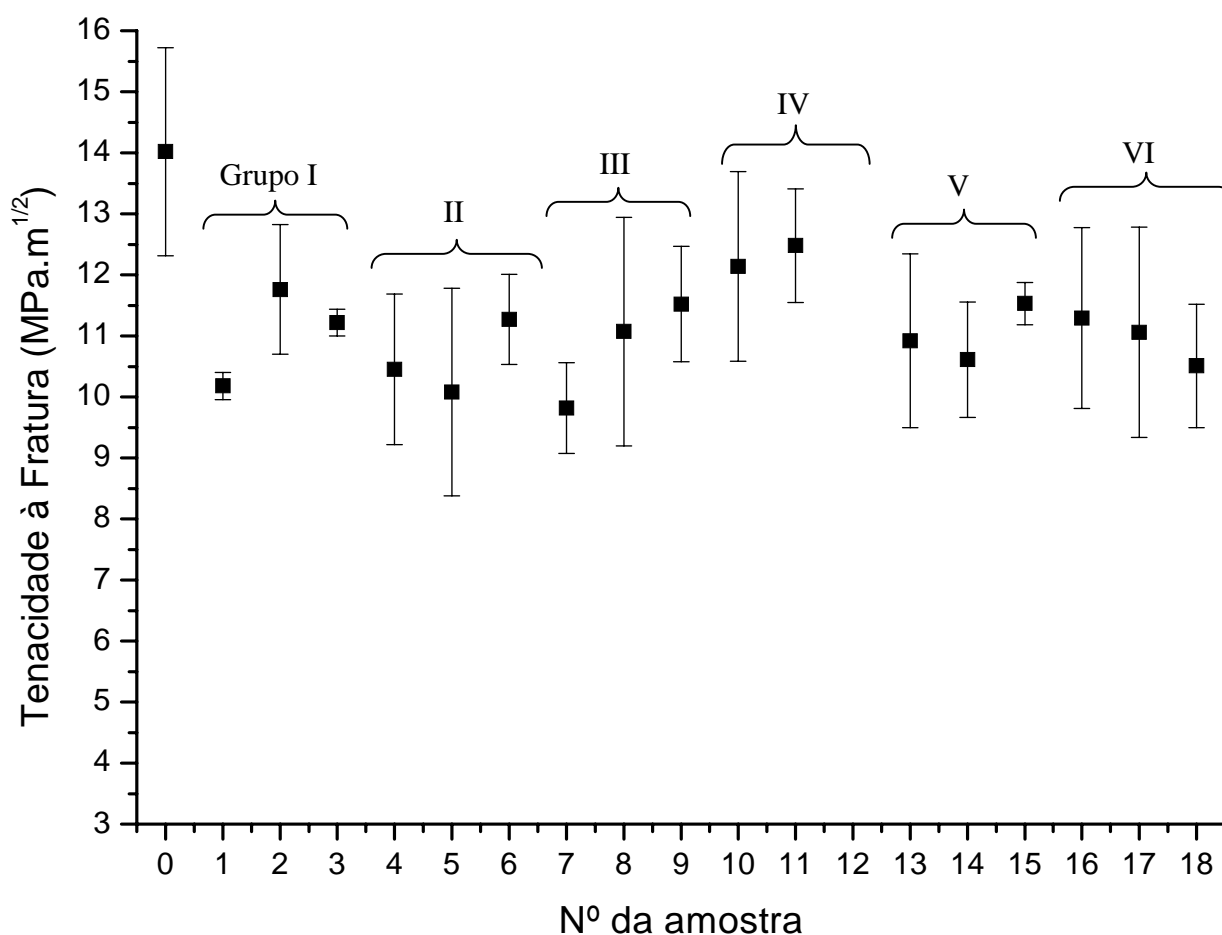


Figura 56. Resultados de tenacidade à fratura em cada condição de sinterização conforme legenda considerando o desvio padrão.

Levando-se em conta os desvios das medidas, além de termos que considerar que estes valores foram calculados com base no ensaio de dureza, pode-se dizer que os resultados estão num patamar de 11 MPa.m^{1/2} - o que está perfeitamente de acordo com a literatura [Arenas, F. J. et al, 1999] - desconsiderando o valor relativo à amostra 0 que está superior. O que era de se esperar, pois observando a figura 49, vê-se uma amostra com trincas de indentação muito pequenas, além de a mesma estar isenta de outras trincas, mostrando um material mais tenaz que os produzidos via HPHT, o que foi comprovado com os resultados de tenacidade à fratura.

Quando o material apresenta trincas oriundas do processamento, a trinca formada pela indentação pode ser amplificada pelas trincas de processamento, cujo somatório será maior do que o comprimento das trincas de indentação, o que se traduz na redução do valor da tenacidade à fratura.

4.5 Caracterização estrutural

Esta caracterização foi realizada por difração de Raios-X (conforme item 3.6.4) e EDS (conforme item 3.6.7) com objetivo de verificar as fases presentes no material produzido, bem como quantificá-las através do Método de Rietveld (conforme item 3.6.5). A figura 57 mostra um agrupamento dos espectros de difração de raios-X obtidos para as amostras sinterizadas neste trabalho. Observa-se que não há praticamente diferença entre os espectros de cada amostra. São observados os picos relativos às fases WC, e Co em 2 picos sobrepostos aos de WC. Também são observados em algumas amostras, um pico relativo à fase C (carbono). Contudo quando analisamos os difratogramas em separado (figuras 59-74), observamos que estes picos de C que aparecem nas amostras 1, 3, 7, 9 e 17, da figura 57, são os mais pronunciados, porém nas demais amostras podem-se observar picos menos pronunciados. Isto pode indicar que este C é relativo ao grafite utilizado para confecção da cápsula de sinterização. A figura 58 mostra o difratograma da amostra 0, onde se tem a presença da fase η ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$). Os difratogramas das amostras 13 e 15 não aparecem devido a problemas técnicos na medição das mesmas.

Ainda analisando as figuras 59-74, observamos que durante a sinterização ocorreu a formação, mesmo que pequenas quantidades (picos de baixa intensidade), dos compostos W_2C e/ou Co_3W .

Observa-se que o composto Co_3W está presente em todas as amostras, porém em quantidades diferentes, o que será visto posteriormente na quantificação destas fases via refinamento de Rietveld, indicando a influência dos parâmetros de sinterização no surgimento das fases η .

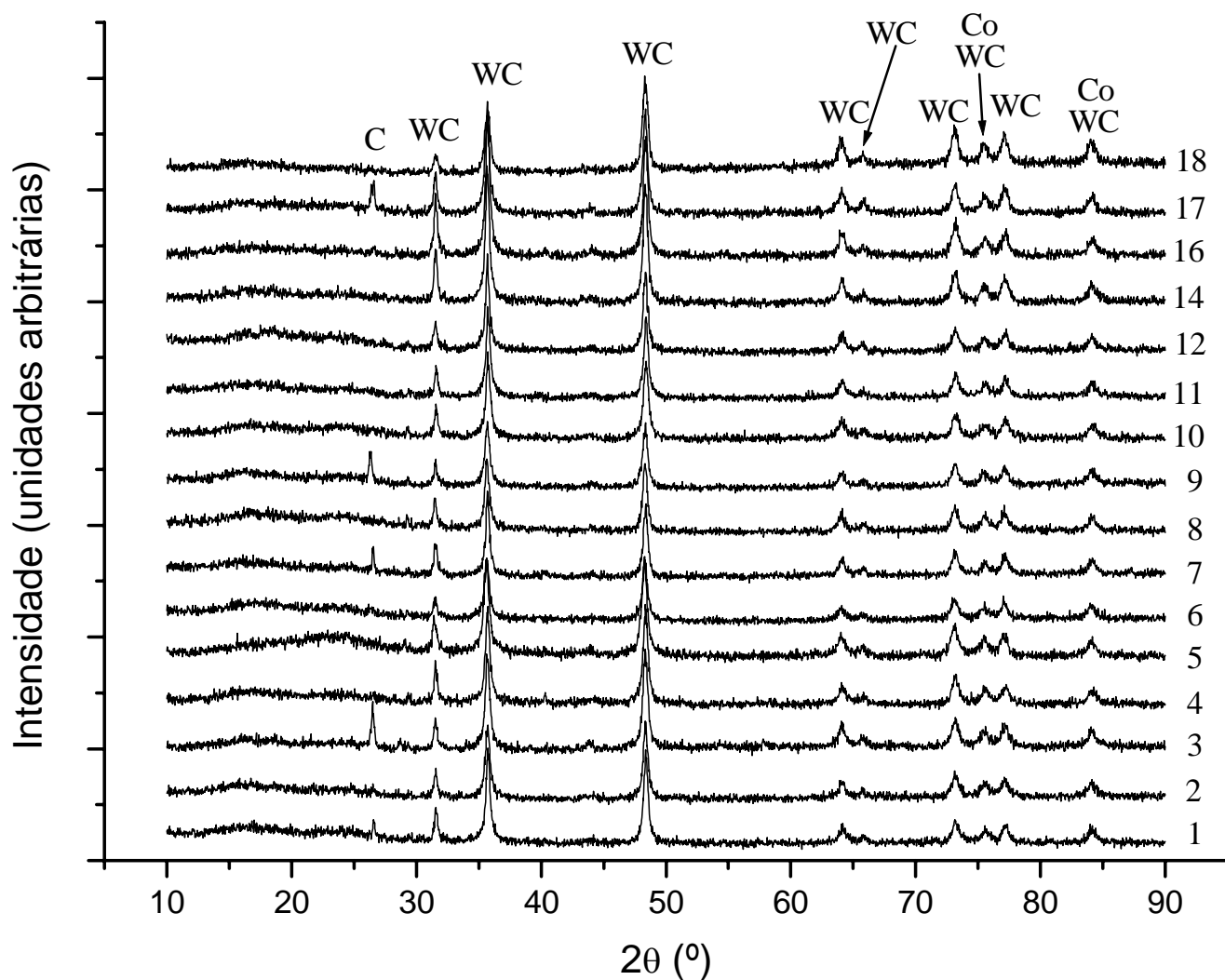


Figura 57. Difratograma das amostras sinterizadas.

A fase W_2C surge apenas em algumas amostras, principalmente para as condições mais brandas de tempo de sinterização. Isto pode ser um indicativo que esta fase, que é a primeira depleção do WC em C, é formada nas condições iniciais de sinterização, e que, com o aumento da temperatura e tempo a mesma se dissocia, formando Co_3W – o que será mais bem discutido a seguir.

Além disso, deve-se considerar que, exceto para fase WC que tem os seus picos bem pronunciados, os demais são de difícil identificação. Isto se deve ao fato dos difratogramas estarem com uma baixa resolução, ou seja, muito ruído. Com isso, fica, em alguns casos, difícil distinguir o que é pico de baixa intensidade ou ruído. Assim, no caso da fase W_2C , vê-se na tabela 9 (quantificação através de refinamento via método de Rietveld), que a mesma somente aparece nas amostras 3 e 5, e nos difratogramas pode ser identificada em mais amostras.

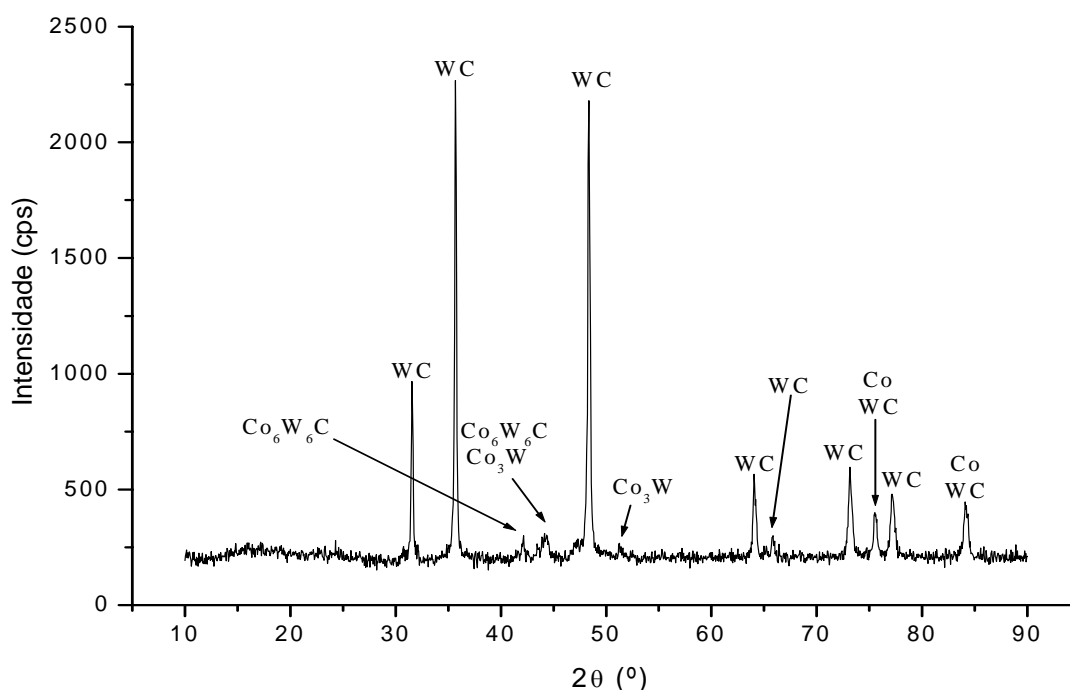


Figura 58. Difratograma da amostra 0 (convencional)

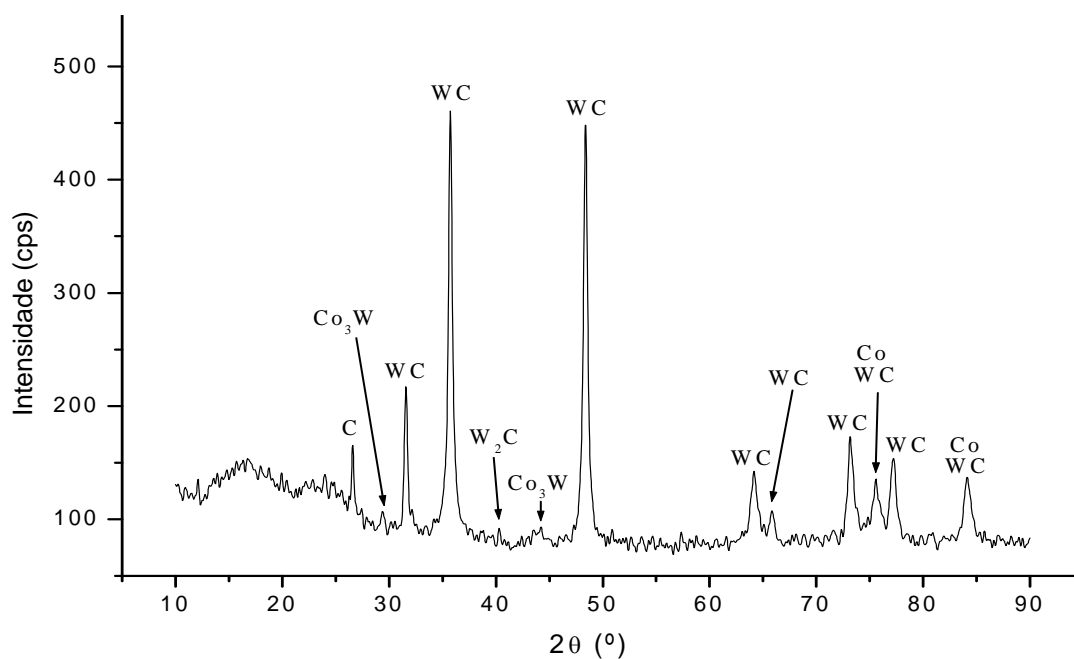


Figura 59. Difratograma da amostra 1 (3 GPa/1200°C/1 minuto)

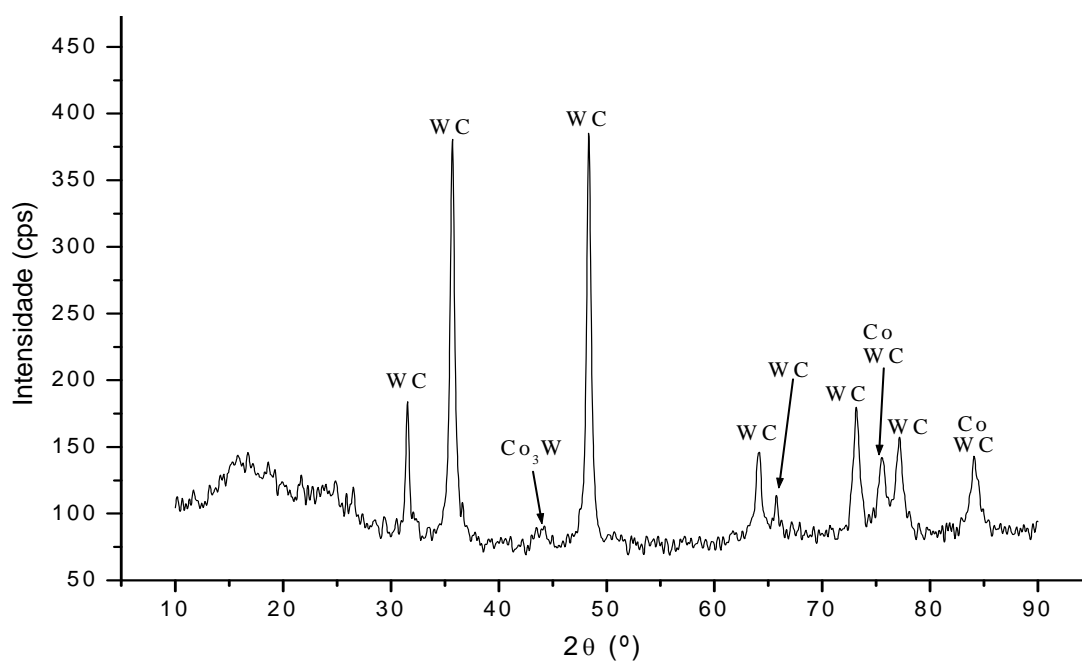


Figura 60. Difratograma da amostra 2 (3 GPa/1300°C/1 minuto)

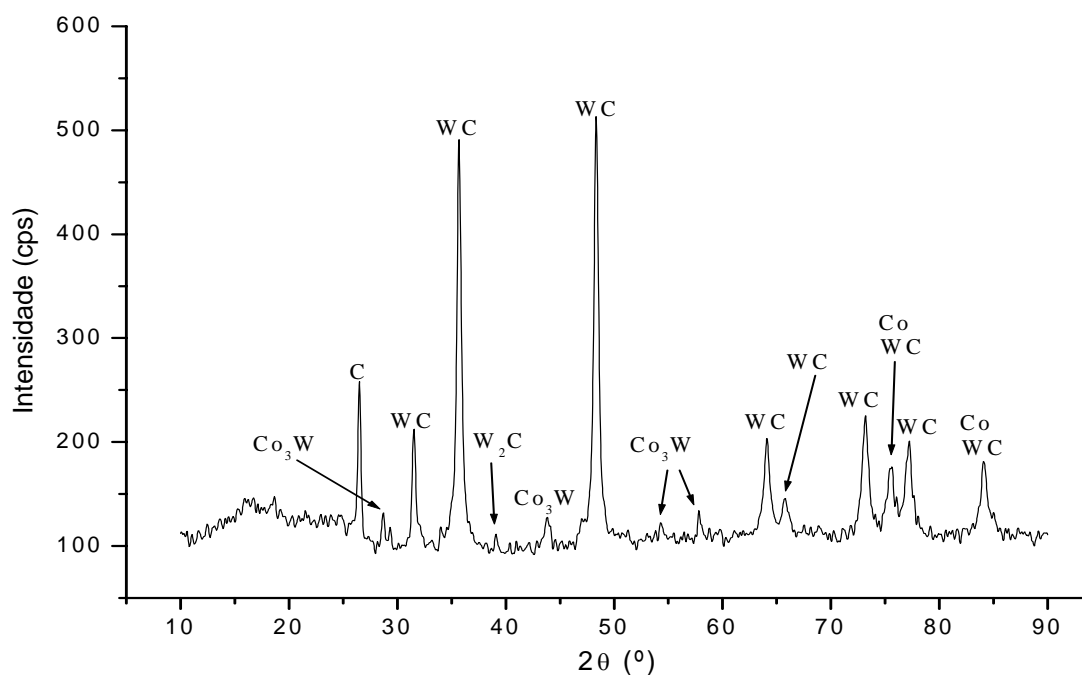


Figura 61. Difratoograma da amostra 3 (3 GPa/1400°C/1 minuto)

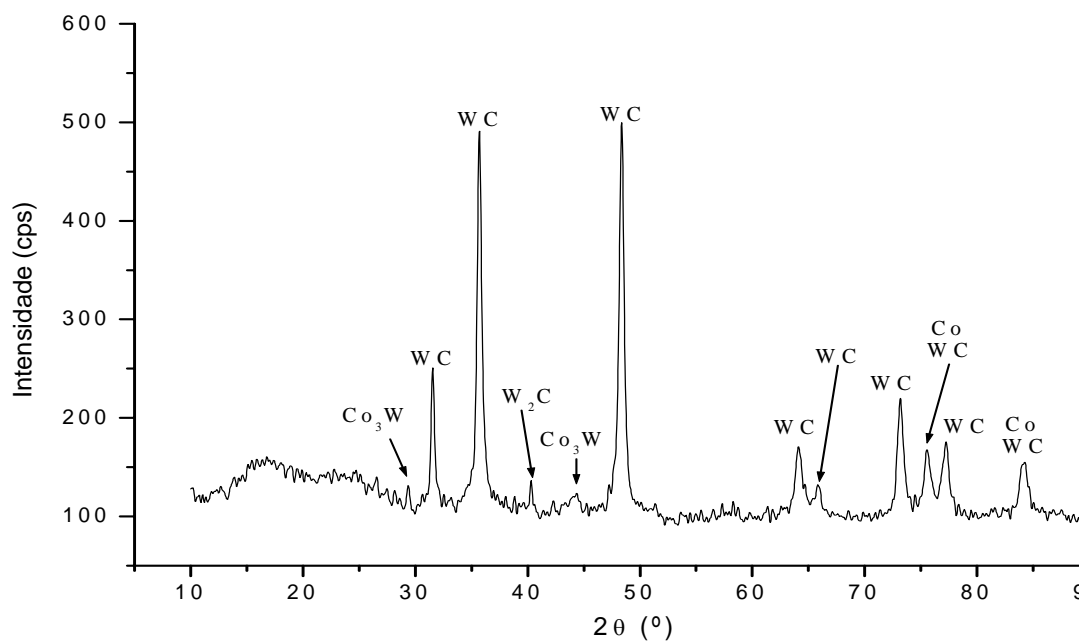


Figura 62. Difratoograma da amostra 4 (4 GPa/1200°C/1 minuto)

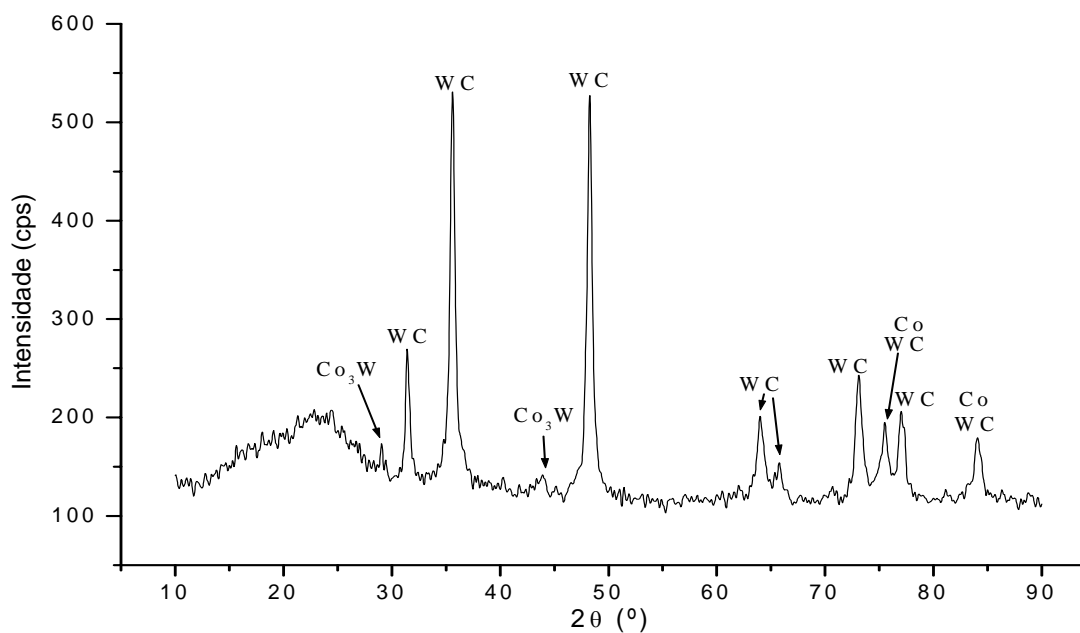


Figura 63. Difratoograma da amostra 5 (4 GPa/1300°C/1 minuto)

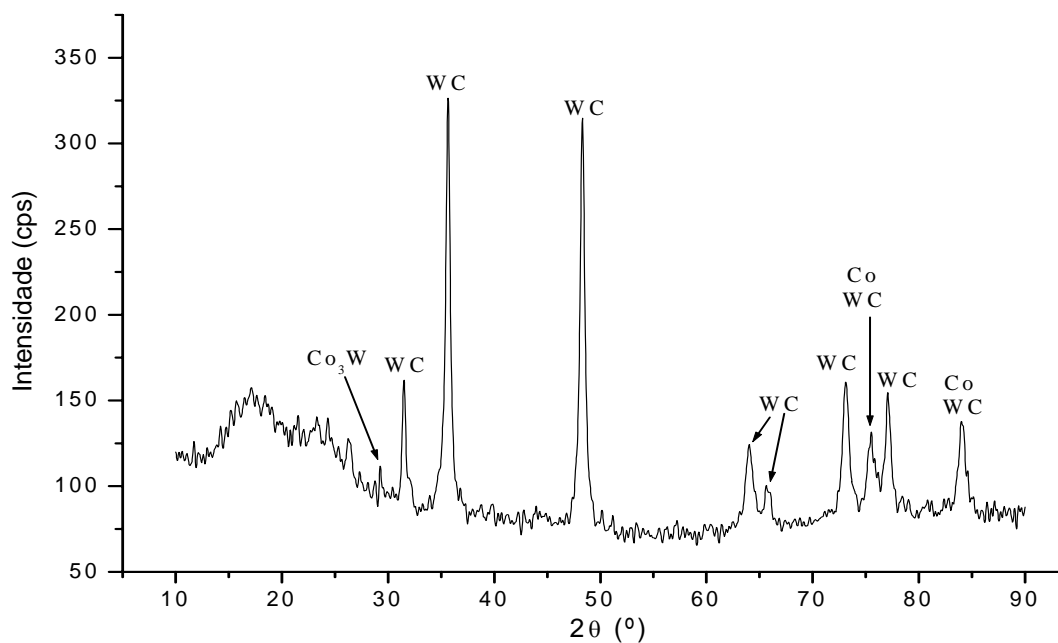


Figura 64. Difratoograma da amostra 6 (4 GPa/1400°C/1 minuto)

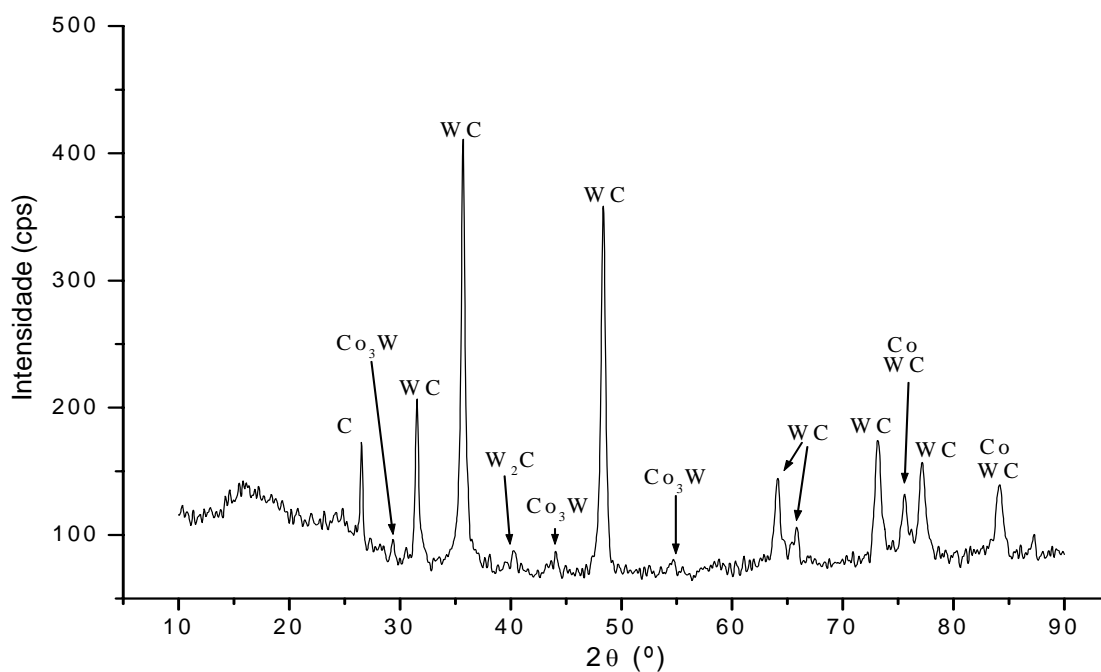
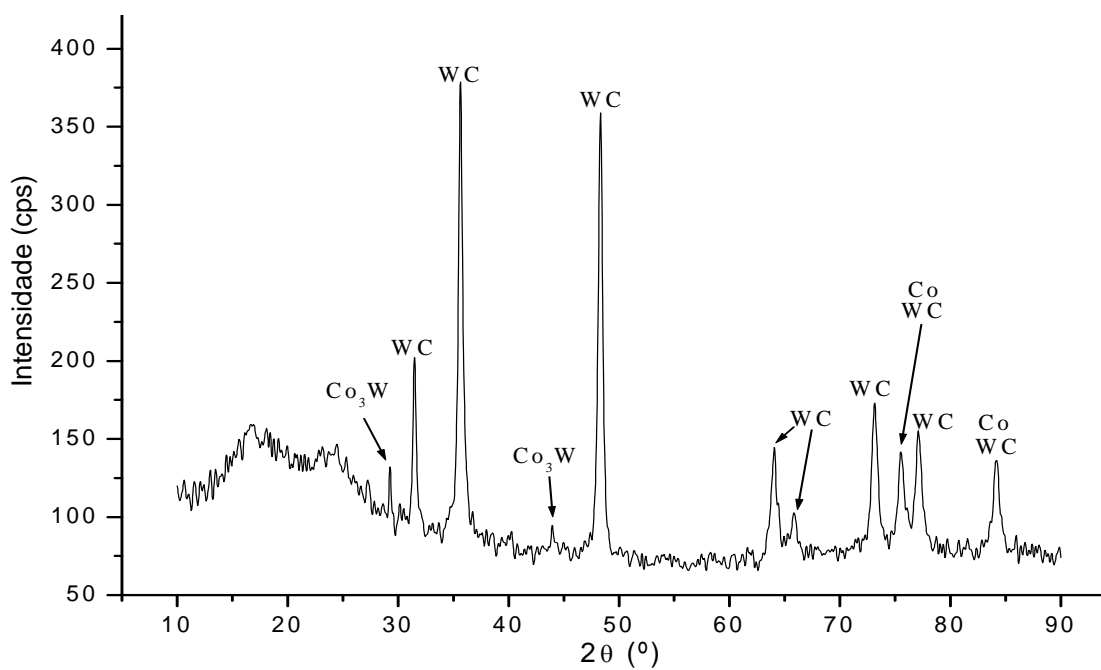


Figura 65. Difratoograma da amostra 7 (5 GPa/1200°C/1 minuto)



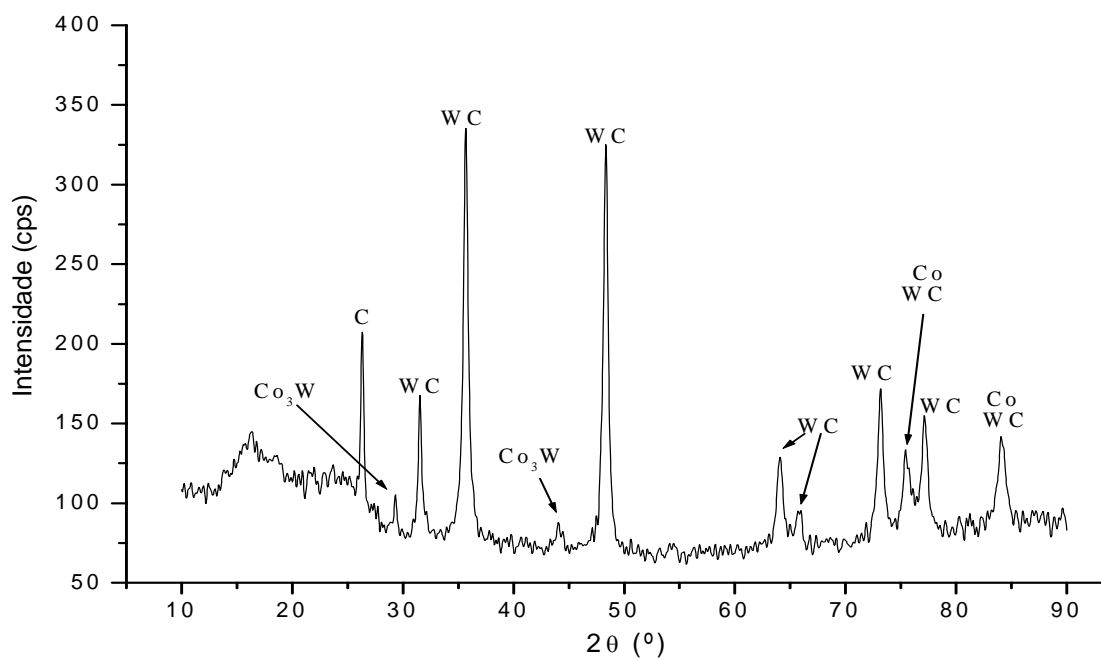
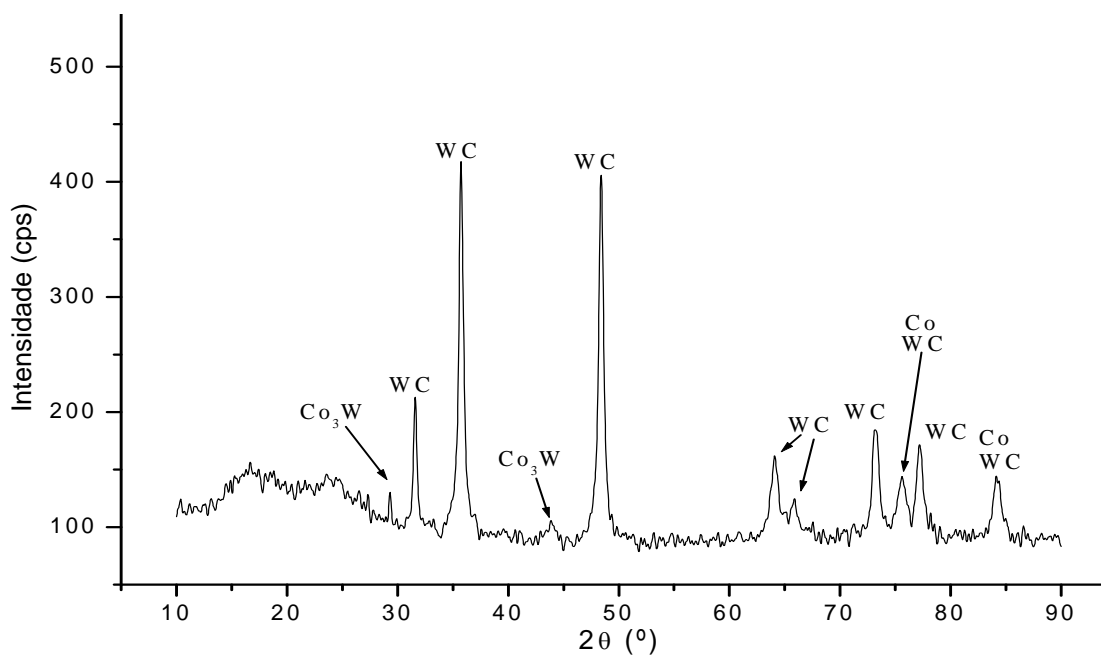


Figura 67. Difratoograma da amostra 9 (5 GPa/1400°C/1 minuto)



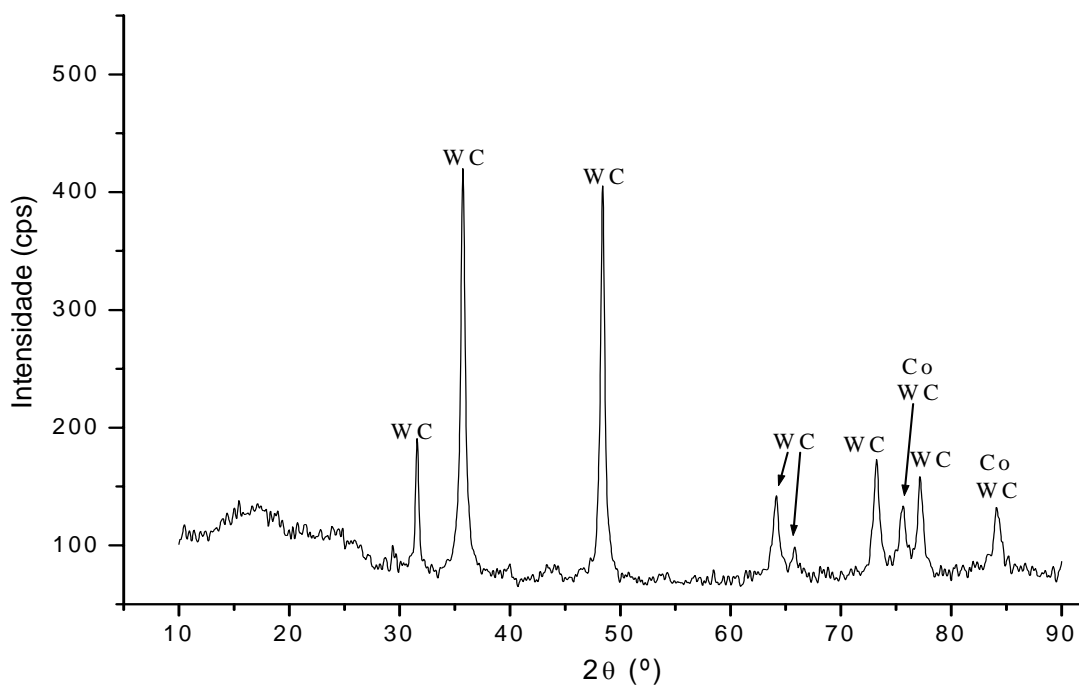
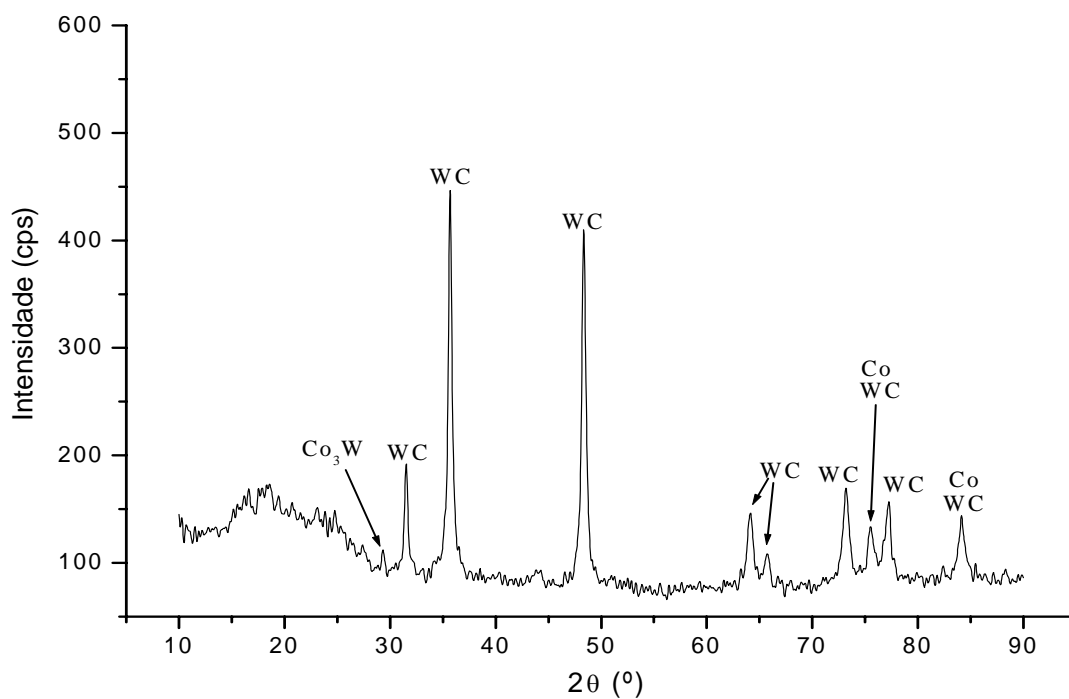


Figura 69. Difratoograma da amostra 11 (3 GPa/1300°C/2 minutos)



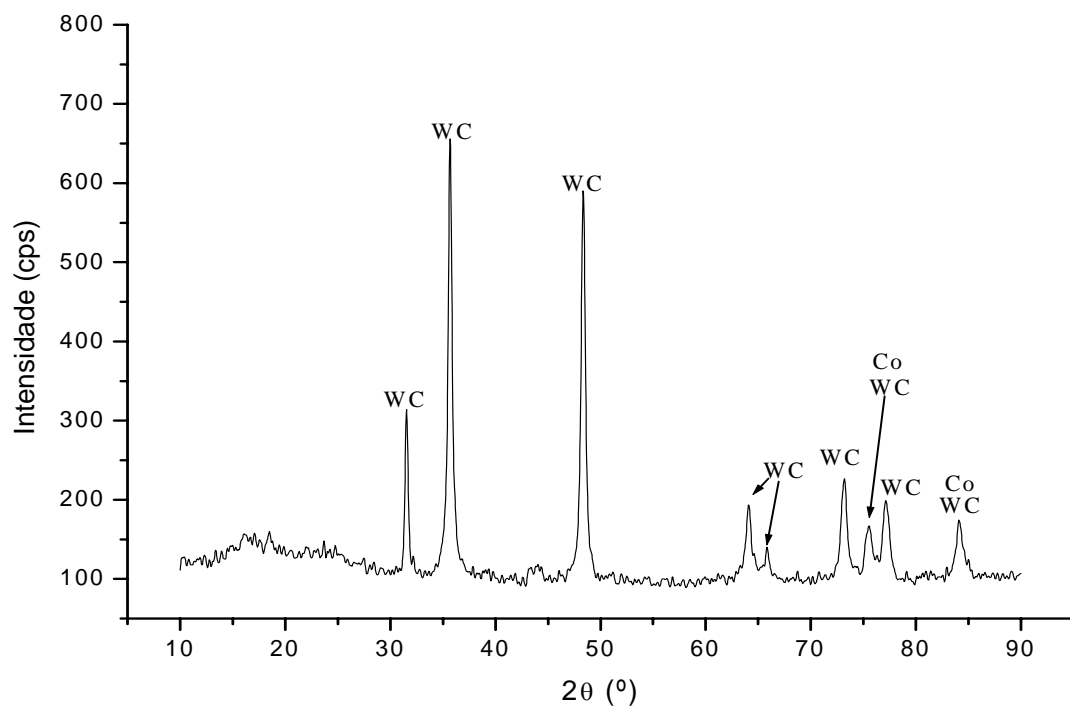
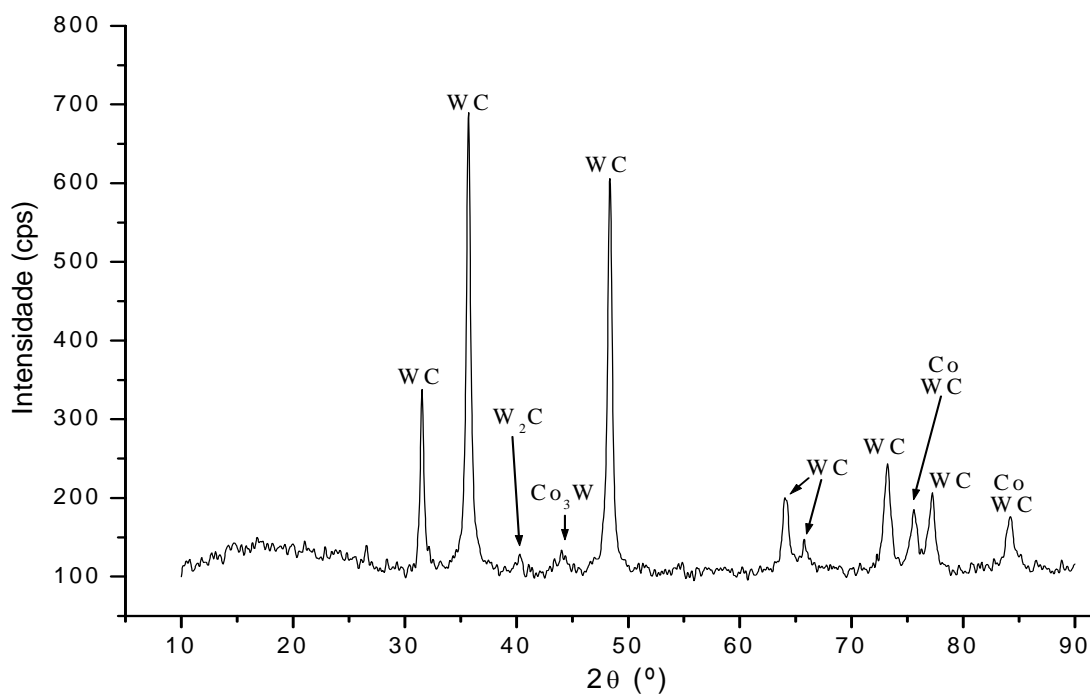


Figura 71. Difratoograma da amostra 14 (4 GPa/1300°C/2 minutos)



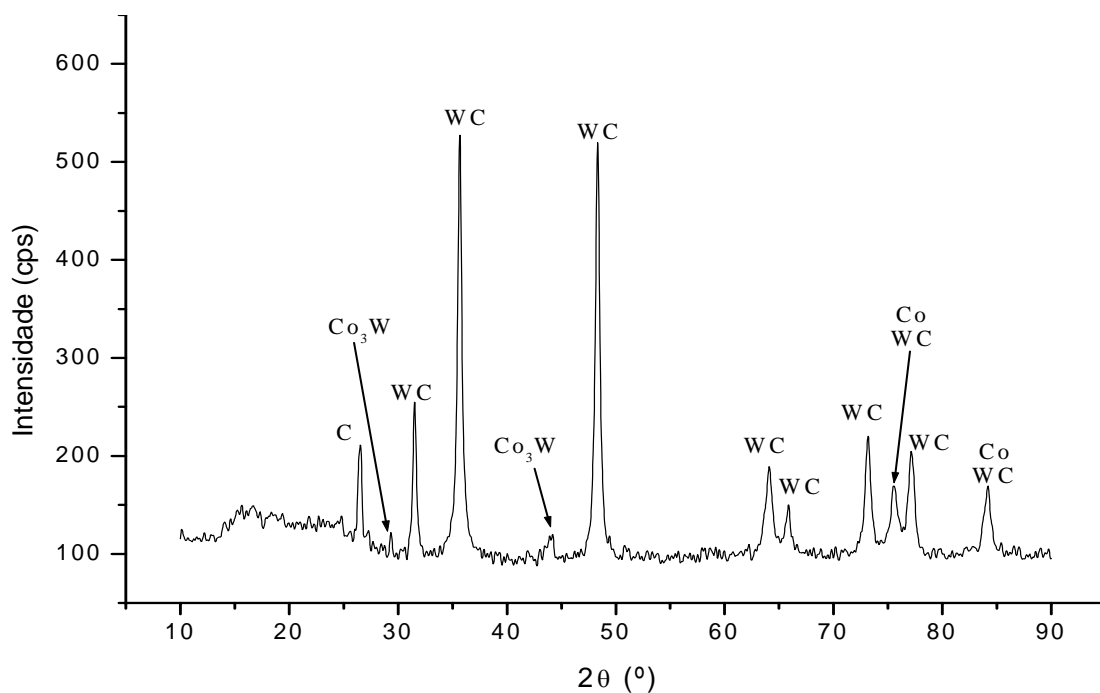
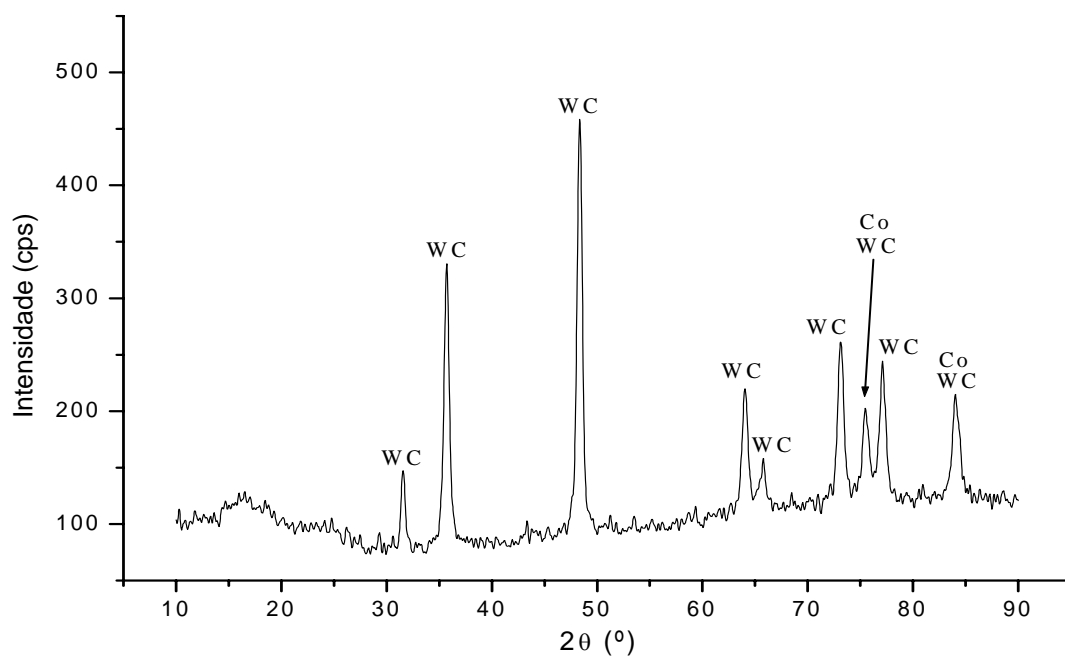


Figura 73. Difratoograma da amostra 17 (5 GPa/1300°C/2 minutos)



Os resultados numéricos, relativos às análises quantitativas dos compostos W_2C e Co_3W presentes, foram baseados no pico mais intenso de WC de cada difratograma. Assim os 10% em peso de cobalto presentes nas ligas foram ignorados. Desta forma, para considerar os valores reais dessas fases e de WC, considere-se a base de cálculo de 90%, conforme mostra a tabela 9 (os difratogramas com o refinamento quantitativo via método de Rietveld seguem no anexo I). Não foram feitas as análises nas demais amostras, pois se concebeu que os resultados obtidos neste grupo já seriam representativos do total.

Tabela 9. Quantidades de WC e das fases Co_3W e W_2C , presentes nas amostras.

AMOSTRA	PARÂMETROS	WC	W_2C	Co_3W
0	CONVENCIONAL	74,97	-	15,03
2	3 GPa – 1 minuto - 1300°C	71,01	-	18,99
3	3 GPa – 1 minuto – 1400°C	69,3	4,32	15,84
5	4 GPa – 1 minuto – 1300°C	73,71	3,24	13,05
6	4 GPa – 1 minuto – 1400°C	81,81	-	8,19
7	5 GPa – 1 minuto – 1200°C	83,7	-	6,3
9	5 GPa – 1 minuto - 1400°C	81,45	-	8,55
10	3 GPa – 2 minutos – 1200°C	80,46	-	9,54
11	3 GPa - 2 minutos - 1300°C	79,29	-	10,71
12	3 GPa - 2 minutos - 1400°C	80,64	-	9,36
15	4 GPa - 2 minutos - 1400°C	80,46	-	9,54
16	5 GPa – 2 minutos - 1200°C	80,1	-	9,9

Importante ressaltar que o composto Co_3W foi determinado em quantidades consideráveis, para todas as amostras. Esta fase deve ser uma das responsáveis pelos valores de dureza ligeiramente inferiores aos encontrados na literatura (além das trincas de processamento). Outro fenômeno de interesse é que a maioria das amostras não apresentaram a fase W_2C . Isto quer dizer que dois eventos podem ter ocorrido: (1) as amostras apresentaram muito pouco carbono livre, promovendo a rápida depleção em WC; ou, muito mais provavelmente (2) de alguma forma, as altas pressões colaboraram com a dissociação do WC, difusão do W pela fase líquida de Co, formando rapidamente a fase Co_3W . A razão atômica Co/W de 3:1 explica-se pelo fato das regiões de difusão serem mais ricas em Co, obviamente, devido à fase líquida deste. O C remanescente, ou fica sob a forma de W_2C ou fica livre, na fase líquida formada de Co, não formando compostos com este último, face à baixa solubilidade e reatividade entre o par Co-C.

Aparentemente, não ocorreu a formação de outros compostos, como Co_2C , Co_3C , os quais são reportados na literatura [Rodrigues, et al, 2005] quando do uso da alta pressão em materiais que contém C e Co. Esses carbeto de cobalto provavelmente não se formaram devido à maior afinidade química do C pelo W do que pelo Co. Isto é um ponto positivo, pois os carbeto de Co são mais duros e quebradiços que os carbeto de tungstênio, o que poderia levar a uma redução ainda maior da dureza. Outro aspecto importante é que, além do pico de C existente em algumas amostras, fato já discutido anteriormente, não se vê outros picos de C, o que indica a manutenção do teor de C no carbeto, e não inclusão de carbono.

Em adição, é importante que ressaltemos que não houve qualquer adição de ligante/lubrificante orgânico, o que elimina a possibilidade de carbonização e/ou corbo-oxidação do material após a sinterização.

Também foram feitas análises via EDS (espectroscopia de dispersão de elétrons) em duas amostras (os espectros pontuais e quantitativos seguem no anexo II). Na figura 75 vemos a micrografia da amostra 0 (zero) sinterizada

convencionalmente. Os resultados qualitativos pontuais de EDS mostraram que:

- a) o ponto 1 é rico em C_6W_6C ;
- b) o ponto 2 tem WC livre em matriz de Co;
- c) o ponto 3 é rico em W_2C e algum W livre;
- d) o ponto 4 é rico em WC;
- e) o ponto 5 é rico em Co_3W .

Nesta amostra vê-se uma razoável distribuição da fase ligante, porém aparecem fases não desejáveis (frágeis), que são as fases W_2C , Co_3W e C_6W_6C .

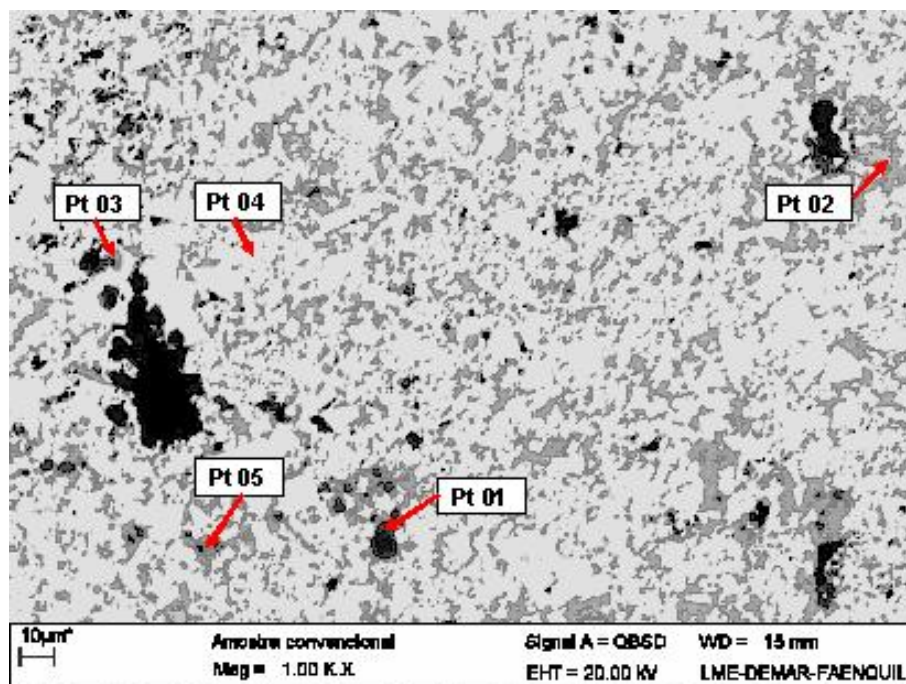


Figura 75. Micrografia do material obtido por sinterização convencional (amostra 0).

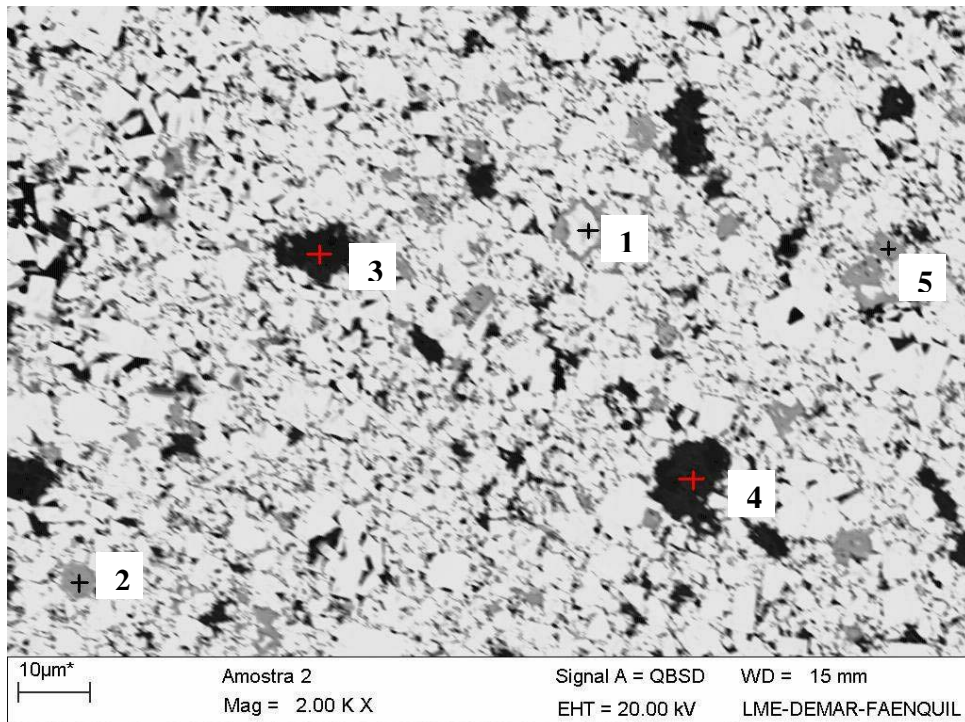


Figura 76. Microestrutura da amostra 2 (3 GPa/1300°C/1 minuto).

Na figura 76 tem-se a amostra 2, cujos resultados qualitativos são:

- o ponto 1 é rico em WC;
- o ponto 2 é rico em W_2C ;
- o ponto 3 é rico em Co;
- o ponto 4 é rico em Co;
- o ponto 5 é rico em W_2C ;

Nesta figura observa-se, além da fase ligante representada pelos pontos 3 e 4 (em preto) e a fase WC representada pelo ponto 1 (áreas mais claras), uma fase de coloração intermediária representada pelos pontos 2 e 5. A análise via EDS indica que estas regiões são ricas em W_2C . Contudo, não se pode deixar de mencionar que a análise via EDS mostra resultados pontuais, os quais são provenientes de uma região de interação (“pêra” de interação). Ou seja, este resultado mostra que estas regiões são ricas em W_2C , mas não afirma que são

compostas apenas desta fase, de forma que esta pode estar dispersa na matriz de Co.

4.6 Caracterização microestrutural

As imagens feitas por MEV (micrografias) foram obtidas como descrito no item 3.6.6.

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

A seguir são mostradas algumas micrografias do material sinterizado convencionalmente e via HPHT. Pode-se observar na figura 77 uma microestrutura característica de metal duro. Esta micrografia é da amostra 0, sinterizada convencionalmente em 1450°C e 60 minutos. Os componentes podem ser identificados a seguir:

- a) o ponto 1 é rico em WC;
- b) o ponto 2 é rico alguma fase intermediária e/ou carbetos mistos;
- c) o ponto 3 é rico em Co;

Nota-se uma boa distribuição da fase ligante, pouco ou nenhum crescimento de grão e uma terceira fase (ponto 2). Esta pode ter sido responsável pelo valor de dureza abaixo do esperado conforme visto na tabela 8.

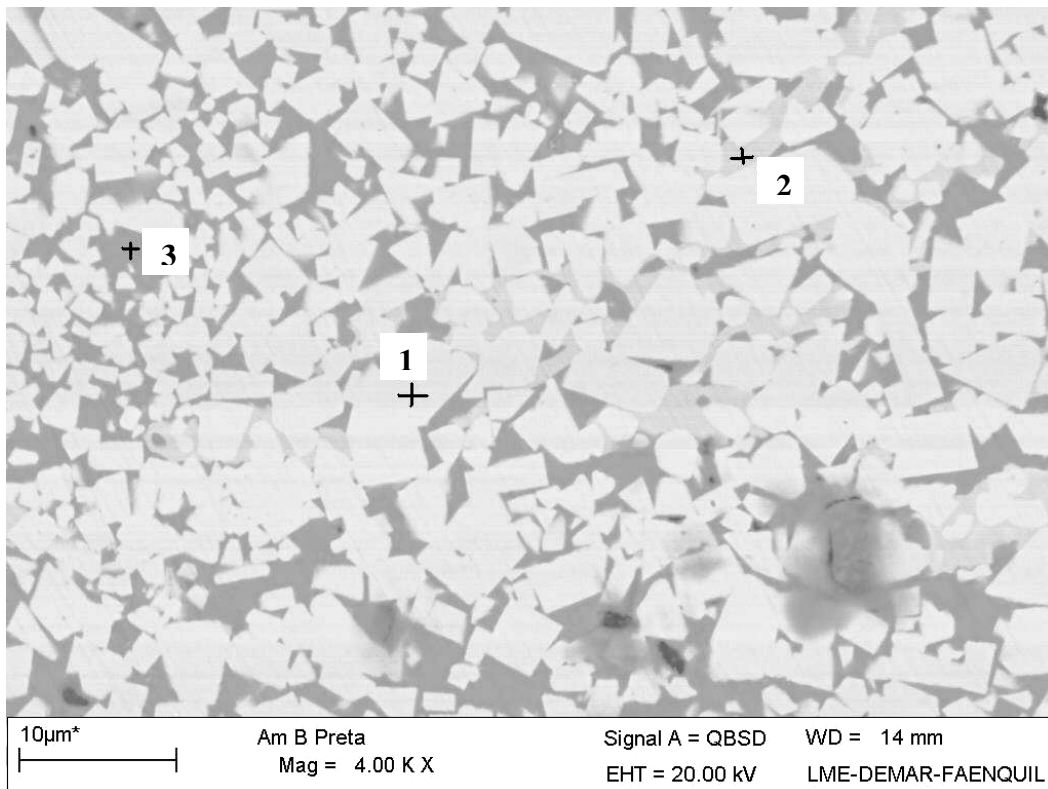


Figura 77. Micrografia da amostra 0 (sinterização convencional).

A figura 78 mostra a micrografia da amostra 2, sinterizada na condição de 3 GPa - 1300°C – 1 minuto. Nesta, consegue-se distinguir algumas fases que se diferenciam por tonalidades não muito acentuadas (ver setas). A cor cinza mais clara indicaria a fase carbídica (WC) com seus grãos facetados e, ocupando grande área. A cor cinza intermediário indicaria um composto secundário (fase indesejada), possivelmente uma fase intermediária e/ou o carbeto misto. A cor cinza escuro indicaria a fase ligante. E, por fim, a cor preta ou a mais escura dentre todas estaria indicando a porosidade, a qual é finamente distribuída e de formato variando de irregular a esférico. Os lagos de Co e a porosidade são de aproximadamente 20µm e 2µm respectivamente.

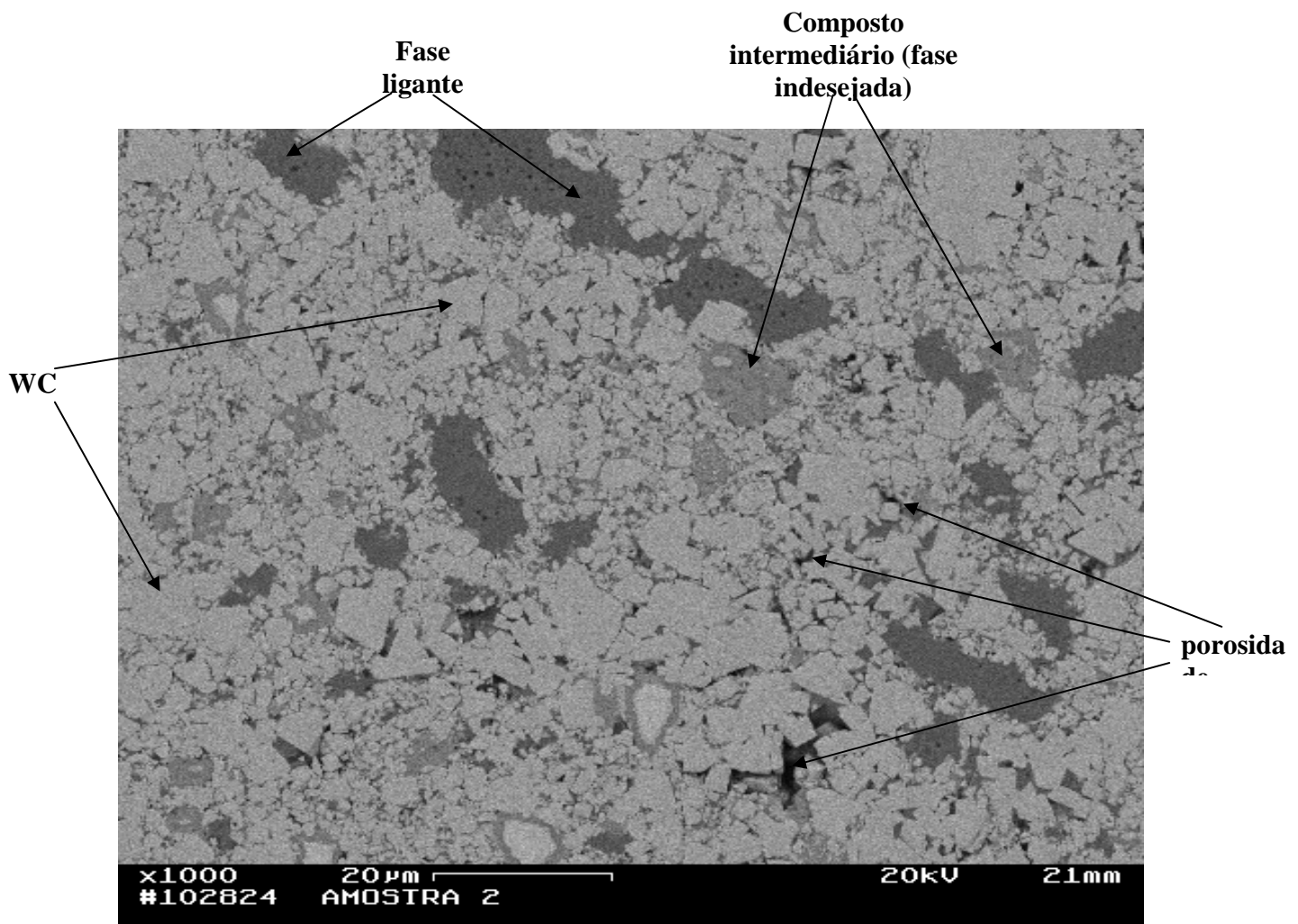


Figura 78. Micrografia da amostra 2 (3 GPa/1300°C/1 minuto) com aumento de 1000x.

O que se vê de mais proeminente nesta micrografia é que a fase ligante não está com uma homogeneidade/distribuição adequada. Isto pode ter ocorrido por: (1) o processo de mistura dos pós não foi adequada, visto que a mesma foi feita sem adição de ligante/lubrificante – fator pouco ou não atuante, pois a mistura realizada na amostra convencional foi feita de forma idêntica e, se vê uma boa distribuição da fase ligante; (2) como já citado anteriormente, segundo Bobrovnichii (2005), há o aprisionamento do ligante na estrutura rígida formada durante a compactação inicial. Isto faz com que o ligante não se espalhe

corretamente, dificultando o preenchimento dos espaços vazios, prejudicando assim a sinterização em fase líquida; (3) segundo North et al (1991), quando altas pressões são continuamente aplicadas durante o ciclo de aquecimento (durante o HIP), ocorre a formação de “lagos” de fase ligante rica em Co em algumas regiões, sendo que algumas destas persistem em altas temperaturas, apesar do rearranjo estrutural do WC. Se alguns desses parâmetros forem elevados ao extremo para inibir a formação de lagos, há um risco de excessivo crescimento de grão.

Na figura 79 pode-se ver como esta má distribuição de ligante pode interferir na microestrutura do material. Esta micrografia mostra uma área com sinterização efetiva, porém mostra também áreas adjacentes com “lagos” de fase ligante, porosidade e crescimento de grão. Na região de sinterização efetiva, a fase ligante conseguiu percolar e cobrir as partículas de WC, promovendo uma sinterização adequada. As regiões de porosidade e de “lagos” de ligante são, respectivamente, áreas “pobres” e “ricas” em fase ligante – má distribuição. Com relação ao crescimento de grão, têm-se alguns mecanismos de crescimento de relatados para o metal duro. O mais importante deles é o crescimento através da solução e posterior precipitação do WC no metal ligante [Costa, 2003].

Durante a sinterização, os grãos de carbeto de tungstênio crescem. Este crescimento é inevitável, mas pode ser atenuado com a introdução de alguns aditivos tais como: Cr_2C_3 , VC, NbC, TiC, MoC [North, B. et al, 1991]. Como o material em questão foi produzido sem qualquer aditivo, é natural que se tenha crescimento de grão. Contudo não se sabe até que ponto as altas pressões e o curto tempo de sinterização influenciam neste evento.

Da figura 80-95 são mostradas as micrografias das demais amostras em aumentos de 1000x, 2000x ou 3000x, para efeito de comparação da microestrutura obtida.

Na figura 80 pode-se ver em destaque uma fase de coloração diferenciada, possivelmente o composto Co_3W .

A figura 86 mostra uma micrografia onde não se conseguiu identificar o Co_3W . Isto faz sentido, pois se trata da amostra 7, a com menor quantidade relativa desta fase conforme tabela 9.

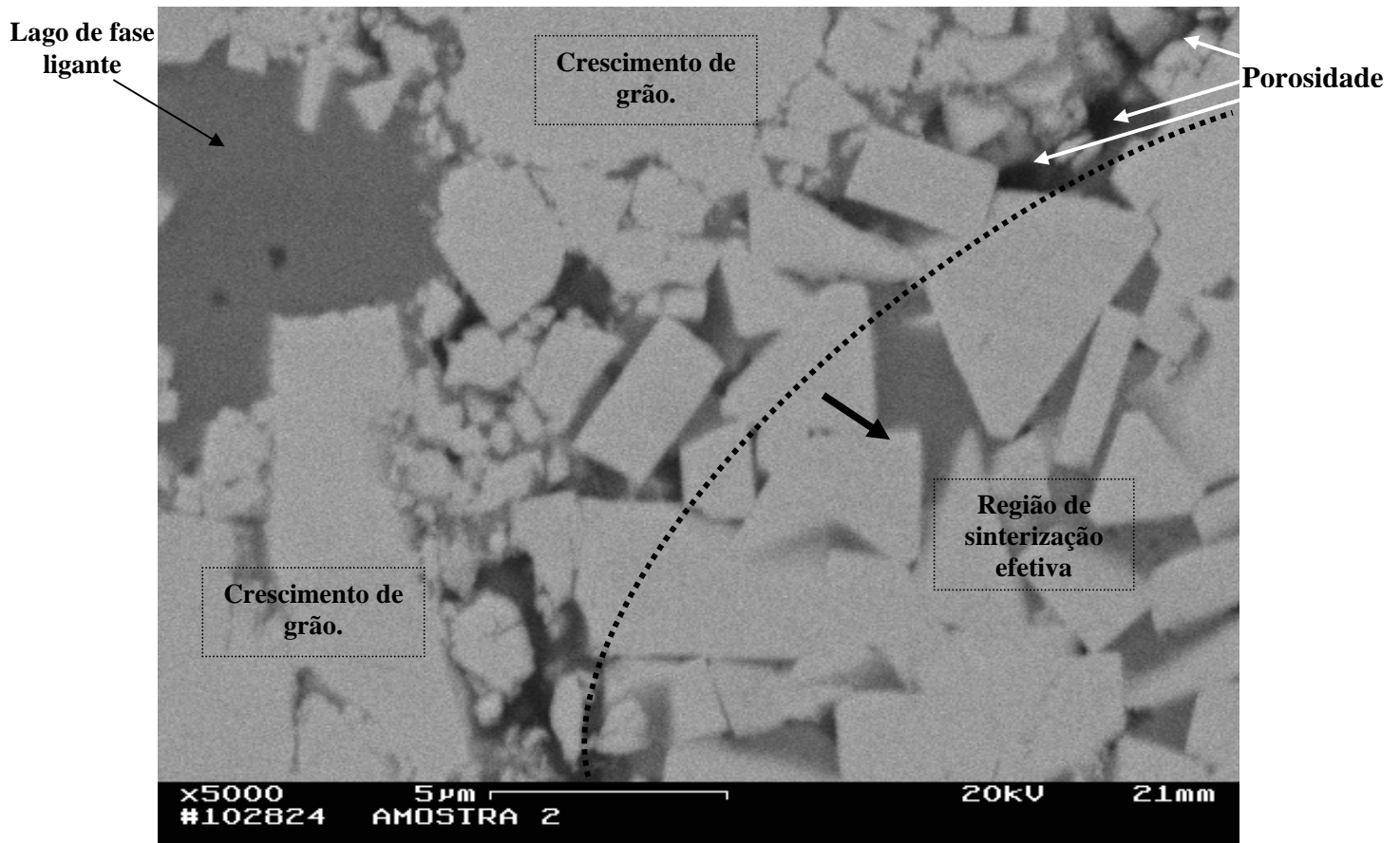


Figura 79. Micrografia da amostra 2 (3 GPa/1300°C/1 minuto) com aumento de 5000x.

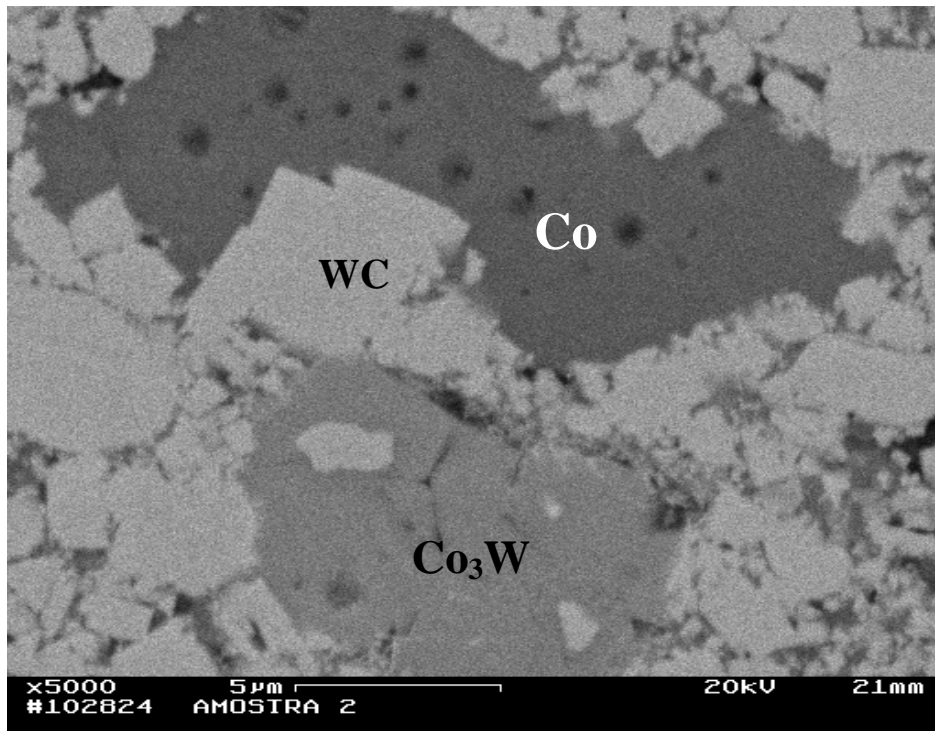


Figura 80. Micrografia da amostra 2 (3 GPa/1300°C/1 minuto) com aumento de 5000x.

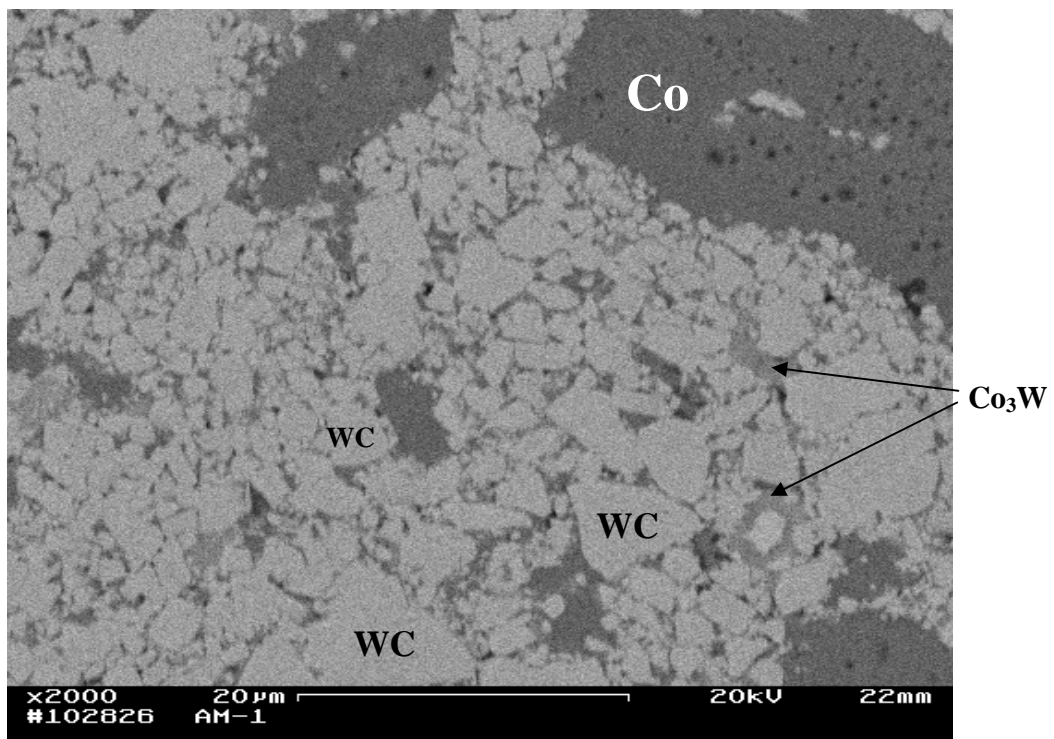


Figura 81. Micrografia da amostra 1 (3 GPa/1200°C/1 minuto) - 2000x.

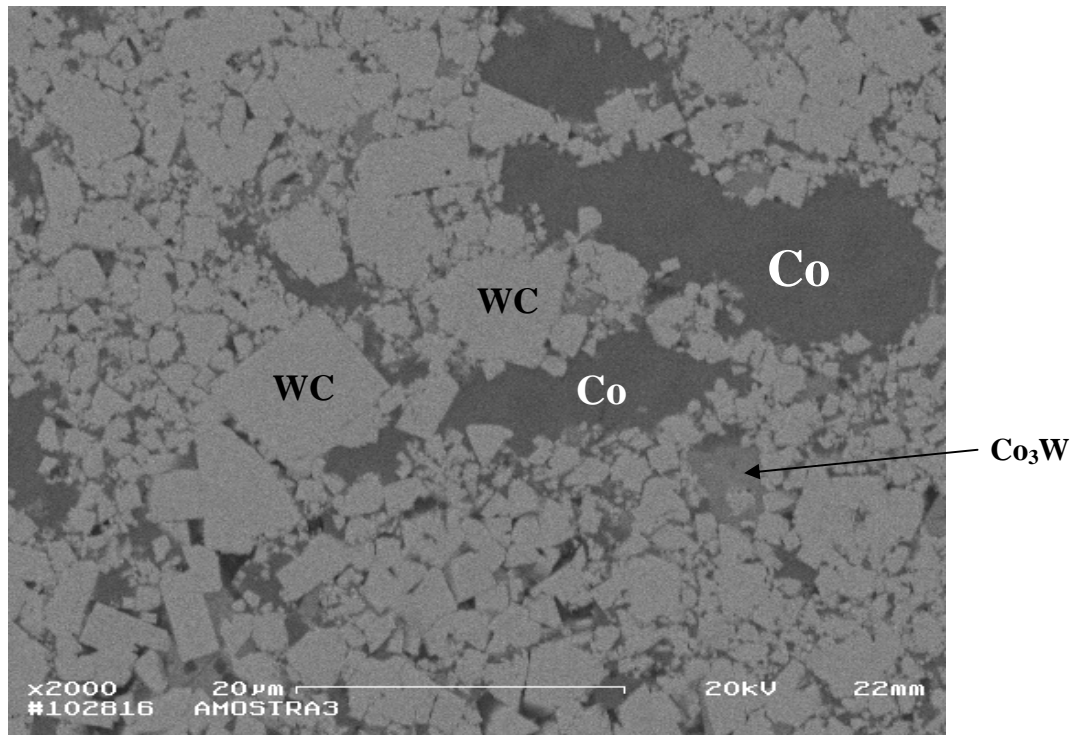


Figura 82. Micrografia da amostra 3 (3 GPa/1400°C/1 minuto) - 2000x.

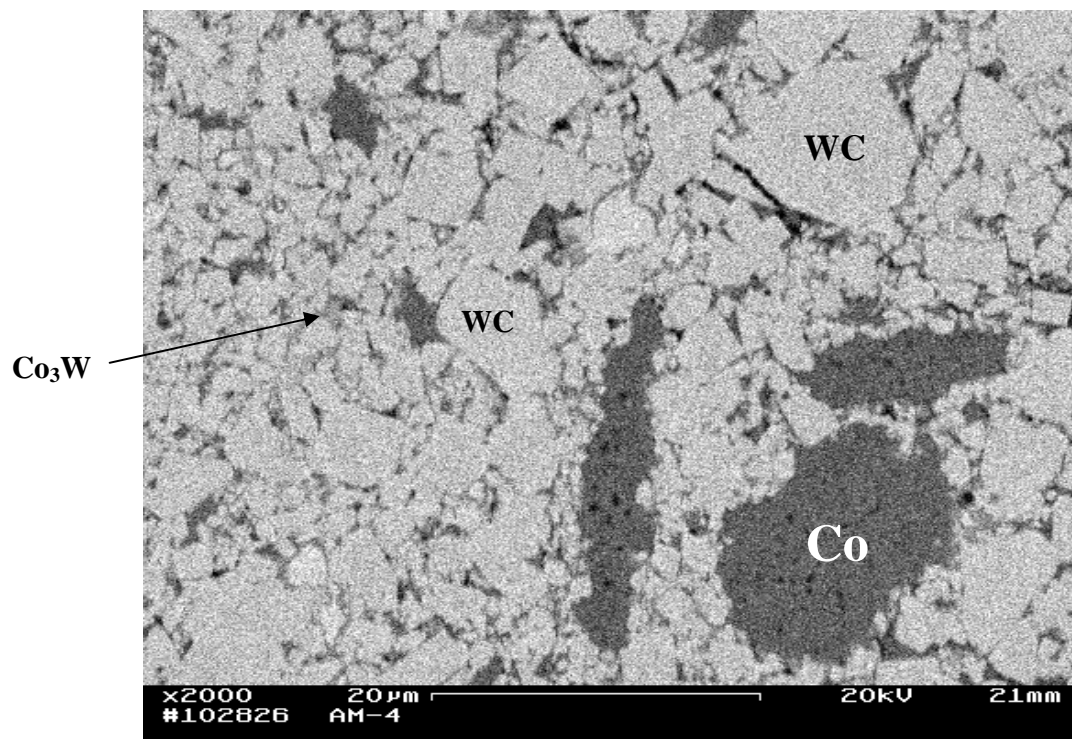


Figura 83. Micrografia da amostra 4 (4 GPa/1200°C/1 minuto) - 2000x.

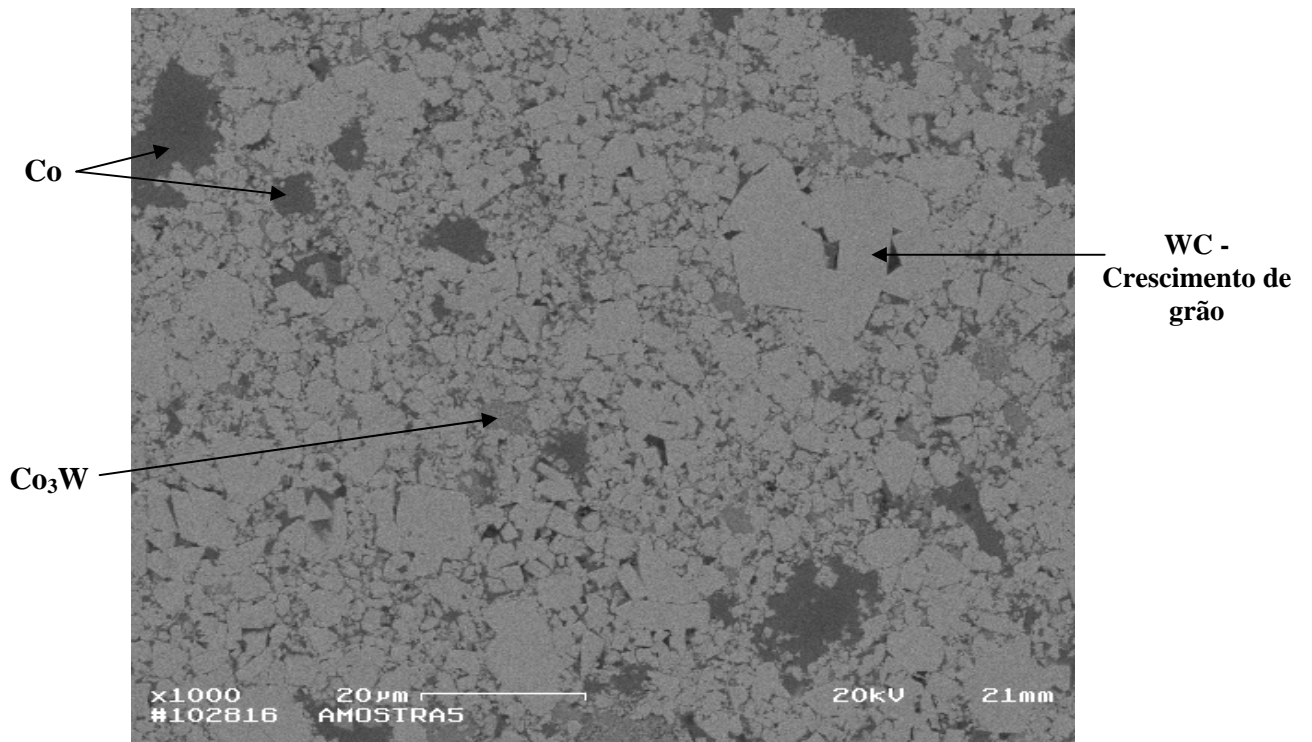


Figura 84. Micrografia da amostra 5 (4 GPa/1300°C/1 minuto) - 1000x.

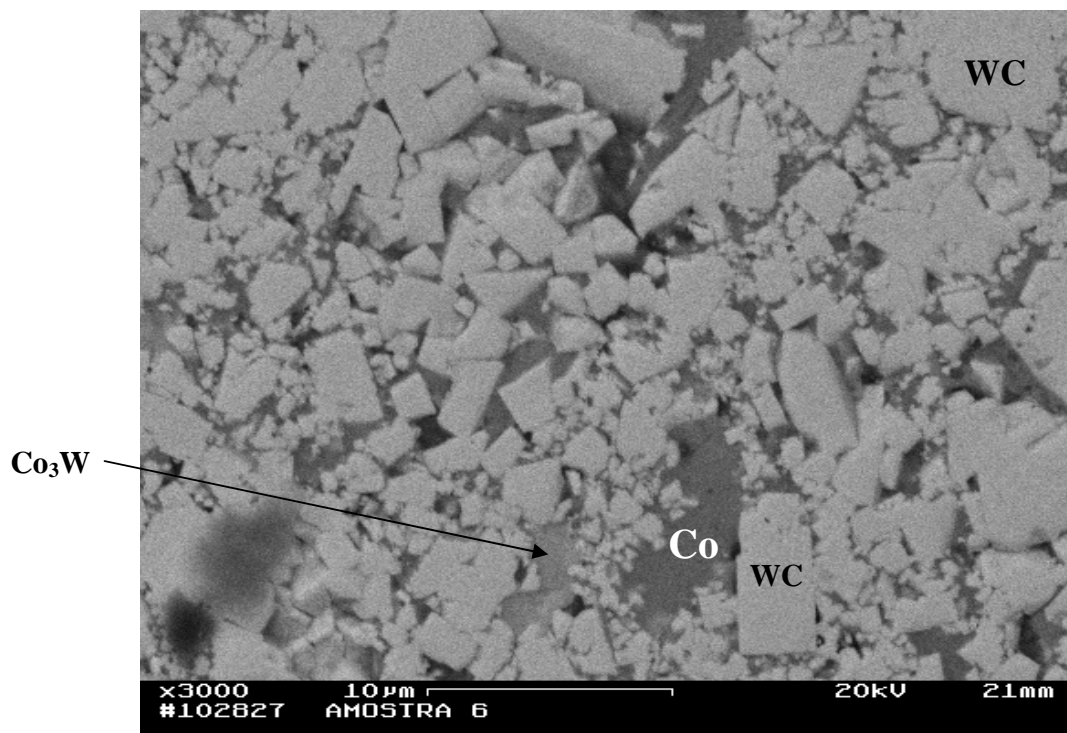


Figura 85. Micrografia da amostra 6 (4 GPa/1400°C/1 minuto) - 3000x.

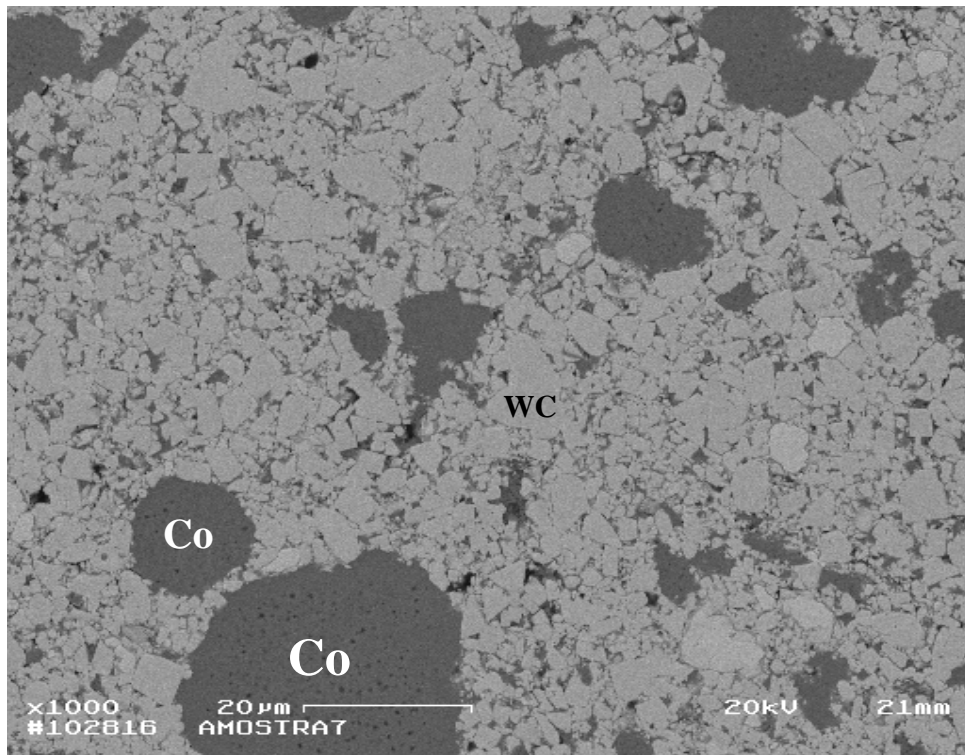


Figura 86. Micrografia da amostra 7 (5 GPa/1200°C/1 minuto) - 1000x.

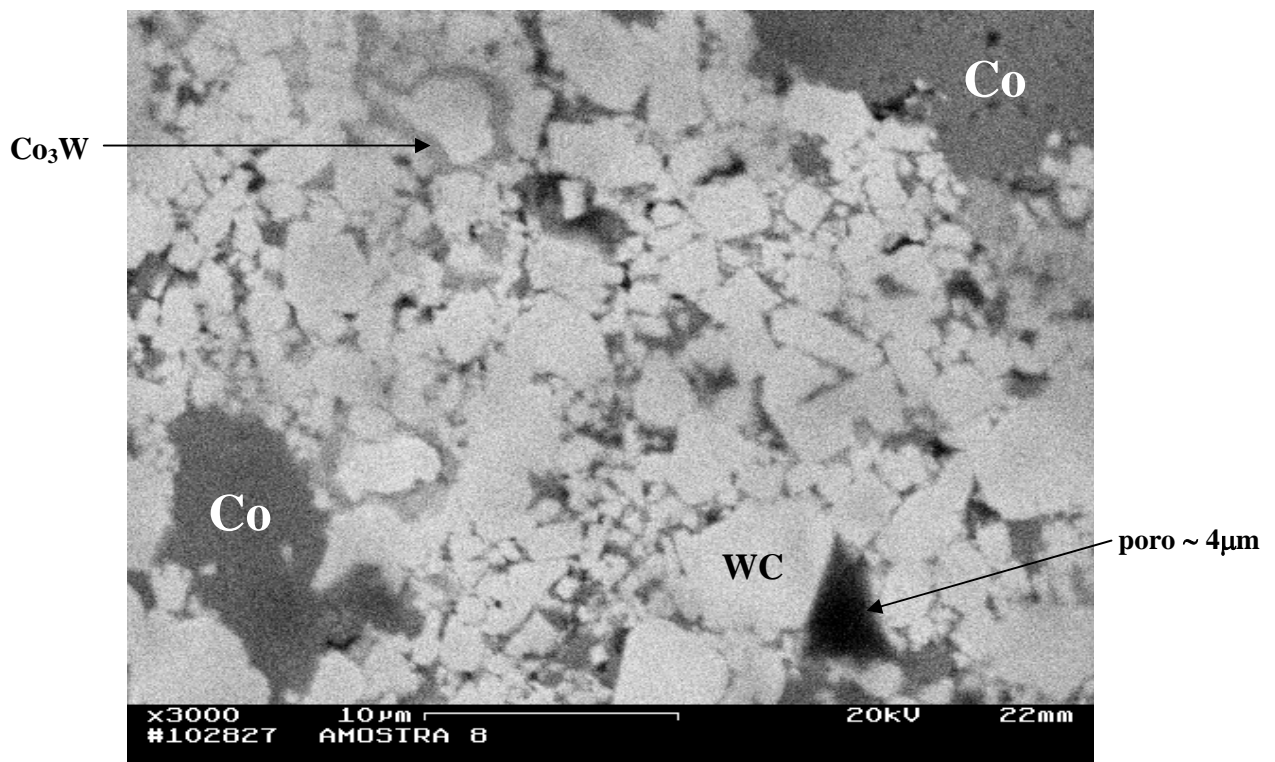


Figura 87. Micrografia da amostra 8 (5 GPa/1300°C/1 minuto) - 3000x.

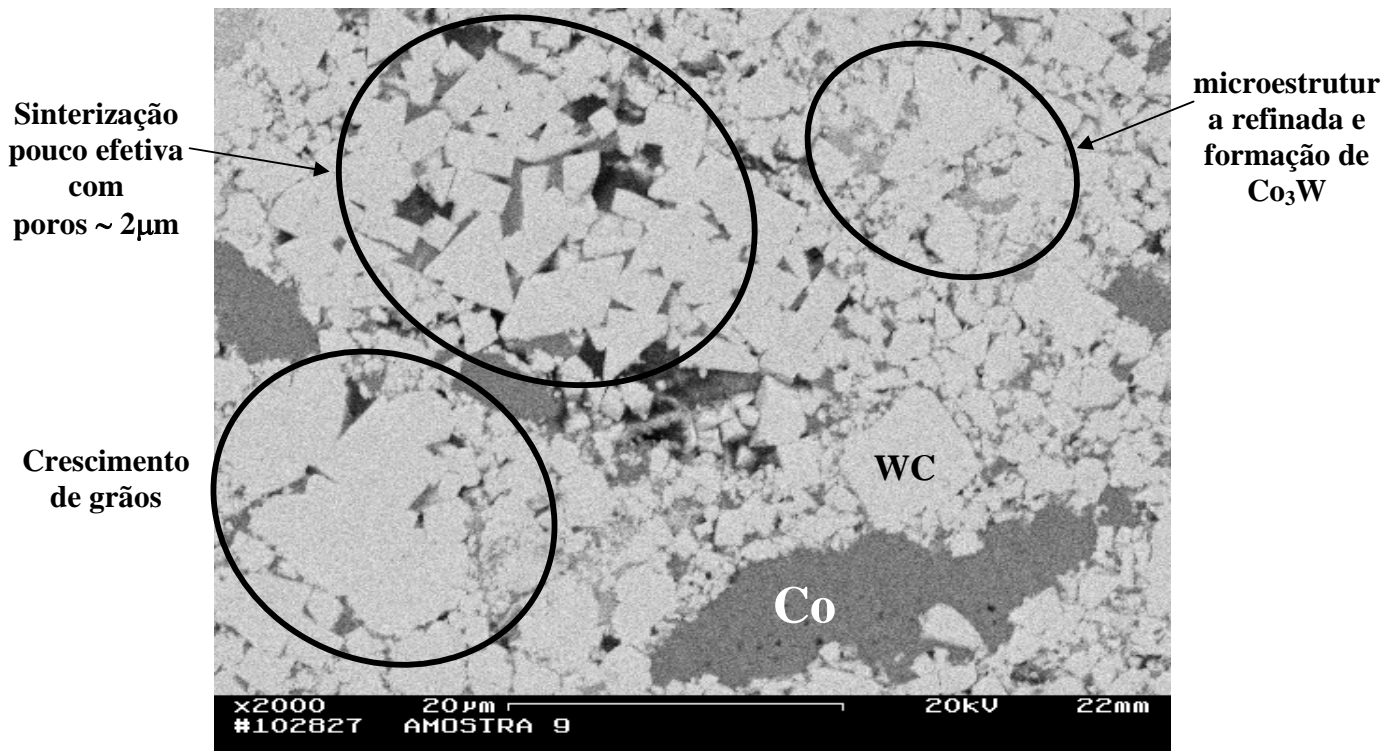


Figura 88. Micrografia da amostra 9 (5 GPa/1400°C/1 minuto) - 2000x.

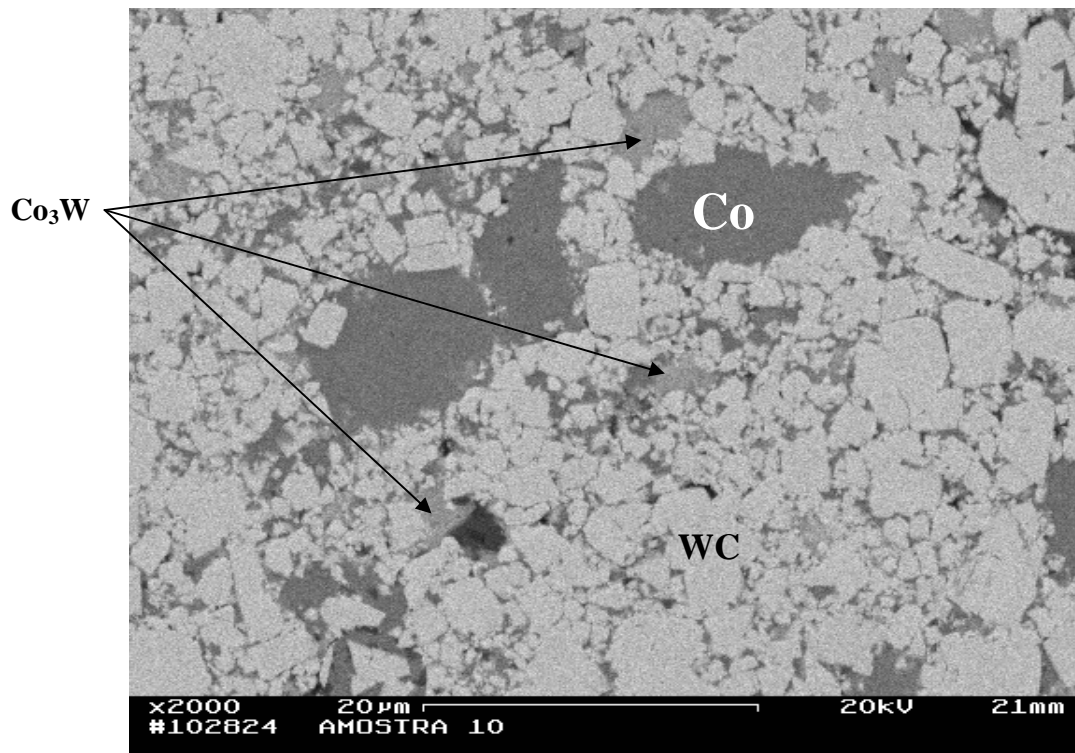


Figura 89. Micrografia da amostra 10 (3 GPa/1200°C/2 minutos) - 2000x.

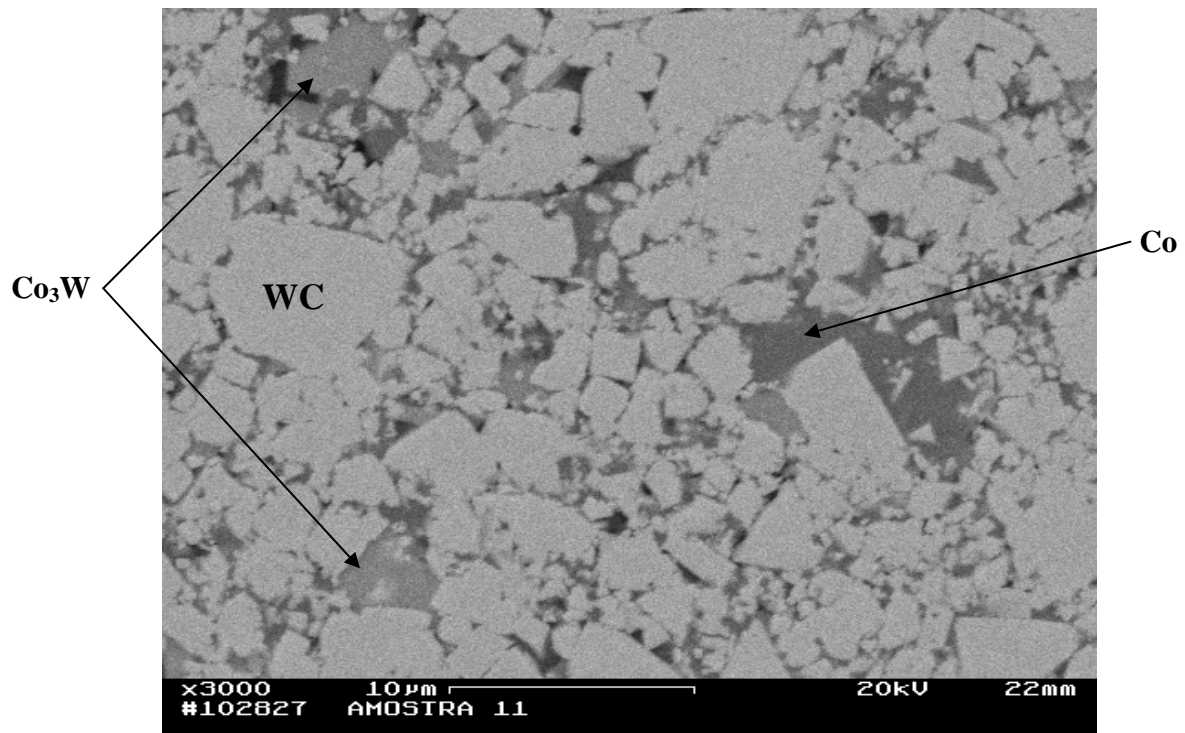


Figura 90. Micrografia da amostra 11 (3 GPa/1300°C/2 minutos) - 3000x.

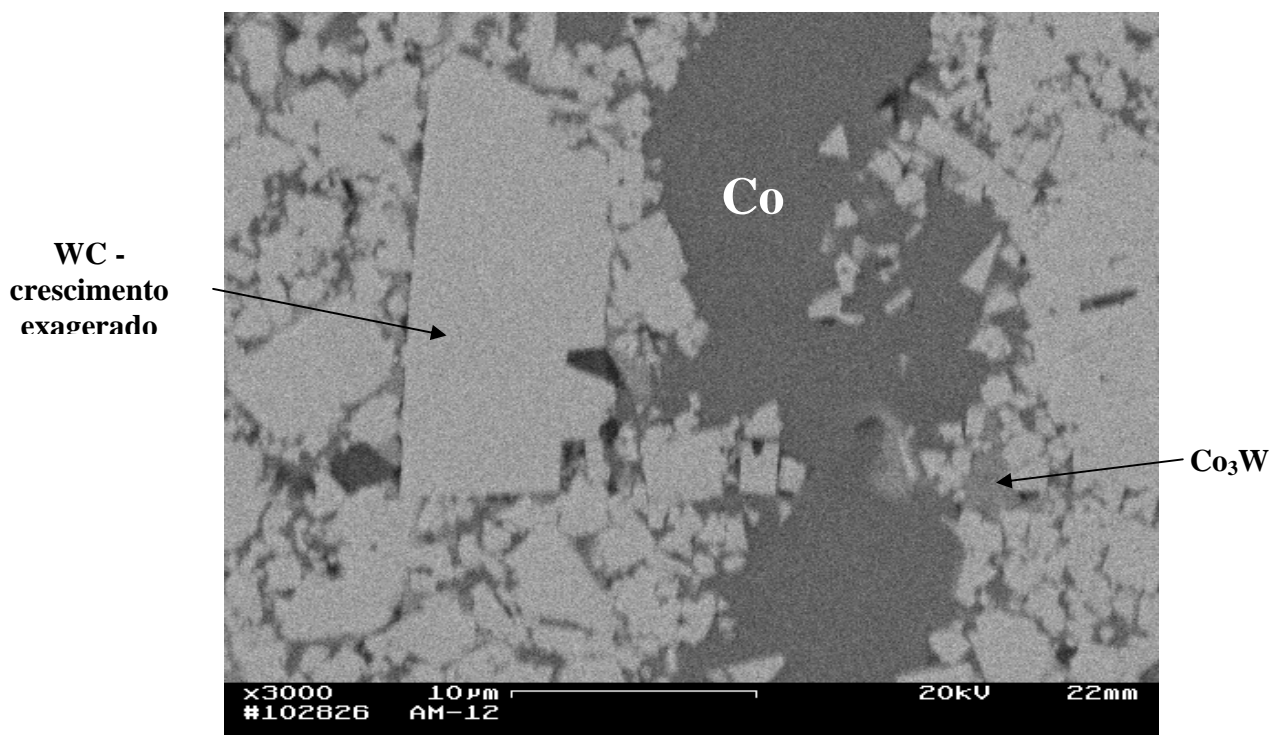


Figura 91. Micrografia da amostra 12 (3 GPa/1400°C/2 minutos) - 3000x.

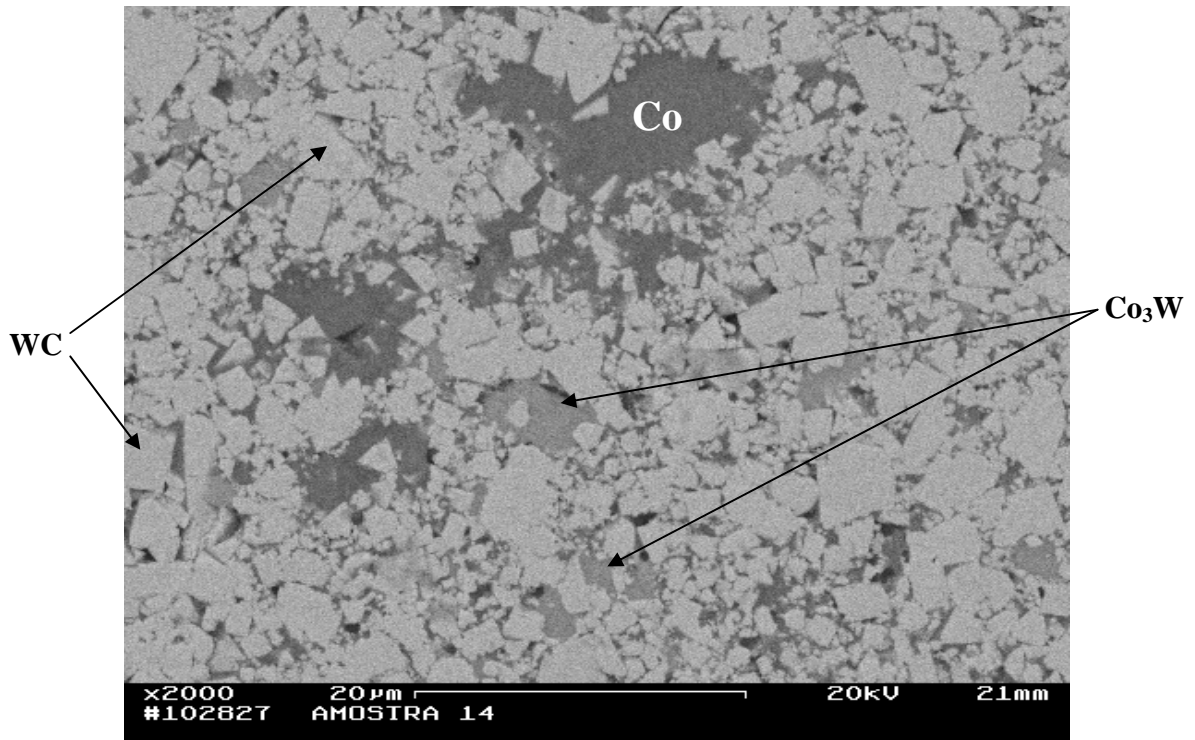


Figura 92. Micrografia da amostra 14 (4 GPa/1300°C/2 minutos) - 2000x.

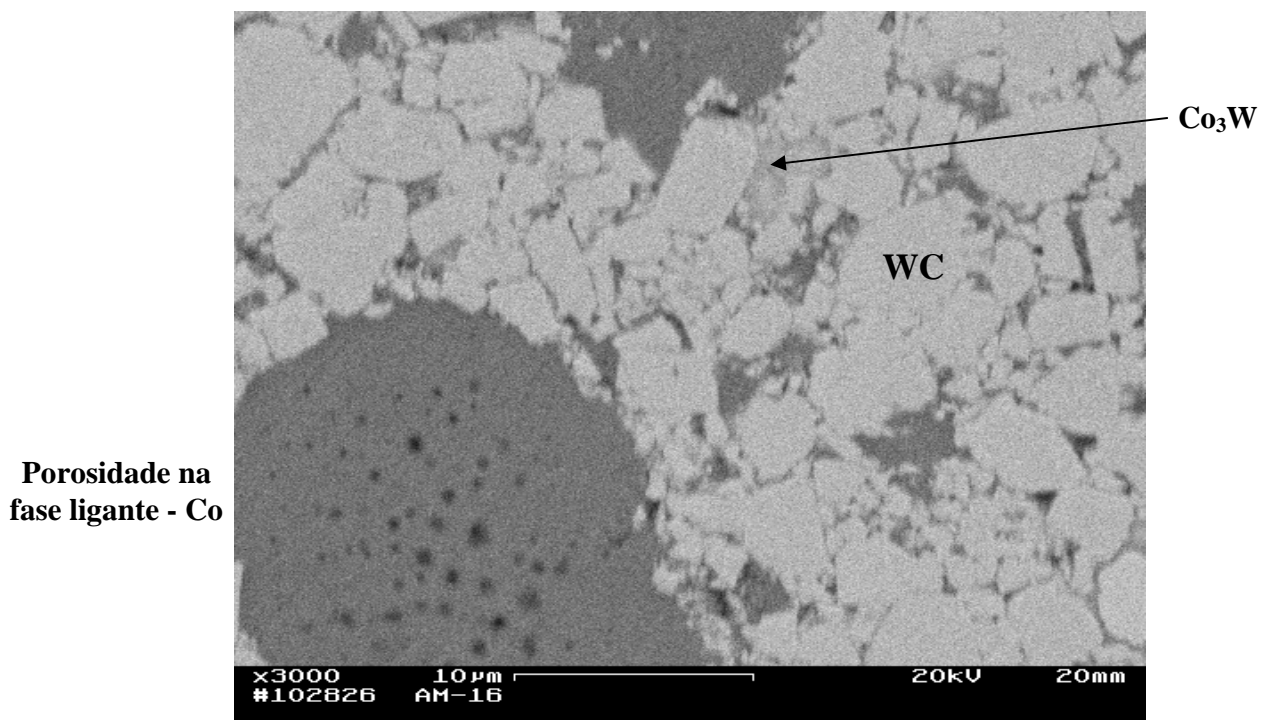


Figura 93. Micrografia da amostra 16 (5 GPa/1200°C/2 minutos) - 3000x.

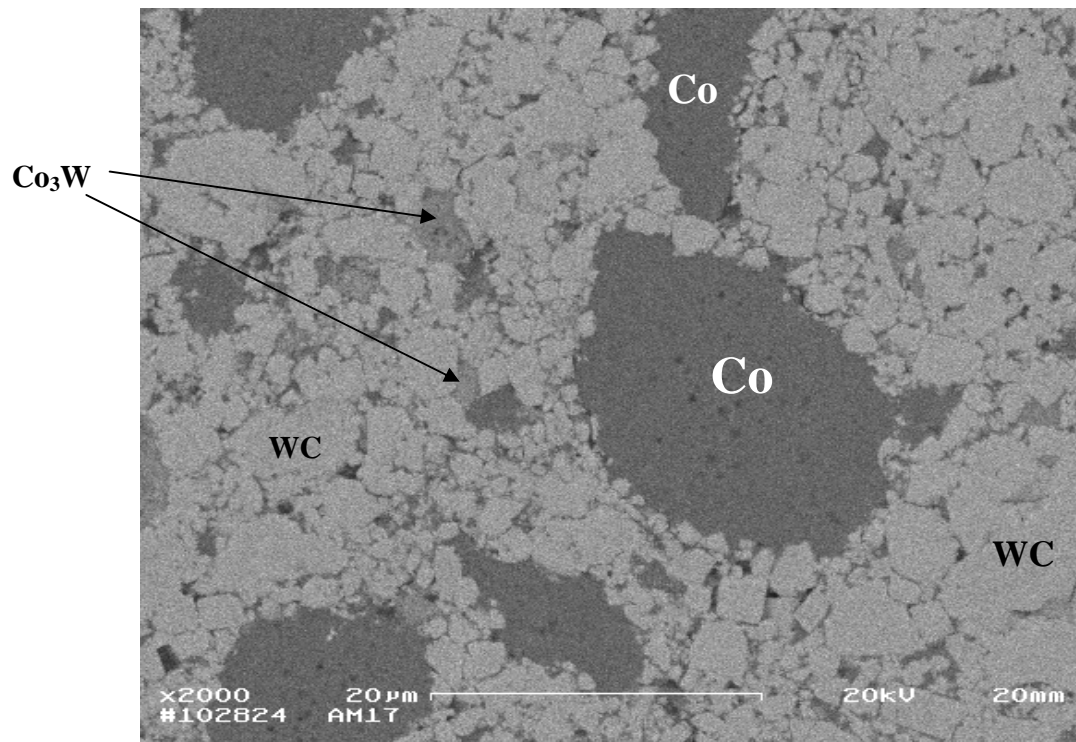


Figura 94. Micrografia da amostra 17 (5 GPa/1300°C/2 minutos) - 2000x.

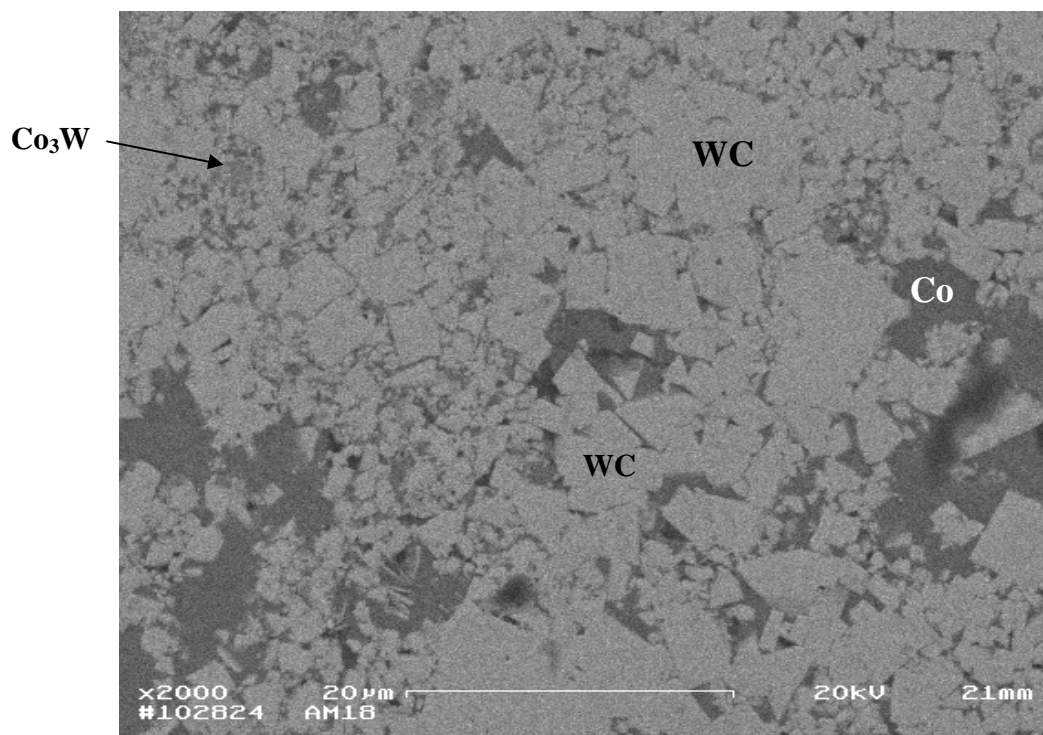


Figura 95. Micrografia da amostra 18 (5 GPa/1400°C/2 minutos) - 2000x.

Já na figura 88, que mostra a amostra 9, vê-se: I - uma região de coalescimento – crescimento de grãos; II – uma região com má distribuição da fase ligante, gerando sinterização pouco efetiva entre as partículas de WC e poros; III – região com distribuição mais homogênea do ligante, levando à uma microestrutura mais refinada e formação de Co_3W .

A amostra 16 (figura 93) mostra poros na fase ligante. Isto pode ser por existência de ar trapeado durante a compactação, que não se difundiu durante a sinterização, devido às altas pressões.

O crescimento anormal dos grãos de WC verificado em algumas micrografias, corresponde à evolução dinâmica de distribuição dos tamanhos de WC, em relação ao tempo. Allibert (2001) afirmou que um dos processos que governam o coalescimento das partículas de WC (crescimento anômalo) é o processo de dissolução-precipitação, embora isto seja ainda um campo em aberto, e carente de maiores estudos.

Segundo Lavergne e Allibert (1999), a dissolução ocorre pela rápida difusão do soluto W em Co líquido. O processo é limitado pela precipitação, e governado pelos mecanismos de nucleação e crescimento, como afirmado por Hanyaloglu (2001). Muito interessante que mesmo para curtos intervalos de tempo de sinterização houve, neste presente trabalho, crescimento anormal de grão de WC. Isto pode ser explicado pela afirmação de Exner e Fischmeister (1966) e Rees e Young (1971), que disseram que tal crescimento não é governado pela difusão, portanto ocorre independentemente do tempo.

4.7 Sobre a formação das fases W_2C , Co_3W e $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (fase η)

Carbetos cementados à base de WC/Co apresentam limitações na escolha do teor de C, do ponto de vista termodinâmico, segundo Uhrenius (1994). Com elevado teor de C, o grafite se torna estável e seus compostos ficam presentes na microestrutura final do sinterizado. O composto $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (fase η) se forma com

baixo teor de C. Nem grafite ou fase η são desejáveis, pois os mesmos promovem redução nas propriedades mecânicas do metal duro [Gurland, 1954]. Desta forma, se faz necessário o controle do balanço de C no metal duro.

Como exemplo, a figura 96 mostra a microestrutura típica de metal duro sinterizada a 1270°C por prensagem a quente, com depleção de C. Vê-se a similaridade desta com a figura 75, do ponto de vista microestrutural e formação de fase η .

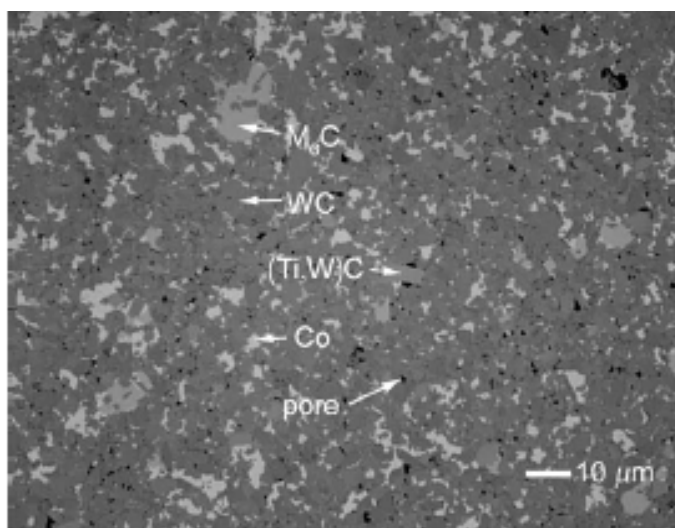


Figura 96. Microestrutura de metal com baixo teor de carbono prensada à quente a 1270°C [Petersson et al, 2004].

Durante a sinterização do metal duro (WC/Co) muitos compostos podem ser formados. Dentre eles, o primeiro a ser formado, devido à depleção de C, é o W_2C , o qual é estável acima de 1250°C (próximo ao eutético WC-Co), e o WC é o único carbeto de tungstênio estável a temperatura ambiente. A microdureza do WC é de 2400Kgf/mm², e a do W_2C é de 3000Kgf/mm² [Tu et al, 1995]. Apesar de ser menos duro, o WC é preferido por ser menos frágil que o W_2C . Como já mencionado, o WC cementado por Co é largamente usado como ferramentas de corte e matrizes em geral, e o Co supre a deficiência de tenacidade à liga WC-Co.

Devido às interações complexas entre os elementos constituintes, e a reação destes com o oxigênio do ar (sobretudo no caso da sinterização HPHT que não emprega vácuo ou atmosfera positiva), surgem microestruturas multifásicas, conforme também observado por Yu et al (2004) quando produziu coberturas de WC-Co por plasma spray no ar. Neste experimento formou-se W_2C , W_2 (C, O), Co_6W_6C e Co_3W_3C . Ou seja, houve descarbonetação do WC pelo O. Isto leva a drástica redução de dureza e resistência à abrasão do metal duro. Estudos feitos por Stewart et al (2003) e Kear et al (2001) afirmam que o WC dissolve no Co líquido. Assim, o C é removido do líquido seja pela reação com O, na interface líquido/gás, seja pela difusão do O no núcleo da poça de fusão, formando CO. Durante a solidificação rápida, formam-se W_2C , W, Co (W, C) – todos compostos indesejáveis.

Uma seção isotérmica do diagrama de fase ternário W-Co-C, a $1350^\circ C$ é mostrado na figura 97. As composições são dadas em frações atômicas. Assim pode-se reiterar a influência do teor de C, onde pequenas variações promovem o surgimento de fases adicionais. Mais uma vez vê-se que para baixos teores de C, a fase M_6C (Co_6W_6C) é estável, e para elevados teores o grafite é estável. Como já debatido, nenhum dos dois é desejável ao metal duro após a sinterização. Também se pode observar que as regiões das fases fcc-Co+WC e Liq.-Co+WC se reduzem com a diminuição do teor de Co, como é de se esperar.

Em adição, como pode ser visto na seção vertical do sistema W-Co-C, na figura 98, uma faixa estreita de composição é disponível para formar a mistura bifásica WC+Co. Qualquer remoção de W ou C desta composição, induz a formação de fase η (Co_6W_6C) ou inclusões de grafite conforme reportado por Allibert (2001).

Durante a sinterização variações da composição inicial de WC e Co resultam da depleção em C do material das partes do forno de sinterização, e de C e H provenientes da decomposição dos aglomerantes orgânicos, bem como do O adsorvido nos pós ou presente na atmosfera de sinterização [Allibert, 2001]. No caso da sinterização HPHT a parte devida aos aglomerantes orgânicos pode ser totalmente descartada, uma vez que estes não foram utilizados. No caso particular

deste trabalho, a maior contribuição à descarburização do WC deve-se à depleção de C pelo O adsorvido e trapeado pelo ar do ambiente.

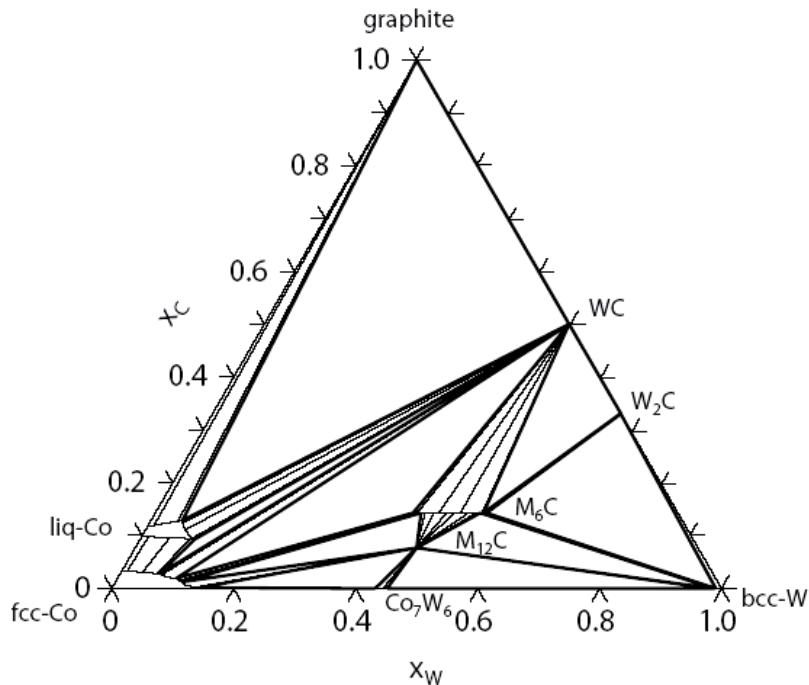


Figura 97. Seção isotérmica do diagrama ternário Co-W-C a 1350°C [Pettersson, 2004].

Shi et al (2005) estudou a sinterização de ligas de WC/Co, obtidas por sinterização a plasma (SPS), seguida ou não por prensagem isostática a quente (HIP). Foi observado que durante o processo SPS, o C reage com O rapidamente, formando os compostos W_2C , Co_3W e Co_6W_6C , porque o tempo de sinterização SPS é muito curto (10 minutos), de forma que o C livre não pode se dissolver totalmente na fase líquida, e eliminar as citadas fases, por difusão. Quando se utilizam HIP (Ar a 120MPa, 1350°C por 60 minutos) após SPS, o C livre se difundiu no líquido e eliminou as fases indesejáveis, de forma que as fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C não foram encontradas nos difratogramas do metal duro processado por SPS seguido de HIP, ao contrário do sinterizado só via SPS conforme figura 99.

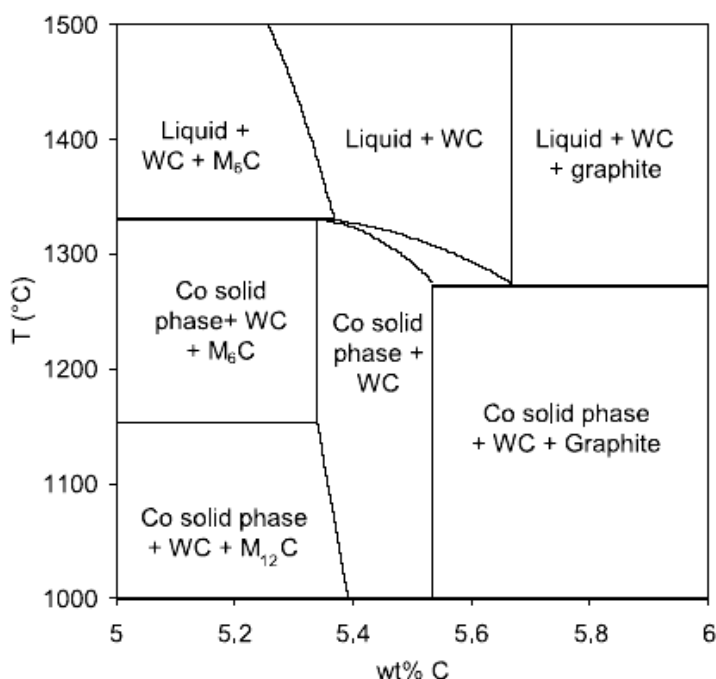


Figura 98. Seção vertical de WC-10%pCo para uma razão atômica W/Co = 2,71 [Allibert, 2001].

Diante de toda esta fundamentação, vale informar que os tempos utilizados no presente trabalho, que envolve o emprego de altas pressões e altas temperaturas (HPHT) para sinterizar a liga WC-10%pCo, foram muito mais curtos que o da sinterização SPS realizada por Shi et al (2005), onde foram utilizados tempos de 1 e 2 minutos apenas. Diante disto, acredita-se que nas amostras sinterizadas via HPHT não houve tempo suficiente para a formação da fase η $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (conforme surgiu na amostra sinterizada convencionalmente a 1450°C - 60 minutos - 10^{-2} mbar), formando em todas as amostras HPHT o composto Co_3W , e em poucas amostras o composto W_2C . Assim sendo, sugere-se que a depleção de C (do WC) ocorre pelo O do ar (no caso de sinterização sem controle de atmosfera) ou pelo O adsorvido pelos pós, formando CO e W_2C , e o W remanescente migra, via difusão pelo Co líquido, formando o composto Co_3W (regiões ricas em Co). O próximo passo seria a formação do composto $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, via oxidação do C, mas não há tempo hábil para que ocorra.

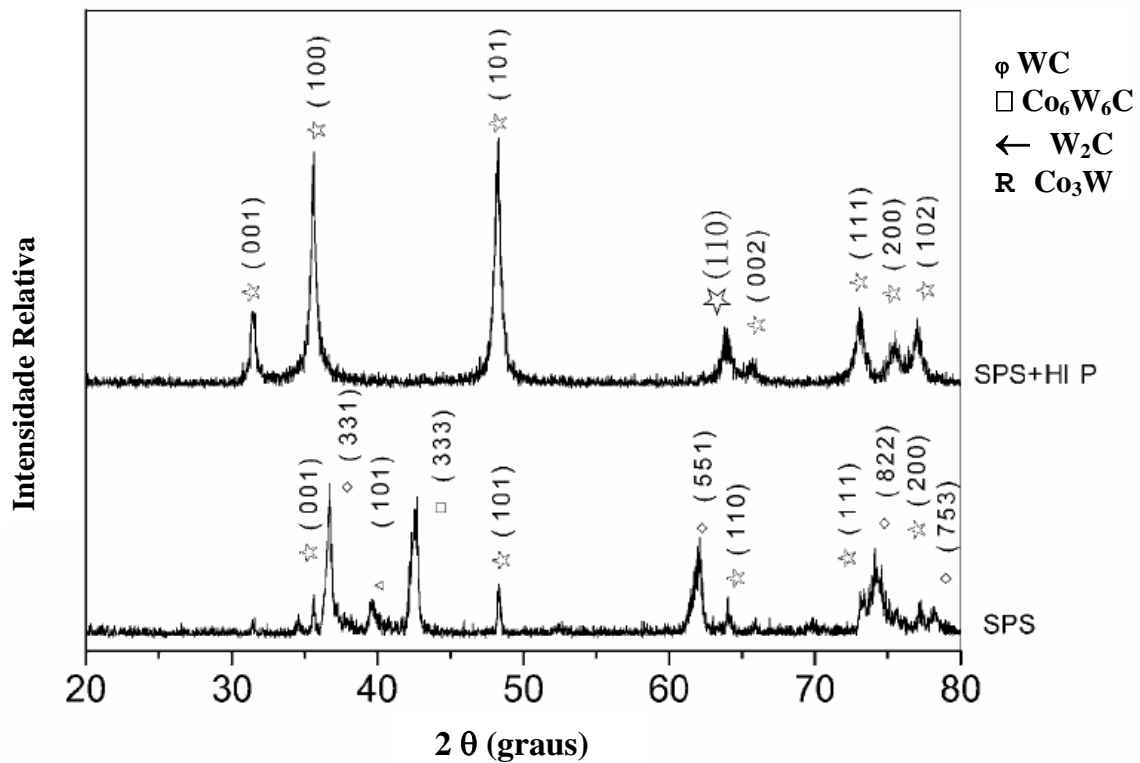


Figura 99. Difratogramas de carbetos cementados ultrafinos WC-6,29Co preparados via SPS e via SPS com HIP [Shi et al, 2005].

4.8 Considerações finais

Conforme pôde ser observado, houve uma deficiência na aquisição dos valores de densidade das amostras, devido às dificuldades em remover o filme de grafite das superfícies das amostras, grafite este oriundo do cilindro (envoltório) aquecedor da célula reativa. Apesar dos esforços em lixar todas as amostras uma a uma, em todas suas superfícies livres, e depois limpá-las em ultra-som em meio a álcool isopropílico, sempre fica resíduo de grafite, o qual preenche poros abertos da superfície das amostras, levando a erro nas medidas, segundo o método de Arquimedes. Entretanto, o uso do método da massa e do volume se faz impróprio, haja vista que todas as amostras apresentaram muitas irregularidades

geométricas – o que induziria a um erro ainda maior. Fica então sugerido o uso de metalografia quantitativa para os próximos trabalhos.

No que tange à dureza, foi utilizado o método padrão de medidas, usando penetrador piramidal de diamante – escala Vickers. Pôde-se constatar 3 patamares de valores obtidos: 7-8 GPa para amostras sinterizadas via HPHT, 9 GPa para amostras sinterizadas convencionalmente, e 11 GPa para amostras sinterizadas em determinadas condições HPHT, e a melhor delas foi a sinterizada na condição 4 GPa - 1400°C – 2 minutos. Inicialmente pode-se afirmar que o baixo valor de dureza (7-8 GPa) obtidos para as amostras HPHT deve-se, prioritariamente à elevada quantidade de trincas geradas nas mesmas devido à aplicação das altas pressões, já que o meio comprimível (câmara da sinterização HPHT) não propicia uma distribuição de pressão isostática, gerando gradientes elevados de tensão nas amostras, sobretudo entre camadas, as quais cisalham, face à propagação das trincas. Isto significa que com as trincas pré-existentes, o material fica menos resistente à penetração do indentador. Tais valores baixos se verificam sobretudo para temperatura mais baixas, pois observa-se sensível aumento de dureza com o aumento da temperatura. Isto pode se atribuído ao fato de que o eutético WC-Co inicia-se (forma fase líquida) a 1270°C (a pressão atmosférica, em altas pressões este valor deve ser um pouco mais elevado). Assim sendo, como era de se esperar os melhores resultados de dureza foram obtidos mediante a aplicação das mais elevadas temperaturas, pois forma fase líquida, que em parte, auxilia no fechamento parcial de trincas do processamento. Em condições de pressão moderada (4GPa) e tempos mais longos (2 minutos) – mais tempo para o fluxo do eutético líquido percorrer as amostras, e molhar as partículas de WC - atingiu-se o melhor resultado de dureza deste trabalho: aproximadamente 11 GPa. A amostra sinterizada convencionalmente apresentou um valor de dureza mais baixo (9 GPa), provavelmente devido à presença da fase η $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ – indesejável, pois reduz as propriedades mecânicas do metal duro. Vale informar que os maiores valores aqui obtidos estão no mesmo nível dos valores reportados na literatura.

A tenacidade à fratura foi determinada segundo a Teoria de Griffith, utilizando as indentações obtidas no ensaio de dureza. As amostras sinterizadas convencionalmente apresentaram $K_{1C}=14 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Todas as demais amostras (sinterização HPHT) apresentaram tenacidade à fratura se situando no patamar $K_{1C}=11 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Este valor mais baixo do que a das amostras sinterizadas convencionalmente é explicado pelo fato das trincas pré-existentes do processamento (altas pressões) serem somadas às trincas oriundas das indentações. Mesmo assim, estes resultados estão dentro dos valores apresentados pela literatura corrente para ligas WC-10%pCo.

A tabela 10 mostra resultados de densificação, K_{1C} e dureza, para efeito de comparação, restritamente àqueles fabricados com 10 e 15 % em peso de matriz metálica.

No que diz respeito à caracterização estrutural, observa-se que todas as amostras apresentaram a fase Co_3W , entretanto só a amostra sinterizada convencionalmente apresentou a fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Como já explicado, esta fase indesejável surge devido à descarbonetação do WC pelo O, formando W_2C , depois Co_3W , e depois $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Na sinterização HPHT foram utilizados tempos curtos de sinterização, não tendo tempo para a formação de fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. As quantidades de fases W_2C e Co_3W foram quantificadas via método de Rietveld, entretanto, a fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ não pode ser quantificada face à ausência do padrão da mesma no software utilizado, contudo esta fase pôde ser determinada qualitativamente via difratograma de raios-X (padrão JCPDS 23-0939, e referências da área).

Microestruturalmente, tem-se amostras com micro-regiões diferenciadas onde pôde ser observado má distribuição do ligante (formando lagos), porosidade bem distribuída e pequena (~ 2 a $5 \mu\text{m}$), em algumas amostras tem-se também crescimento exagerado de grãos (coalescimento). Além disso, observou-se regiões de tonalidade mais clara identificadas como fases indesejadas.

Tabela 10. Composição nominal, densidade, tenacidade à fratura (K_{1c}) e dureza Vickers (HV) de vários carbeto sinterizados.

MATERIAL	REF.	DENSIDADE (%)	K_{1c} (MPa m ^{1/2})	DUREZA (GPa)
WC 1 μ m WC – 15%pCo WC 5 μ m WC 10 μ m	Gille, G. et al (2000)	94 93 92	--	HV 30 13,0 HV 30 1,0 HV 30 9,0
WC – 15%pCo	Ingelstrom, N.; Nordberg, H. (1974) Laugier, M.T.(1985)	--	--	HV 30 1,0
WC – 15%pCo WC 3-4 μ m	Viswanadham, R.K.; Venables, J.D.(1977)	95	--	HV 30 0.5
WC – 15%pCo nanopó de WC <0.1 μ m + 0.8 %wt VC (inibidor de crescimento de grão)	Schubert, W.D. et al.(1998)	--	--	HV 30 14.8
WC 1.4 μ m WC – 14%pCo WC 1.4 μ m WC 0.82 μ m	Parasiris, A.; Hartwig, K.T.(2000)	96 98 95	--	HV 30 1.3 HV 30 5,0 HV 30 2,0
WC – 15%pCo WC 5 μ m	Rodrigues, M. F. (2005)	92.25	--	HV 10 11.24
WC – 10%pCo WC fino 1-2 μ m WC médio 3-4 μ m WC grosso 6-10 μ m WC muito grosso>20 μ m	Richter, V.; Ruthendorf, M.V.(1999)	-- --	--	HV 10 14,5 HV 10 13,0 HV 10 11,5 HV 10 10,0
WC – 9,5%pCo WC 6-10 μ m	Scieszka, S.F., Filipowicz, K. (1998)	99	15,9	HV 10,5
WC – 8%wtCo e 2%pAl	Arenas, F. J. et al (2001)	91	10,5	HV30 12,8
WC – 10%wtCo	Shing, T. L. et al (2001)	--	13,3	HV30 14,2
WC – 10%wtCo	Arenas, F. J. et al (1999)	--	12,7	HV30 10,8
WC – 10%wtCo 0,8 μ m 2,5 μ m	Torres, Y. et al (2001)	--	10,5 15,2	HV30 15,5 HV30 14,0
WC – 10%wtCo	Rosa, L. G. et al (2002)	98	14,2	HV 12,56

Desta forma, acredita-se que houve contribuição para a consolidação do metal duro, onde se utilizou uma rota alternativa de processamento, altas pressões e altas temperaturas, para tempos muito curtos de sinterização. Como uma sugestão, seria interessante que em trabalhos futuros, amostras sejam pré-compactadas antes da sinterização HPHT, como forma de se ter um corpo verde com uma densidade razoável, de maneira a reduzir a quantidade de trincas geradas pelas altas pressões. Deve também ser evitado o uso de temperaturas abaixo do ponto eutético (1275°C), para melhoramento das propriedades mecânicas.

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho exploratório que trata da proposta de sinterização e caracterização de corpos densos de metal duro (WC-10%pCo) através de um rota alternativa de processamento – altas pressões e altas temperaturas, chegou-se a resultados consideráveis no que diz respeito ao avanço no conhecimento de sinterização de metal duro em altas pressões, culminando, com a possibilidade técnica do uso desta nova rota de processamento em casos especiais, desde que seja viável economicamente frente à tecnologia atual. Apresenta-se a seguir as principais conclusões:

1. A distribuição da fase ligante não está homogênea, levando a formação de “lagos” de Co observados em todas as amostras. A porosidade é pequena e bem distribuída. Também se observou regiões de crescimento de grãos em algumas amostras;
2. A melhor densificação conseguida foi de aproximadamente 94% para amostra sinterizada via HPHT, compatível com os valores das referências. Os demais resultados se encontram num patamar de 90%, um pouco abaixo dos valores esperados. Correções na distribuição do Co devem ser implementadas para se ter um melhor preenchimento dos espaços vazios, aumentando assim a densificação. Também devem ser utilizadas melhores técnicas para se medir a densificação, a fim de se obter resultados mais confiáveis;
3. Foram alcançados valores de dureza um pouco abaixo do esperado, sendo que o maior valor foi de HV10 = 10,6 GPa. Isto se deve às trincas provenientes da aplicação das altas pressões e à presença de fase indesejada Co_3W ;
4. O resultados de tenacidade à fratura estão num patamar de $K_{1C}=11 \text{ MPa}\sqrt{m}$ para as amostras sinterizadas via HPHT, sendo que o maior valor

alcançado foi de $K_{1C}=12,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$, o que condiz com a literatura. Trincas provenientes da etapa de sinterização e fases fragilizantes são os motivos pelos quais não se obteve melhores resultados;

5. Foi observada a presença da fase intermediária Co_3W . A fase W_2C foi observada em algumas amostras apenas e não foram encontradas as fases $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, Co_2C , Co_3C e inclusão de grafite;
6. Não se pode destacar uma melhor condição de sinterização. Para mesmas condições de pressão e tempo, em praticamente todos os casos, tem-se acréscimo nos valores das propriedades medidas com o aumento da temperatura. A exceção ocorre na condição 5GPa - 2 minutos, em que o efeito da pressão pode ter sido prejudicial;
7. Os resultados do trabalho mostraram que são necessários mais estudos a respeito do processamento de metal duro via HPHT, porém é possível a elaboração de uma tecnologia experimental para a produção deste material por este novo método.

Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros

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

8. Análise de viabilidade técnica e econômica da produção do metal duro via HPHT, a fim de montar uma produção industrial em pequena escala;
9. Utilização de um método para medição de massa específica aparente com maior precisão, como por exemplo, o método metalográfico;
10. Realizar uma etapa de pré-compactação, antes da sinterização termobárica, para tentar minimizar a geração de trincas oriundas das altas pressões;
11. Redução da granulometria dos pós e/ou adicionar inibidores de crescimento de grãos para melhoria das propriedades mecânicas;
12. Realizar testes de dureza numa configuração de modo a identificar se ocorre efeito de borda;
13. Realizar também teste de dureza na seção transversal, seccionando amostra na parte mediana de sua altura. Também seccionar na seção longitudinal da mesma.

Referências Bibliográficas

Allibert, C.H. *Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powders*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 19, 2001, 53-61.

Arenas, F. J. et al, *Densification, Mechanical Properties and Wear Behavior of WC – VC – Co – Al Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 19 (2001) 381-387.

Arenas, F. J. et al, *Influence of VC on the Microestrutura and Mechanical Properties of WC – Co Sintered Cemented Carbides*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 17 (1999) 91-97.

Bobrovnitchii, G. S., *Dispositivos de Super Alta Pressão*. Ed. Znanie. Moscou, 5 (1972) p 131. (em russo).

Bobrovnitchii, G. S., *Introdução à Tecnologia Industrial de Produção de Materiais Superduros*. Apostila. LAMAV-CCT-UENF (1998) 01-20.

Bobrovnitchii, G. S., *Citação oral. Professor do Laboratório de Materiais Avançados – Setor de Materiais Super Duros, CCT-UENF (2005)*.

Bolsaitis, P. *Materials for Use in High Pressure Equipment*. (1980)1 ed, Vol.1, Chapter 9, Nova York: Spain, I. L., Paauwe, J. (ed.), High Pressure Technology, 741p.

Brookes, K. J. A. *Half a Century of Hardmetals*. Metal Powder Reporter (1995) 22 – 28.

Callister, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC Editora, 2002) Quinta Edição p 361.

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

Da Silva, A.G.P. et al. *The Role of Binder Phase in the WC-Co Sintering*. Materials Research, Vol. 4, No. 2, 59-62, 2001.

Durit.com.br, site da internet (www).

Escobar, J.A.G. et al. *Sintering Of Hard Metal in Plasma Reactor: Maintenance Of Carbon Content*. Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology. 2001.

Espinoza, F .RM. et al. *Production Of Carbides Cemented by Mechanical Alloying*. Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology. 2001.

Exner, H.E. *Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides*. Int. Met. Rev. 4 (1979) 194.

Exner, H.E.; Fischmeister, H. *Structure of sintered WC-Co alloys*. Archiv Eisenhütten. n.s.v.37 (1966) 417-426.

Frykholm, R.; Jansson, B.; Andrén, H.-O. The influence of Carbon Content on Formation of Carbo-nitride Free Surface Layers in Cemented Carbides. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 20 (2002) 345-353.

Garcia, A. et al. *Ensaio dos Materiais*. LTC Editora. (2000) 165 – 176.

German, R.M. *Principles of Powder Metallurgy*. MPIF. New Jersey. 1992.

Gille, G. et al. *Advanced and New Grades of WC and Binder Powder – Their Properties and Application*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 18 (2000) 87-102.

Gobbo, L. A. *Os Compostos do Clínquer Portland: Sua Caracterização por Difração de Raios-X e Quantificação por Refinamento de Rietveld*, tese de mestrado da Universidade de São Paulo, (2003) 22 – 24.

Gomes, U.U. *Tecnologia dos Pós*. Editora da UFRN. 1995.

Gurland, J. *A study of effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys*. Trans. Am. Inst. Met. Eng. 200 (1954) 285-290.

Hanyaloglu, C. et al. *Production and Indentation Analysis Of WC/Fe-Mn as an Alternative to Cobalt Bonded Hardmetals*. Materials Characterization. n.47. 2001. pp.315-322.

Hugosson, H.W.; Engqvist, H. *The Connection Between the Electronic Structure and the Properties of Binderless Tungsten Carbides*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 21 (2003) 55-61.

Ingelstrom, N.; Nordberg, H. *The Fracture Toughness of Cemented Carbides*. Eng. Fract. Mech. 6 (1974) 597-606.

Kear, B.H. et al. *Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano WC-Cohard coatings*. Scripta Materialia. 44 (2001) 1703-1707.

Laugier, M.T. *Palmqvist Cracking in WC-Co Composites*. J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 207-210.

Lavergne, O.; Allibert, C.H. *Dissolution mechanism of WC in Co based liquids*. High Temp-High Pressures. 31(1999) 347-355.

McColm, I.J. *Ceramic Science for Materials Technologists*. New York: Chapman and Hall. 1983. 321p.

Mörtl, K. et al. *Development of new types of carbides with ultrafine and even finer tungsten carbide powders*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 20 (2002) 409 - 427.

Niihara, K. et al, *Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent ratios*. J. Mater. Scie. Lett. 1 (1982) 13 - 16.

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

Novikov, N. V., Ivakhnenko S.A., Katsay, M.Y. *Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure*. New Diamond Science and Technology (1991) 71 – 81.

Onodera, A., *Octahedral-anvil high-pressure devices*. High Temperatures – High Pressures 19 (1987) 579 – 609.

Parasiris, A.; Hartwig, K.T. *Consolidation of Advanced WC-Co Powders*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 18 (2000) 23-31.

Petersson, A. *Cemented carbide sintering: constitutive relations and microstructure evolution*. DSc. Dissertation. Royal Institute of Technogy. Department of Materials Science and Engineering. (2004) Stockholm/Sweden. 37p.

Petersson et al. *M_6C formation during sintering of cemented carbides containing (Ti, W)C*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 22 (2004) 21-26.

Poehch M. H., Fischmeister H. F., *Deformation of Two-Phase Materials: A model Based on Strain Compatibility*. Acta Metall. Mater. 40 (1992) 487 – 94.

Ramalho, A. M. *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*, tese de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, (1998) 1 – 34.

Ramalho, A. M. *Metodologia de Seleção de Materiais e Tecnologia de Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas nos Processos de Síntese/Sinterização dos Materiais Superduros*, tese de doutorado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, (2003) 1 - 2.

Reed, S. J. B.. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, New York, Cambridge University Press. (1996) 201 p.

Rees, G.J.; Young, B. *Study of the factors controlling grain size in sintered hardmetal*, Powder metallurgy. n.14 v.27 (1971) 185-198.

Richter, V.; Ruthendorf, M.V. *On Hardness and Toughness of Ultrafine and Nanocrystalline Hard Materials*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 17 (1999) 141-152.

Rodrigues, M. F. et al, *Pressure Assisted WC-15wtCo Sintering*. Materials Science Forum, 498-499 (2005) 231 – 237.

Rodriguez-Carvajal, *Reference Guide for the Computer Program FullProf*, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France (1996).

Romanova, N. et al. *Sintered Metal Carbides*. Mir Publishers. Moscow. 1972. 332p.

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

Shi, X.L. et al. *Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6,29Co nanocrystalline composite powder*. Mat. Sci. Eng. A392 (2005) 335-339.

Schubert, W.D. et al. *Hardness to Toughness Relationship of Fine Grained WC-Co Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 16 (1998) 133-142.

Schwarzkopf, P.; Kieffer, R. *Cemented carbides*. New York: MacMillan. 1986.

Scieszka S.F., Filipowicz, K. *An integrated testing method for cermet abrasion resistance and fracture toughness evaluation*. Wear 216 (1998) 202—212.

Scieszka, S.F. *The Wear Transition as Means for Hardmetals Fracture Toughness Evaluation*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 19 (2001) 101-108.

Shetty, D. K. et al, *Indentation Fracture of WC-Co Cermets*. J. Mater. Scie. 20 (1985) 1973 – 82.

Shing, T. L. et al, *The Effect of Ruthenium Additions on the Hardness, Toughness and Grain Size of WC-Co*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 19 (2001) 41-44.

Stewart, D.A. et al. *Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders*. Acta. Mater. 48 (2003) 1593-1604.

Tavares, E.C.S. et al. *Mechanical Characterization Of Alumina-Doped Tungsten Carbide*. Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology. 2001.

Torres, Y. et al, *Fracture Toughness Evaluation of Hardmetals: Influence of Testing Procedure*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 19 (2001) 27 - 34.

Tu, D. et al. *Tungsten carbide phase transformation during the plasma spray process*. J. Vasc. Sci. Technol. A3 6(1985) 2479-2482.

Tweed, J. *Minimising density variations in hardmetal compacts*. Int. J. Ref. Met. H. Mater. 21 (2003) 81-103.

Uniwidia.com.Br, site da internet (www).

Uhrenius, B. *Phase equilibria and the sintering of cemented carbides*. Int. Proc. of Powder Metallurgy World Congress. PM 94 Vol.2 Les Vlis: Les Editions de Physique (1994) 1443-1450.

Veprek, S. *"The Search for Novel, Superhard Materials"*, Journal Vacuum Science Technology, (1999) A 17(5), pp. 2401-2420.

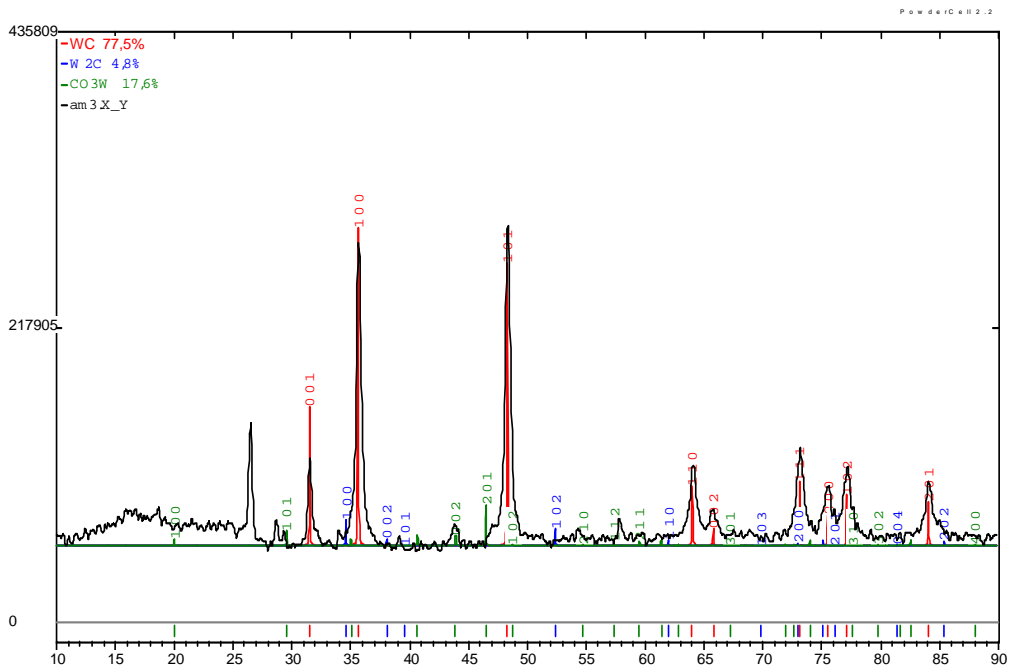
Vianna, W. S. *Estudo da Influência da Variação dos Parâmetros Elétricos sobre a produtividade do Processo de Síntese de Diamantes em Pó*, tese de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, (2001) 9 –29.

Viswanadham, R.K.; Venables, J.D. *A simple Method for Evaluating Cemented Carbides*. Metall. Trans.A. 8 (1977) 187-191.

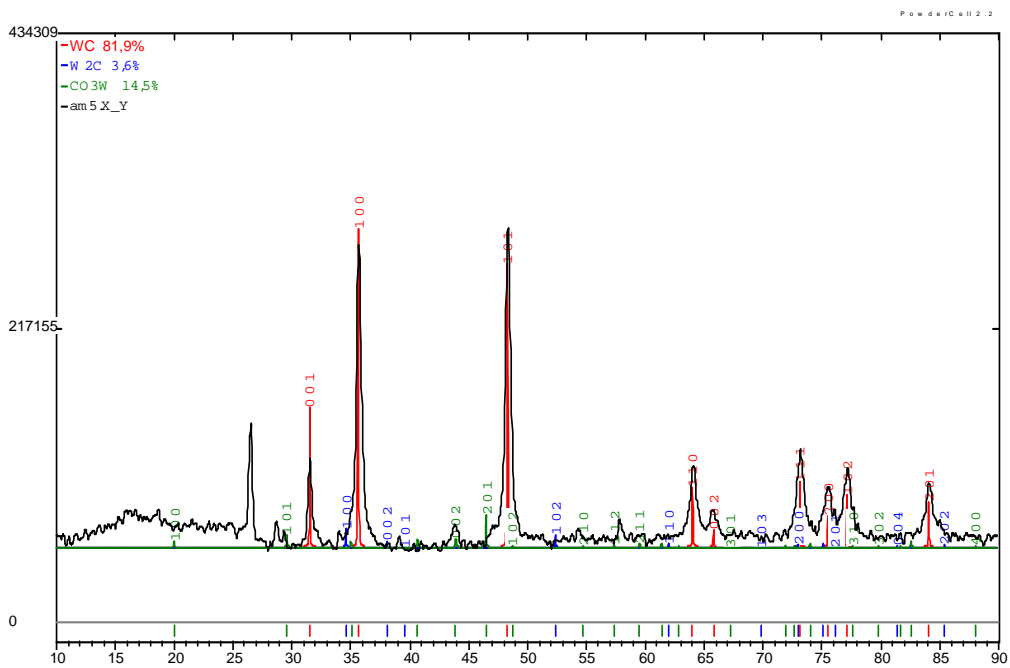
Yu, L.G. et al. *Retoring WC in plasma sprayed WC+Co coatings through spark plasma sintering (SPS)*. Svr. Coat. Technol. 182(2004) 308-317.

Anexo I

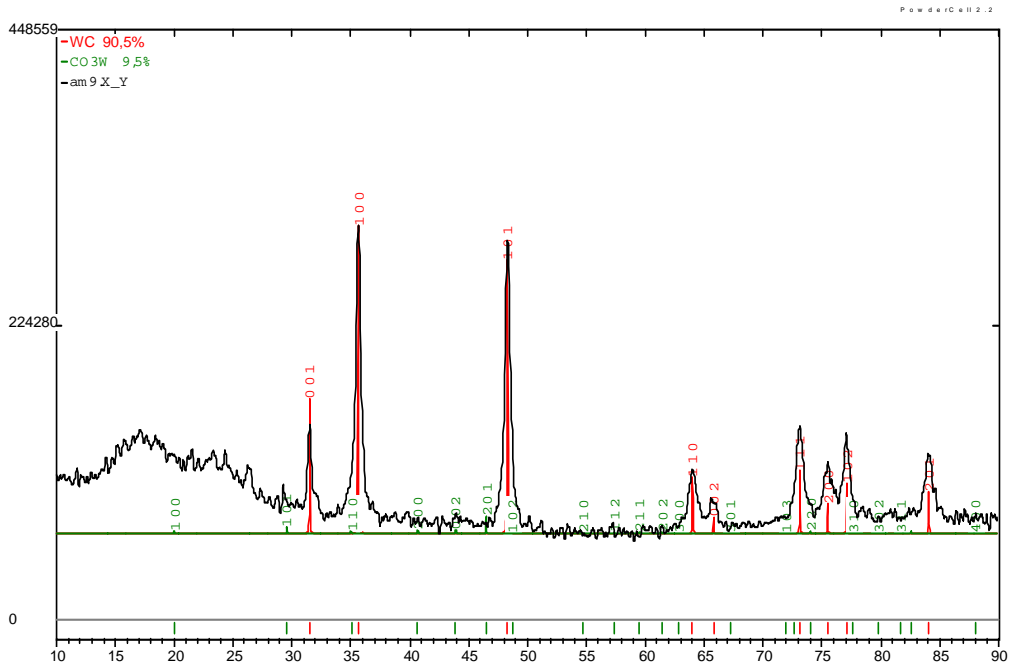
(QUANTITATIVO DE FASES – MÉTODO DE RIETVELD)



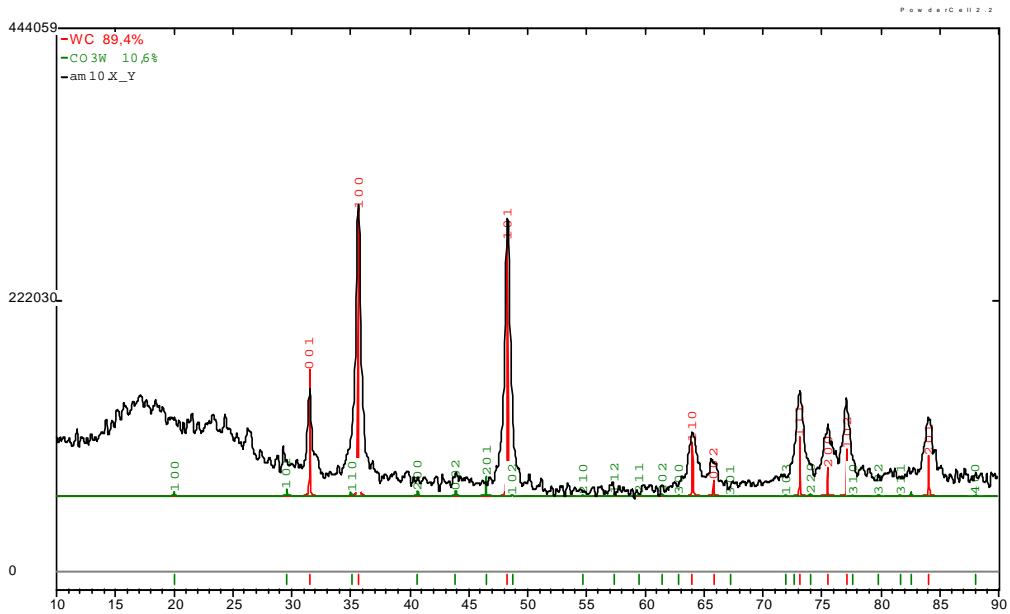
Difratograma da amostra 3.



Difratograma da amostra 5.



Difratograma da amostra 9.



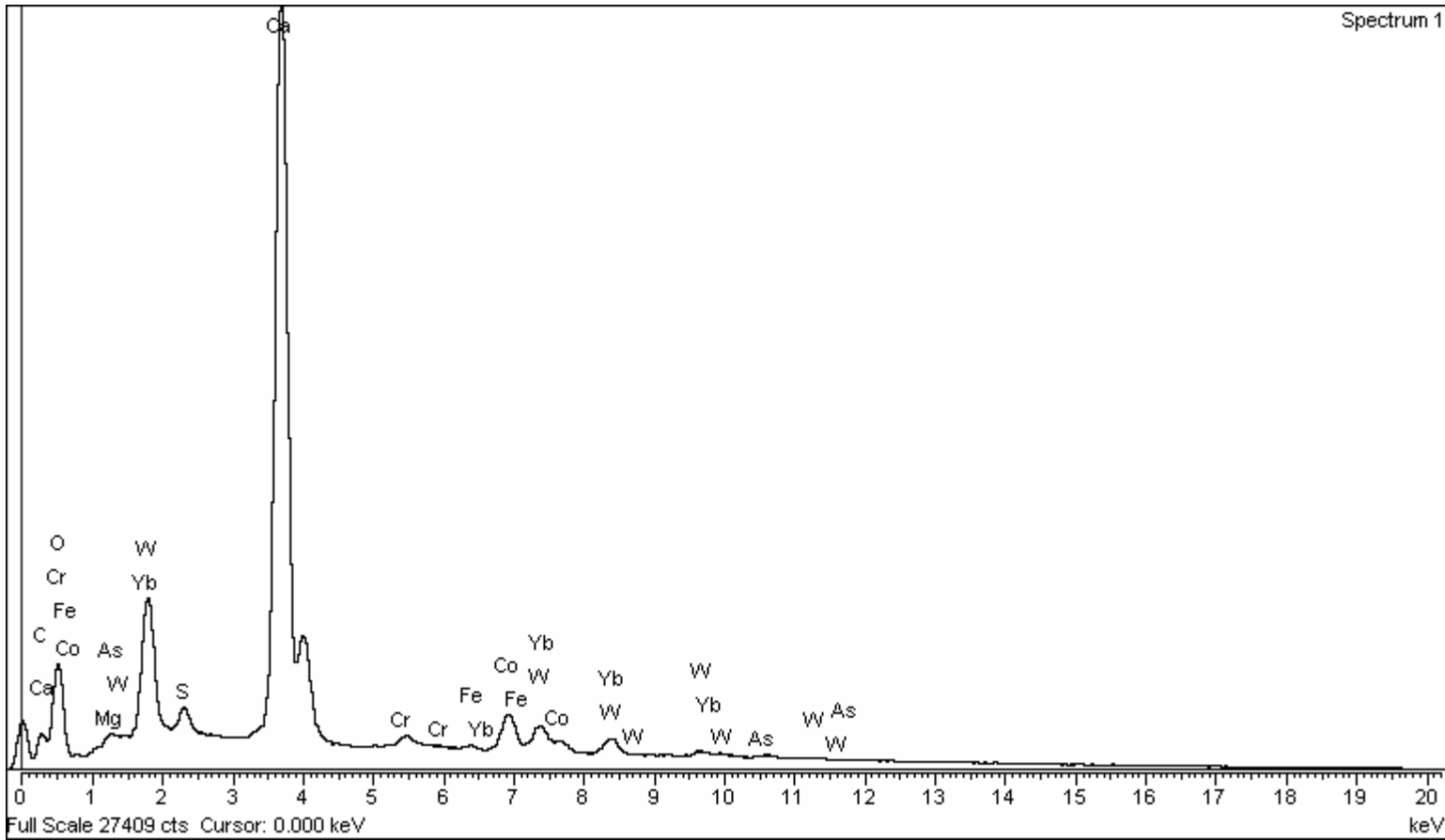
Difratograma da amostra 10.

Anexo II

(RESULTADOS CUANTITATIVOS PONTUAIS – ESPECTROS DE EDS)

Amostra convencional - PONTO 1

02/15/06 7:48:40 PM



Element	Atomic%
C	4.62
S	2.80
Ca	42.18
Co	26.08
W	24.32

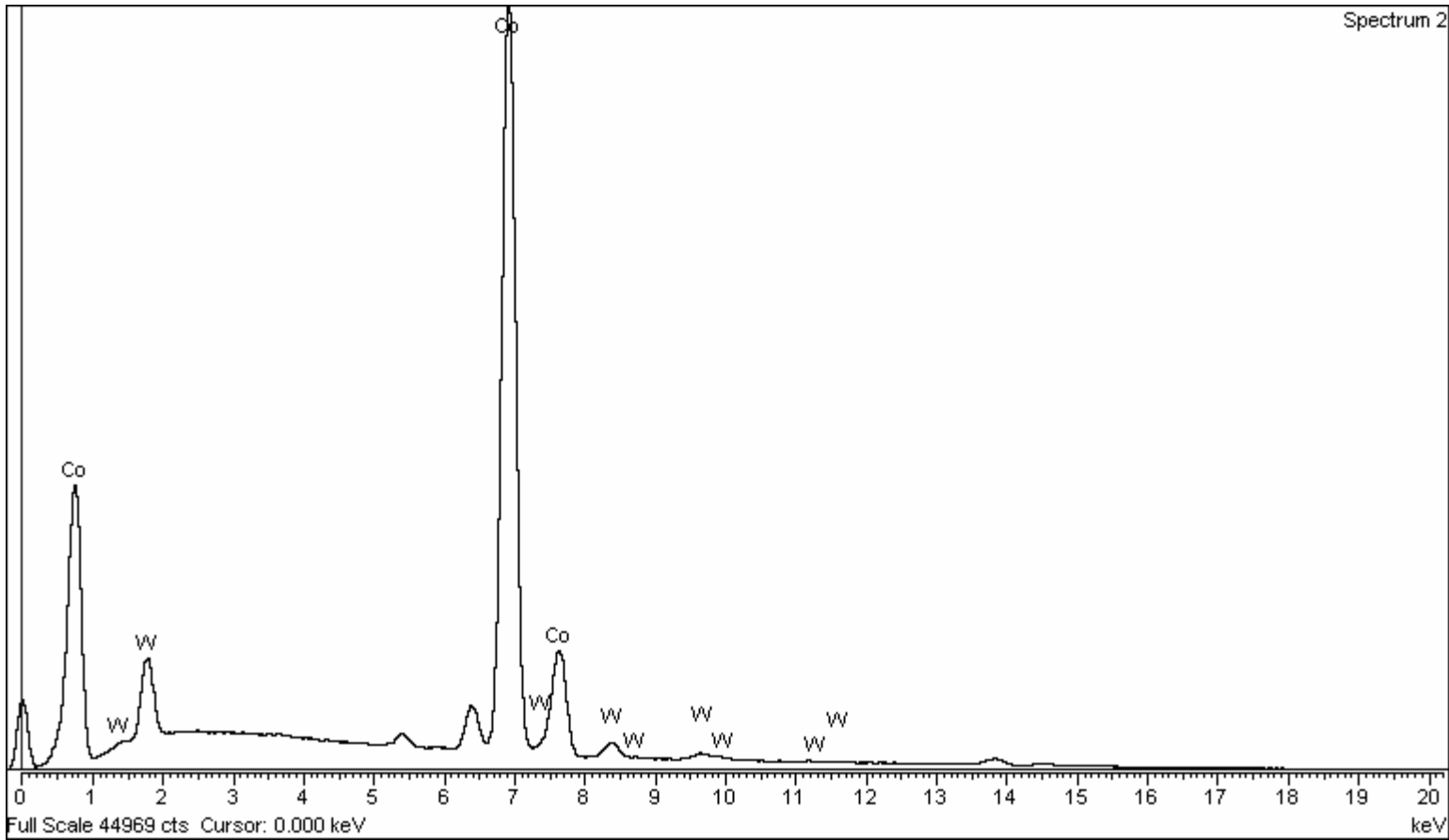
Sample: Ponto 1
 Type: Default
 ID:

Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 1 da amostra convencional.

Amostra convencional - PONTO 2



Element	Atomic%
Co	96.46
W	3.54

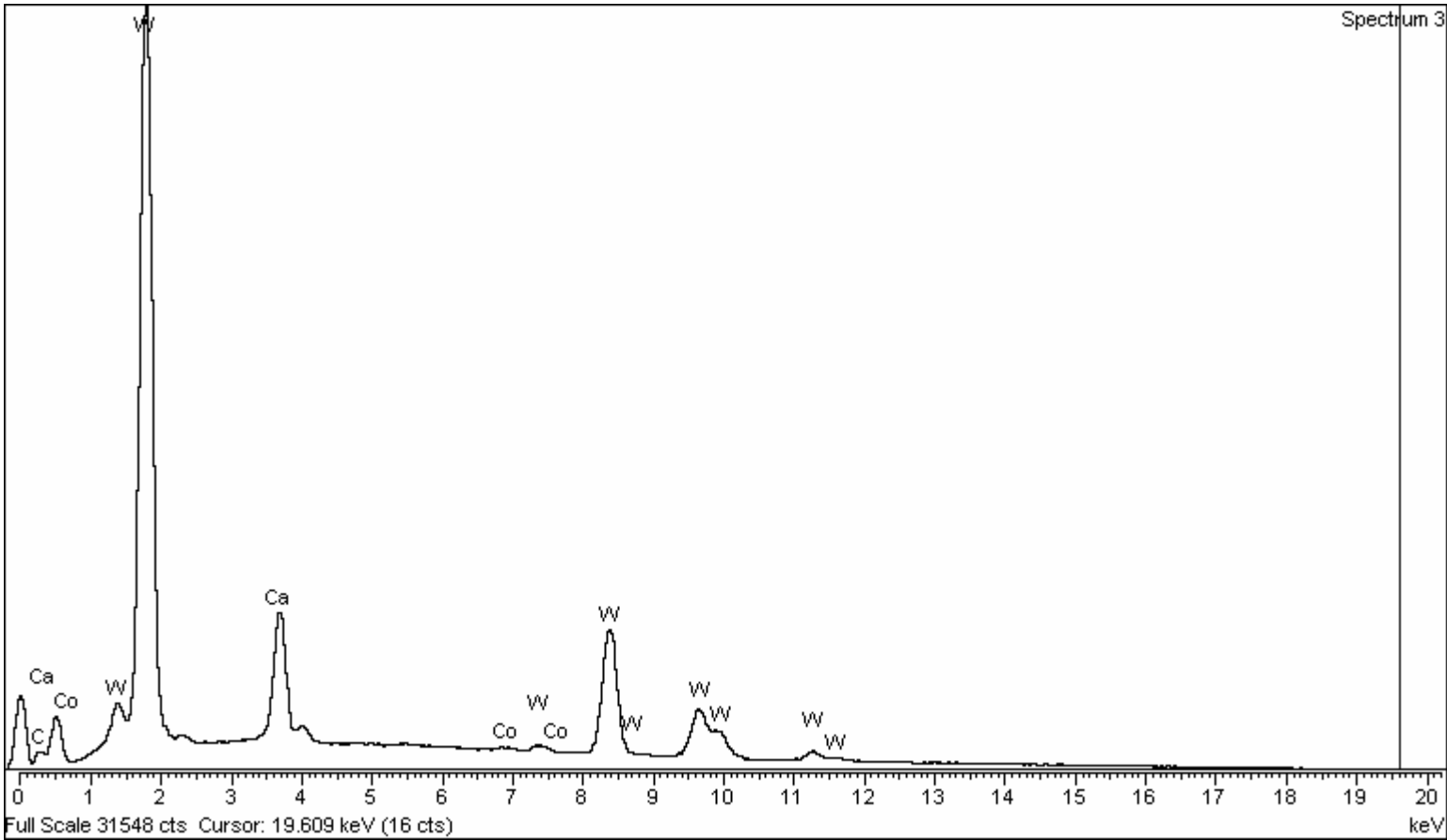
Sample: Ponto 2
 Type: Default
 ID:

Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 2 da amostra convencional.

Amostra convencional - PONTO 3



Element	Atomic%
C	-31.73
Ca	49.58
Co	6.51
W	75.64

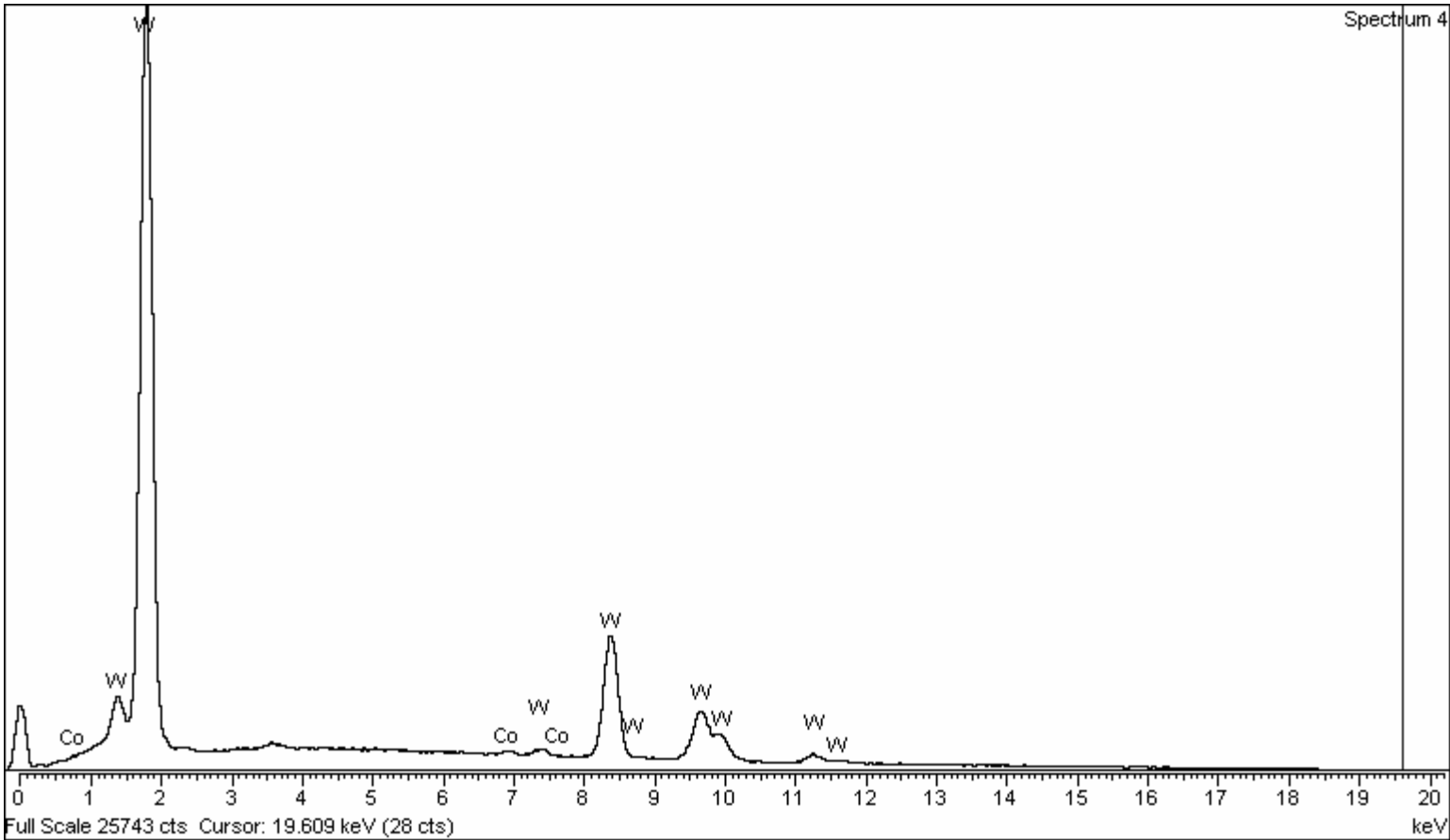
Sample: Ponto 3
 Type: Default
 ID:

Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 3 da amostra convencional.

Amostra convencional - PONTO 4



Element	Atomic%
Co	2.35
W	97.65

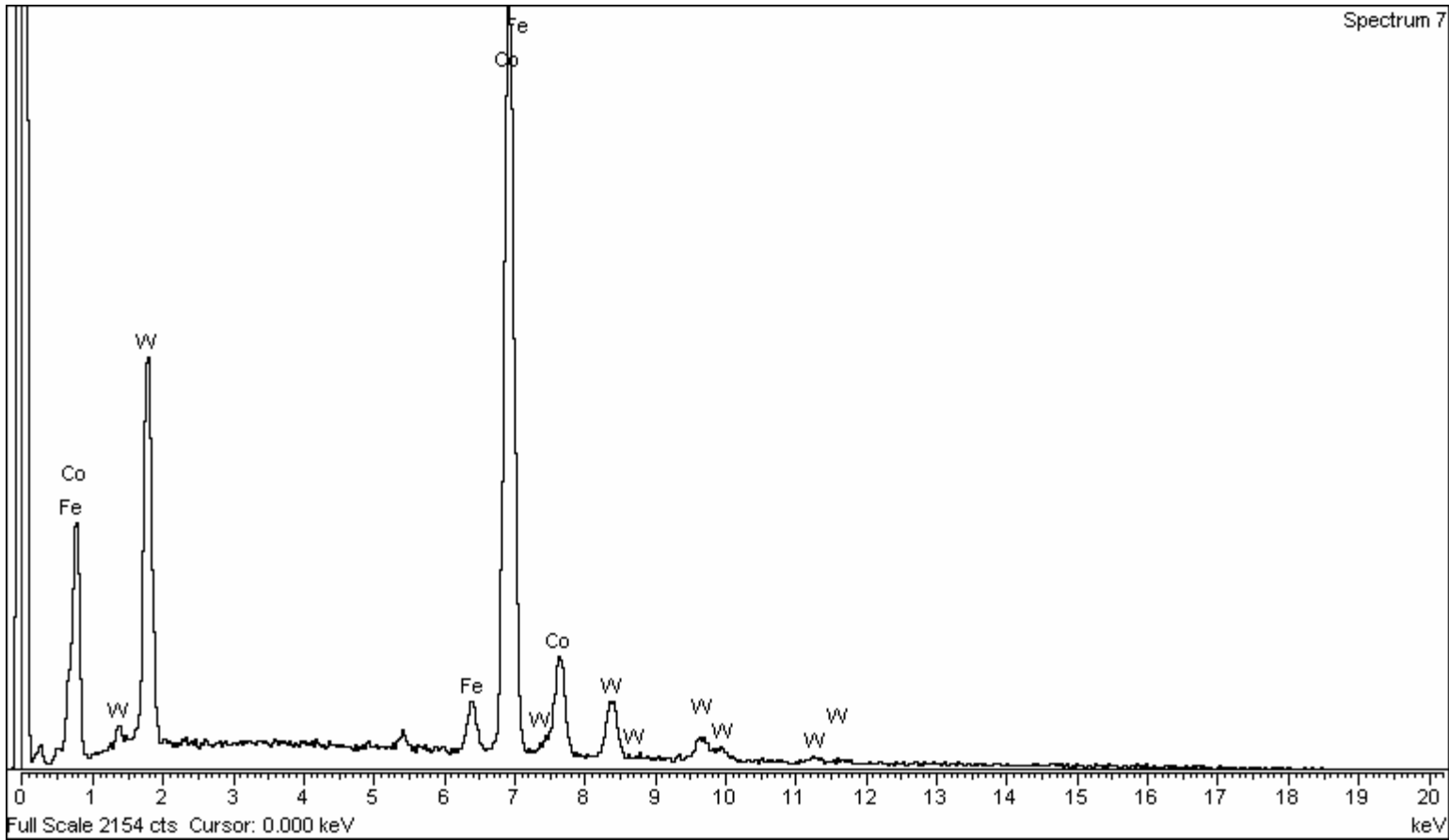
Sample: Ponto 4
 Type: Default
 ID:

Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 4 da amostra convencional.

Amostra convencional - PONTO 5



Element	Atomic%
Fe	4.52
Co	73.40
W	22.08

Sample: Ponto 5
 Type: Default
 ID:

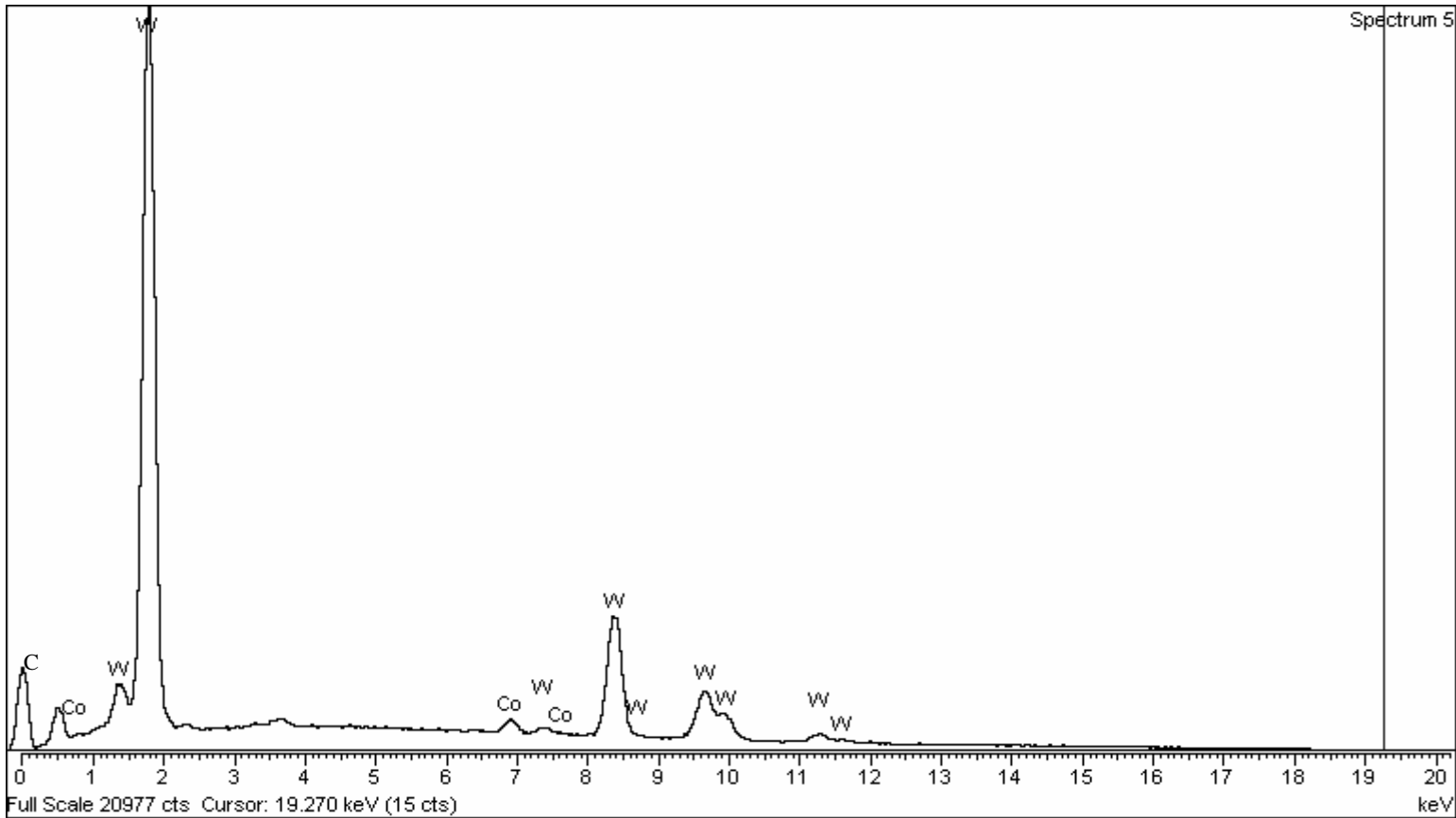
Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 5 da amostra convencional.

Amostra 2 - PONTO 1

02/15/06 8:26:31 PM



Spectrum processing :
 Peaks possibly omitted : 3.295, 3.660 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 W W 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Atomic%
C	40.21
Co	7.86
W	51.93

Sample: Ponto 1
 Type: Default
 ID:

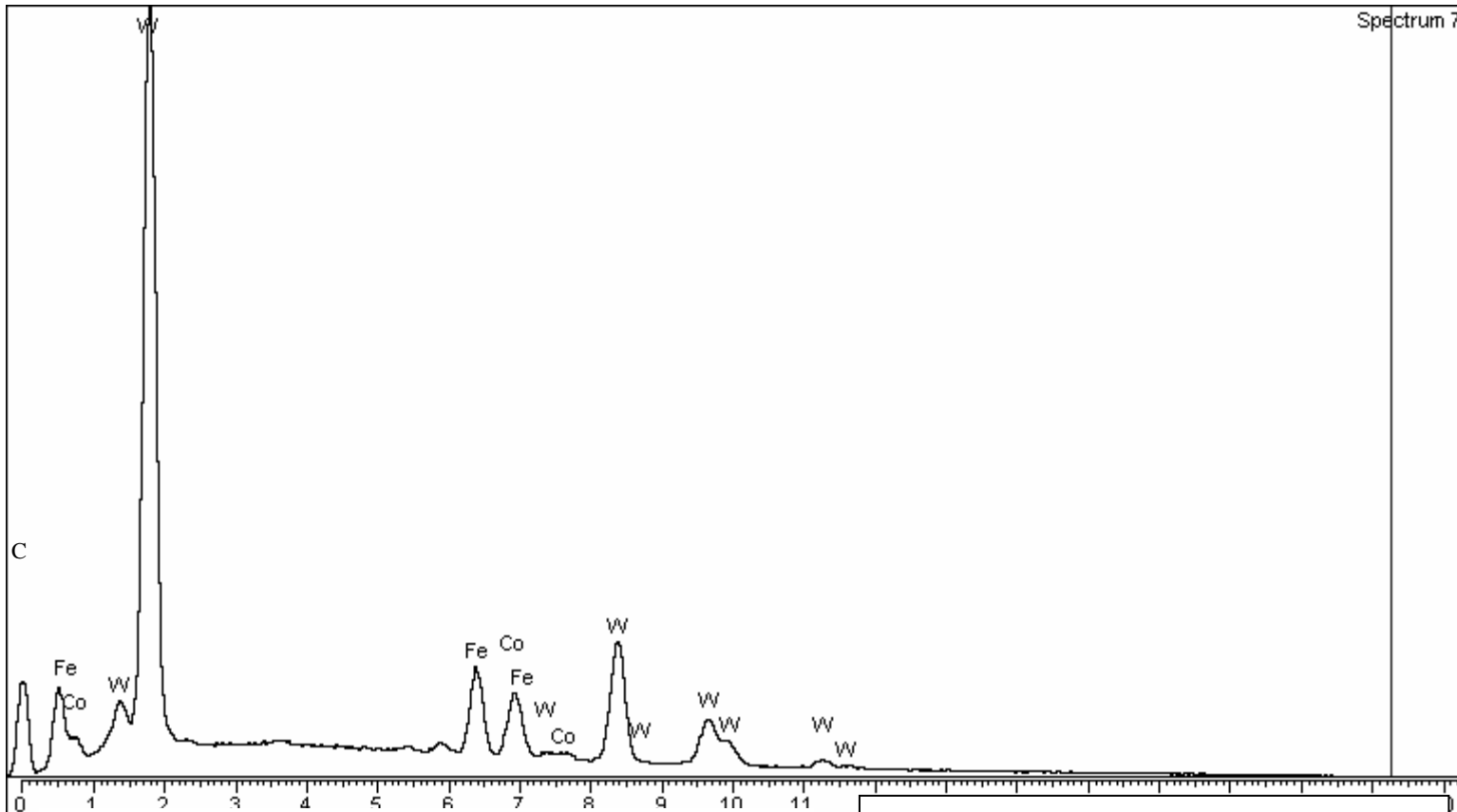
Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 1 da amostra 2.

Amostra 2 - PONTO 2

02/15/06 8:30:53 PM



Full Spectrum processing :
 Peaks possibly omitted : 3.643, 5.399, 13.125 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 W W 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Atomic%
C	17.02
Fe	20.04
Co	14.03
W	48.91

Sample: Ponto 2
 Type: Default
 ID:

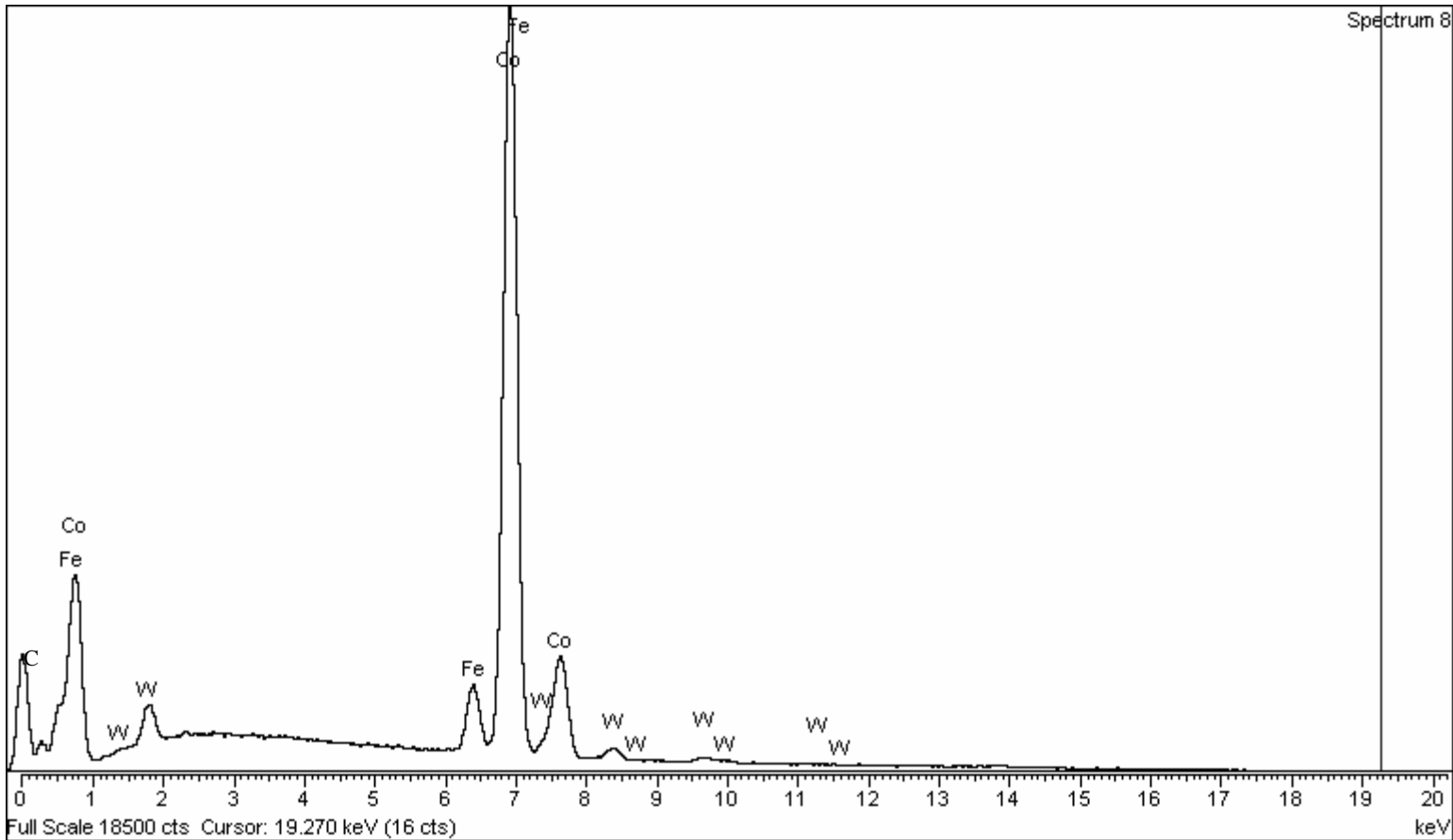
Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 2 da amostra 2.

Amostra 2 - PONTO 3

02/15/06 8:33:22 PM



Spectrum processing :
 Peaks possibly omitted : 13.852, 14.528 keV
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 W W 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Atomic%
C	11.10
Fe	6.02
Co	81.15
W	1.73

Sample: Ponto 3
 Type: Default
 ID:

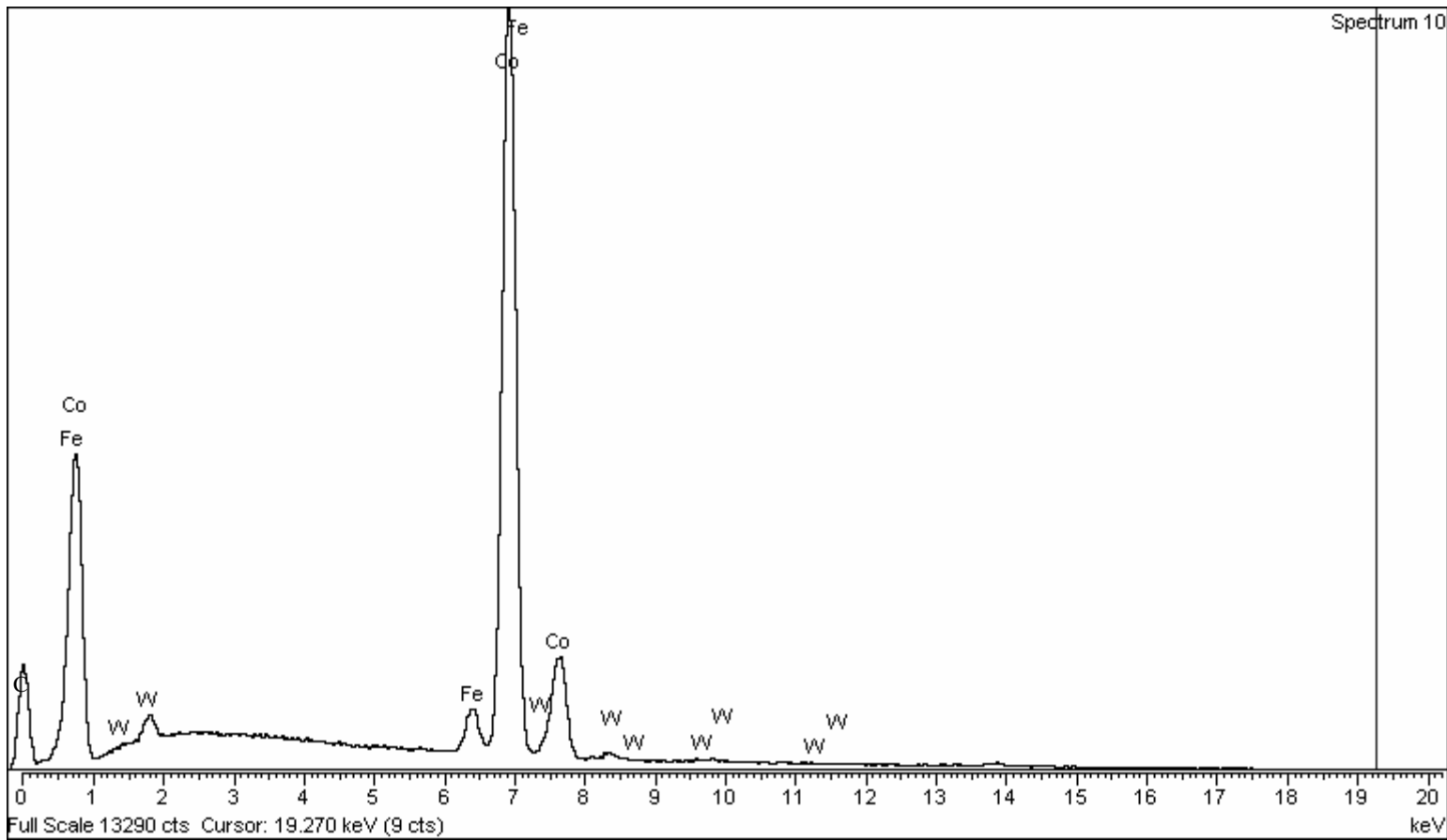
Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 3 da amostra 2.

Amostra 2 - PONTO 4

02/15/06 8:35:52 PM



Spectrum processing :
 Peaks possibly omitted : 13.843, 14.539 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 W W 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Atomic%
C	6.11
Fe	3.72
Co	89.05
W	1.12

Sample: Ponto 4
 Type: Default
 ID:

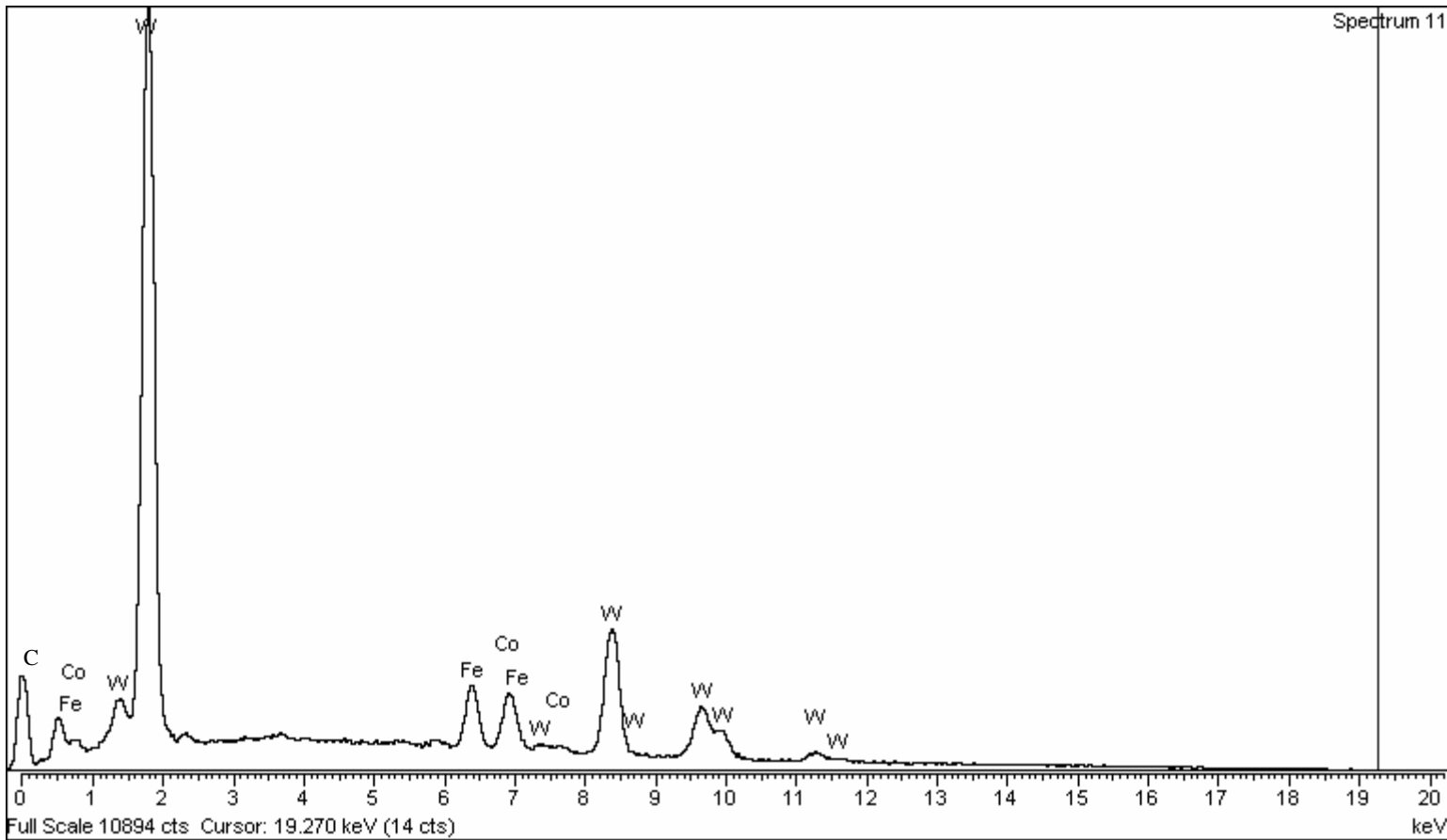
Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 4 da amostra 2.

Amostra 2 - PONTO 5

02/15/06 8:38:41 PM



Spectrum processing :
 Peaks possibly omitted : 3.681, 5.396 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 W W 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Atomic%
C	25.03
Fe	15.13
Co	14.03
W	45.81

Sample: Ponto 5
 Type: Default
 ID:

Sample Notes:

DEMAR - FAENQUIL

Espectro de EDS do ponto 5 da amostra 2.