

SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA
PULSADO USANDO Fe-Ni-Nb COMO LIGANTE

JOICE MEDEIROS BORGES ROSA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2019

SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA
PULSADO USANDO Fe-Ni-Nb COMO LIGANTE

JOICE MEDEIROS BORGES ROSA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. D. Sc. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JULHO – 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

R788

Rosa, Joice Medeiros Borges.

Sinterização de Carbetos de Tungstênio por Plasma Pulsado usando Fe-Ni-Nb como Ligante / Joice Medeiros Borges Rosa. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

130 f. : il.

Bibliografia: 123 - 130.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Marcello Filgueira.

1. Metal duro. 2. Sistema WC-Co. 3. Ligantes Alternativos. 4. Ligante Fe-Ni-Nb. 5. Sinterização via plasma pulsado. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

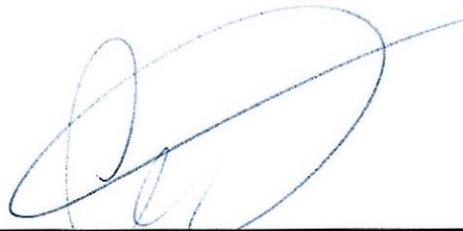
SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA
PULSADO USANDO Fe-Ni-Nb COMO LIGANTE

JOICE MEDEIROS BORGES ROSA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 2 de Julho de 2019.

Comissão Examinadora:



DSc. Cássio Santos de Carvalho (D.Sc., Eng. Materiais) – PROPEMM- IFES



Prof^a. Alessandra Agna Araujo dos Santos (D.Sc., Eng. Materiais – UFRN)



Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Eng. Química - UFRJ) - UENF



Prof. Marcello Filgueira (DSc., Eng. Materiais) – PPGECEM – UENF

(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, por estar comigo em todos os momentos e por não me deixar desistir diante das dificuldades.

À minha Mãe, Lucimar Medeiros, por todo amor, suporte, e ajuda incessante nessa jornada. Para você, todo o meu agradecimento e amor.

Ao Professor e Orientador, Marcello Filgueira, pelo profissionalismo, confiança, orientação e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao colegas de pesquisa, Valdenir Junior, Getúlio Abreu, Rafael Rangel, Victor Chagas, Erijânio Silva, Gabriel Aquino, Layzza Tardin e Alessandra Agna, pelos estudos compartilhados e por toda ajuda.

Aos meus amigos, Jéssica Dias, Rafael Lugon, Keytiane Silva, Kariza Minini, Amanda Tavares, Renan Almeida, André Abílio e Letícia Soares, pela ajuda, palavras de incentivo e por todo cuidado e carinho. Obrigada pelo companheirismo.

Ao meu namorado e amigo, Ismael Acevedo, por me motivar e ajudar em todos os momentos. Você foi fundamental. Obrigada por tudo.

À Prof.Dr Angélica Cunha, pelo fornecimento dos pós metálicos. Muito obrigada!

Ao técnico, Renan Guimarães, pelo apoio em diversas etapas desta pesquisa, por estar sempre de bom humor e disposto a ajudar.

A todos os professores e técnicos do LAMAV, pela ajuda nas realizações dos ensaios e incentivo diário.

Ao Prof.Dr Cássio Santos, pela realização de grande parte das análises no Setor de Tecnologia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santos- IFES.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Capes, pelo suporte financeiro.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, dessa caminhada.

RESUMO

Os metais duros são uma classe de materiais compósitos que formam a base da indústria de fabricação de ferramentas com aplicações na usinagem, perfuração de rochas e peças de desgaste. Atualmente, mais de 90% dos metais duros à base de WC utilizam cobalto como ligante devido às suas boas características que levam a produtos com excelente resistência e ductilidade. Motivadores para encontrar ligantes alternativos estão relacionados a fatores tais como a escassez e oscilações de preço do cobalto e toxicidade do sistema WC-cobalto. O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade do uso do ligante alternativo Fe-Ni-Nb em WC via técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS). Foram sinterizadas amostras em diferentes temperaturas de sinterização (1100 °C, 1200 °C e 1300 °C), com taxa de aquecimento de 65 °C/min e pressão constante de 40 MPa. Para fins comparativos foi sinterizado também via SPS WC-10%Co a 1200 °C utilizando mesma taxa de aquecimento e pressão. As técnicas de caracterização adotadas foram difração de raios x, espectrometria por dispersão de energia, microscopia confocal e eletrônica de varredura, análise das curvas de deslocamento dos pistões SPS, densificação, dureza vickers, nanodureza, ensaio de compressão e resistência ao desgaste. Os resultados obtidos e discutidos demonstram a possibilidade do uso de Fe-36%Ni-15%Nb como ligante alternativo ao Co em metal duro. Observou-se que com o aumento da temperatura de sinterização pouca quantidade de fase η foi identificada. Já na temperatura máxima nenhuma fase fragilizante foi constatada. Além disso, houve sinterização mais efetiva com redução de porosidade e consequente aumento das propriedades mecânicas nas amostras sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C. Foi possível alcançar resultados satisfatórios de densificação ($98,05 \pm 2,26\%$), dureza ($14,84 \pm 0,96$ GPa), tenacidade à fratura ($11,22 \pm 0,26$ MPa.m^{1/2}), módulo de elasticidade (657 ± 135 GPa), nanodureza ($21,27 \pm 1,60$ GPa) e resistência ao desgaste (0,32 mm) na temperatura de sinterização de 1300 °C, próximas às propriedades obtidas pelo compósito WC-10%Co sinterizado a 1200 °C.

Palavras-chave: Metal duro. Sistema WC-Co. Ligantes Alternativos. Ligante Fe-Ni-Nb. Sinterização via plasma pulsado. Fase eta η .

ABSTRACT

Hardmetals are a class of composite materials that form the basis of the tool manufacturing industry in applications such as machining, rock drilling, and wear parts. Currently, more than 90% of the WC-based hard metals use cobalt as binder due to its good properties that lead to products with excellent strength and ductility. Motivators to find alternative binders are related to factors such as the scarceness and price oscillations of the cobalt and toxicity of the WC-Co system. The objective of this work was to study the feasibility of using the alternative Fe-Ni-Nb binder in WC by spark plasma sintering (SPS) technique. The samples were sintered at different sintering temperatures (1100 °C, 1200 °C and 1300 °C), with a heating rate of 65 °C / min and constant pressure of 40 MPa. For comparison purposes it was also sintered via SPS technique WC-10%Co at 1200 °C using the same heating rate and pressure. The characterization techniques adopted were x-ray diffraction, energy dispersion spectrometry, confocal microscopy and scanning electron microscopy, analysis of the displacement curves produced by the SPS equipment, densification, vickers hardness, nanohardness, compression test and wear resistance. The results obtained and discussed demonstrate the possibility of using (Fe-36%Ni-15%Nb) as an alternative binder to cobalt in hardmetal. It was observed that with increasing sintering temperature small amount of phase Γ was identified. And at the maximum temperature no phase eta was found. In addition, there was more effective sintering with reduction of porosity and consequent increase of the mechanical properties in the sintered samples at 1200 °C and 1300 °C. It was possible to achieve satisfactory results of densification ($98,05 \pm 2,26\%$), hardness ($14,84 \pm 0,96$ GPa), fracture toughness ($11,22 \pm 0,26$ MPa.m^{1/2}), modulus of elasticity (657 ± 135 GPa), nanohardness ($21,27 \pm 1,60$ GPa) and wear resistance (0,32 mm) at the sintering temperature of 1300 °C, close to the properties obtained by the composite WC-10%Co sintered at 1200 °C.

Keywords: Hardmetals. WC-Co system. Cemented carbides. Alternative binders. Fe-Ni-Nb binder. Spark plasma sintering. Phase eta Γ .

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
1.1 Aspectos gerais.....	14
1.2 Objetivos.....	15
1.3 Justificativas.....	16
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Metal duro.....	17
2.1.1 Produção de metal duro (WC-Co).....	18
2.1.2 Ligante cobalto em WC-Co.....	20
2.1.3 Estudo de ligantes alternativos.....	21
2.2 Termodinâmica do sistema.....	23
2.2.1 Sistema W-C-Co.....	23
2.2.2 Sistema W-C-Fe-Ni.....	25
2.3 Sinterização por fase líquida de metal duro.....	27
2.4 Sinterização sólida de metal duro.....	31
2.5 Sinterização por plasma pulsado.....	32
2.6 Propriedades dos metais duros.....	37
2.7 Aplicações gerais.....	42
2.8 Interações entre ferro, níquel e nióbio.....	43
2.8.1 Sistema binário Fe-Ni.....	43
2.8.2 Sistema binário Fe-Nb.....	44

2.8.3 Sistema binário Ni-Nb.....	45
2.8.4 Estudo da liga Fe-Ni-Nb	46
2.9 Moagem de alta energia – MAE e formação da liga.....	47
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 Materiais utilizados.....	51
3.2 Moagem de alta energia e mistura dos pós (WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co).52	
3.3 Caracterização dos pós.....	53
3.3.1 Análise granulométrica	53
3.4 Determinação da densidade teórica das misturas e massa dos pós.....	54
3.5 Produção das pastilhas de WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co.....	55
3.5.1 Processo de sinterização SPS	55
3.6 Densificação das pastilhas sinterizadas.....	57
3.7 Preparação metalográfica das amostras sinterizadas	59
3.8 Análise estrutural e física	60
3.9 Análise microestrutural e química semi-quantitativa.....	60
3.10 Microscopia confocal a laser	61
3.11 Ensaio de dureza.....	61
3.12 Tenacidade à fratura (K_{IC})	62
3.13 Ensaio de compressão	62
3.14 Ensaio de nanodureza vickers	63
3.15 Ensaio de desgaste por torneamento cilíndrico.....	64

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 Caracterização dos pós.....	65
4.1.1 Análise do pó de carbeto de tungstênio	65
4.1.2 Análise do pó de cobalto	67
4.1.3 Análise da liga Fe-36%Ni-15%Nb produzida por MAE.....	68
4.1.4 Análise da mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb).....	72
4.1.5 Análise da mistura WC-10%Co	74
4.2 Caracterização e propriedades das pastilhas sinterizadas.....	77
4.2.1 Análise estrutural e física	77
4.2.2 Análise microestrutural e física.....	79
4.2.3 Análise das curvas de deslocamento dos pistões da SPS	95
4.2.4 Porosidade	99
4.2.5 Análise da densidade	103
4.2.6 Dureza vickers.....	105
4.2.7 Tenacidade à fratura - K_{IC}	108
4.2.8 Ensaio de compressão	111
4.2.9 Ensaio de nanodureza vickers (HV)	112
4.2.10 Análise da resistência ao desgaste via torneamento cilíndrico	116
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	120
CAPÍTULO 6 : SUGESTÕES	122
REFERÊNCIAS	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Seção isotérmica do Diagrama de Fase Ternário W-C-Co em 1350 °C. ...	23
Figura 2 - Diagrama de Fases do sistema WC–Co com variação do teor de carbono.	24
Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fases W-C-Fe-Ni calculado com 10% em peso do ligante com proporção de Fe e Ni de 1:1.	26
Figura 4 - Diagrama de Fases: a) WC-10%Fe e b) WC-10%Ni.	27
Figura 5 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinetização por fase líquida.....	30
Figura 6 - Estágios da sinterização de metal duro WC-Co em estado sólido segundo o modelo apresentado por Milner e colaboradores. a) Condição inicial, b) Co começa a se espalhar pelas partículas de WC vizinhas, c) e d) um aglomerado WC-Co se forma, e) um esqueleto de aglomerados se forma na estrutura, f) um detalhe do encaixe de partículas em um aglomerado WC-Co.	32
Figura 7 - Configuração Esquemática do Sistema SPS e seus Componentes.	34
Figura 8 - Representação esquemática do caminho da corrente elétrica direta pulsada e fluxo da corrente pulsada através das partículas do pó que ocorrem na matriz de grafite durante a sinterização SPS.	35
Figura 9 - Curva de contração linear e temperatura via sinterização por plasma pulsado.....	36
Figura 10 - Microestruturas do WC-Co para os diferentes tamanhos de grãos de WC.	37
Figura 11 - Dureza (HV30) em função do teor de Co e variação do tamanho de grão WC.	38
Figura 12 - Tenacidade à fratura em função do teor de Co e variação do tamanho de grão WC.	39
Figura 13 - Diagrama de fases do sistema Fe-Ni.	43
Figura 14 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb.	45
Figura 15 - Diagrama de fases do sistema Ni-Nb.....	46
Figura 16 - Ilustração da colisão esfera-pó-esfera de uma mistura de pós durante o processo de moagem de alta energia.	48
Figura 17 - Fluxograma da Metodologia empregada.....	50

Figura 18 - Sistema de montagem da matriz para sinterização na SPS. a) Esquema de revestimento com folha de grafite; b) Montagem do conjunto matriz/pistões/mistura e matriz/espaçadores.	56
Figura 19 - Medição das pastilhas sinterizadas.....	58
Figura 20 - Pastilhas sinterizadas embutidas.....	59
Figura 21 - Difração de raios X do pó de carbeto de tungstênio.	65
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do pó de WC: a) aumento de 300x, b) aumento 4000x.	66
Figura 23 - Difração de raios X do pó de cobalto.	67
Figura 24 - Microscopia eletrônica do pó de Co mostrando sua forma e distribuição do tamanho de partícula: : a) aumento de 300x, b) aumento 4000x.	68
Figura 25 - Distribuição granulométrica do pó Fe-36%Ni-15%Nb após moagem. .	69
Figura 26 - Difratoograma do pó Fe-36%Ni-15%Nb após moagem	69
Figura 27 - Mapeamento por área do pó Fe-36%Ni-15%Nb após 10h de moagem: .	71
Figura 28 - Difratoograma da mistura WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb).	72
Figura 29 - a) Mapa de composição e b) Espectro por EDS dos elementos presentes na mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb).	73
Figura 30 - Difratoograma da mistura WC-10%Co.....	75
Figura 31 – a) Mapeamento de composição e b) Espectro por EDS dos elementos presentes na mistura WC-10%Co.	76
Figura 32 – a) Difratoograma de raios X compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb, b) Ampliação com variação de ângulo 2θ entre 38 a 47 graus.	77
Figura 33 - Difratoograma do compósito WC-10%Co sinterizado em 1200 °C.	78
Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100 °C: a) Aumento de 3000x, b) Aumento de 5000x.....	80
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C: a) Aumento de 5000x, b) Aumento de 10000x.....	81
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C: a) Aumento de 2000x, b) Aumento de 6000x.....	82
Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura do compósito WC-10%Co sinterizado em 1200°C: a) Aumento de 5000x, b) Aumento de 20000x.....	83
Figura 38 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100°C, com a identificação das regiões da microanálise pontual por EDS.	84

Figura 39 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100°C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente	85
Figura 40 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra.....	86
Figura 41 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C com identificação das regiões da microanálise pontual.	87
Figura 42 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente.	88
Figura 43 - Espectro de emissão característica de raios X da amostra	89
Figura 44 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C com identificação das regiões da microanálise pontual.	90
Figura 45 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente.	91
Figura 46 - Espectro de emissão característica de raios X da amostra	92
Figura 47 - Microestrutura da amostra WC-10%Co sinterizada em 1200 °C.	93
Figura 48 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co sinterizada à 1200 °C, nos pontos 1,2 e 3 respectivamente.....	94
Figura 49 - Curvas de temperatura e contração linear dos compósitos	96
Figura 50 - Curvas de temperatura e contração linear dos compósitos	97
Figura 51 - Comparativo da taxa de contração média em função da temperatura de sinterização.	98
Figura 52 - Micrografias do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb com aumento de 2036x: sinterizados em 1100 °C (a,b); sinterizadas em 1200 °C (c,d).	100
Figura 53 - Micrografias do compósito com aumento de 2036x:	101
Figura 54 - Densificação das amostras sinterizadas a) Arquimedes; b) Geométrica.	104
Figura 55 - Dureza média das amostras em função da temperatura de sinterização.	106
Figura 56 - Representação da indentação vickers e trincas formadas: a) Microscopia confocal a laser da amostra WC-10%Co à 1200°C, no aumento de 1075x e b) Microscopia eletrônica da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb a 1300°C;	108
Figura 57 - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.	109
Figura 58 - Módulo de elasticidade das amostras em função da temperatura de sinterização.	111

Figura 59 - Curva típica de carga-profundidade durante a nanoindentação dos compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb: a) 1100 °C; b) 1200 °C.	113
Figura 60 - Curva típica de carga-profundidade durante a nanoindentação dos compósitos: a) WC-10%Fe-Ni-Nb em 1300 °C; b) WC-10%Co em 1200 °C.....	114
Figura 61 - Curva de desgaste em função do tempo de ensaio das amostras sinterizadas.	116
Figura 62 - Desgaste do compósito WC-Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C:.....	118
Figura 63 - Desgaste do compósito WC-Co sinterizado em 1200 °C:.....	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de sinterização e patamar isotérmico dos diferentes métodos de sinterização de metal duro.....	19
Tabela 2 - Propriedades Mecânicas do WC e outros materiais duros comuns.	40
Tabela 3 - Propriedades básicas dos diferentes metais duros.	41
Tabela 4 - Propriedades dos carbetos e dos ligantes do metal duro.....	42
Tabela 5 - Preparação do ligante e das misturas via MAE.....	53
Tabela 6 - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização via SPS.	56
Tabela 7 – Análise semi-quantitativa da mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb), segundo o mapeamento eletrônico por EDS.	74
Tabela 8 - Análise semi-quantitativa da mistura WC-10%Co, segundo o mapeamento eletrônico por EDS.	76
Tabela 9 - Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada a 1100°C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 38.....	86
Tabela 10- Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200°C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 41.....	89
Tabela 11- Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 46.....	92
Tabela 12 - Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Co sinterizada à 1200°C, para os pontos 1 a 3 indicados na Figura 50.....	95
Tabela 13 - Fração média de área porosa dos compósitos sinterizados.....	99
Tabela 14 - Densidade de arquimedes e geométrica das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.	103
Tabela 15 - Dureza Vickers das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.	105
Tabela 16 - Comparação das combinações de dureza e tenacidade à fratura obtidas por diferentes trabalhos.....	110
Tabela 17 - Nanodureza Vickers e Módulo de elasticidade das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.	112

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Os carbonetos cementados e cermetos são alguns dos produtos da metalurgia do pó mais difundidos em todo mundo. Isso se deve a excelente combinação de dureza e tenacidade em comparação com outros materiais de corte tais como o diamante ou aços de alta velocidade. Uma ampla combinação de microestruturas com uma variedade de propriedades mecânicas podem ser alcançadas por meio da combinação apropriada das fases duras, fase ligante metálica e parâmetros de processamento (ETTMAYER; KOLASKA; ORTNER, 2014). Estes materiais pertencem a uma classe de materiais refratários duros, resistentes ao desgaste, em que as partículas de carboneto duro são unidas ou cementadas por um ligante metálico dúctil. O primeiro metal duro produzido foi o carbeto de tungstênio com o ligante cobalto (ASM INTERNATIONAL, 1998).

Atualmente, na indústria do metal duro, encontrar uma alternativa ao ligante cobalto tem sido um desafio nas pesquisas. Motivadores comuns para sua substituição tem sido a baixa resistência ao desgaste e à corrosão, o preço relativamente alto e instável por ser um metal estratégico e escasso, além de seus efeitos colaterais de poluição e alta toxicidade para a saúde humana (TARRASTE et al., 2018; NORGREN et al., 2015; FURUSHIMA et al., 2015; CHANG et al., 2015, BROOKES, 2011). Dependendo do tipo de aplicação exigida, para substituição parcial do cobalto como ligante a escolha mais avançada têm sido as ligas baseadas no sistema ferro-cobalto-níquel com propriedades comparáveis às convencionais ligadas ao cobalto (PRAKASH, 2014).

Geralmente, o processo de sinterização utilizado nas indústrias para a produção de metal duro é a sinterização convencional por fase líquida sob altas temperaturas que variam de 1275 °C a 1400 °C a depender do teor de ligante e tamanho de partículas. Quanto maior o teor de ligante e menor tamanho de partículas menor a temperatura de sinterização requerida. De acordo com Tokita (1997), a técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS), possibilita obter estruturas altamente densificadas através da aplicação simultânea de pressão e

aquecimento rápido. É possível sinterizar estrutura em tempos menores e temperaturas relativamente inferiores quando comparadas às técnicas convencionais de sinterização.

Em consequência da importância do estudo de ligantes alternativos em carbonetos cementados, o presente trabalho consistiu no estudo e desenvolvimento de metal duro à base de WC utilizando como ligante Fe-36%Ni-15%Nb através da sinterização por plasma pulsado.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa fundamentou-se em estudar a viabilidade do ligante (Fe-36%Ni-15%Nb) em WC via rota alternativa de sinterização por plasma pulsado.

Os objetivos específicos consistiram em:

- Produzir pastilhas de metal duro WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb) em três condições de temperaturas diferentes (1100 °C, 1200 °C e 1300 °C) e o WC-10%Co em 1200 °C.

- Comparação da performance entre os dois materiais:

1. Avaliação estrutural, visando o estudo das fases formadas;
2. Análise microestrutural e física, possibilitando acompanhar a distribuição das fases presentes, segregação, porosidade, mudanças morfológicas e efetividade da sinterização,
3. Análise da porosidade por meio da microscopia confocal a laser;
4. Estudo do comportamento das curvas de deslocamento dos pistões do equipamento SPS;
5. Análise dos valores de dureza Vickers bem como a determinação da tenacidade à fratura;
6. Determinação dos valores de módulo de elasticidade via ensaio de compressão diametral;

7. Análise da nanodureza dos compósitos e determinação do módulo de elasticidade via ensaio de nanoindentação;
8. Estudo da resistência ao desgaste por meio do ensaio de torneamento cilíndrico.

1.3 Justificativas

A competitividade em questões de produção e melhorias específicas do material levam a busca constante por técnicas alternativas e materiais que visam melhorar as propriedades do produto final além de reduzir os custos do produto e qualquer danos causados a saúde humana. Hoje em dia, há um grande interesse em encontrar ligantes alternativos que possam substituir o cobalto na produção de metal duro, em razão de suas oscilações de preço no mercado, alto custo, escassez, toxicidade e também por apresentar baixa resistência à corrosão e ao desgaste.

Neste trabalho, a técnica de sinterização a ser utilizada, por plasma pulsado, permite alcançar densificação significativa em temperaturas relativamente inferiores e tempos mais curtos quando comparadas às técnicas convencionais.

Segundo os sites *Tradingeconomics*, *Infomine* e *Metalary*, nos últimos 11 meses o preço do cobalto variou de 77,000.08 USD/MT para 33,000.00 USD/MT enquanto que os preços do ferro, níquel e nióbio se mantiveram relativamente estáveis em aproximadamente 101.76 USD/MT, 12,016.31 USD/MT e 42,280.00 USD/MT, respectivamente. Somado a isso, o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e detêm as maiores reservas, além de ser o segundo maior produtor de minério de ferro. Tais condições podem acarretar em uma diminuição no valor do ligante utilizado em carbetos cementados e com isso pode proporcionar uma redução dos custos do produto final.

Portanto, essa pesquisa se justifica pela sua importância científica e econômica devido ao estudo do uso do ligante alternativo Fe-Ni-Nb em metal duro à base WC sinterizado via rota alternativa SPS.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metal duro

O metal duro ou carboneto cementado pertence a uma classe de materiais compósitos formados por uma fase dura dispersa e uma matriz metálica dúctil, sinterizados em fase líquida (PRAKASH, 2014). A fase dura apresenta alta dureza e resistência mecânica, sendo constituída particularmente por grãos de carbeto de tungstênio (WC) e, em algumas aplicações, também por pequenas quantidades de carbetos de metais refratários, tais como carbonetos de tântalo, molibdênio, nióbio ou titânio com a finalidade de melhorar a dureza à quente e a resistência ao desgaste. Já a fase ligante, que proporciona ao material tenacidade e plasticidade, consiste de cobalto ou níquel e pode ser usado também o ferro (GERMAN, 1994).

O nome “*cermet*” admitido na língua portuguesa como “cermeto” foi introduzido logo após a segunda guerra mundial. É composto pelas síbalas “cer” de cerâmica e “met” de metal. Originalmente essa nova expressão deveria descrever materiais que combinam as propriedades favoráveis dos materiais cerâmicos (dureza e resistência ao desgaste) com as dos metais (tenacidade). Os termos “metal duro” e “carbonetos cementados” são semelhantes. Desde sua descoberta na indústria de usinagem, metais duros que contêm fase WC-dominante são normalmente nomeados como “carbonetos cementados”. A expressão “metal duro” também é usada para os materiais sem aglutinantes e cementados (ETTMAYER; KOLASKA; ORTNER, 2014). Segundo Chiaverini (2001), a rigor, o termo “metal duro” não é correto, já que este tipo de material não é “metal” nem mesmo “liga metálica”, e sim um material compósito. O termo “metal duro” provém do alemão “*hartmetall*”, o qual mais tarde foi admitido na língua inglesa como “*hard metal*” e desta forma traduzido para o português.

As primeiras patentes sobre carbonetos cementados foram emitidas em 1923 para a empresa alemã “*Osram Studiengesellschaft*” com relação ao método desenvolvido por K. Schröter para produzir metais duros por prensagem e sinterização. Carbeto de tungstênio (WC) e metais como Fe, Ni e Co, foram sinterizados na presença de uma fase líquida no intuito de produzir um corpo sólido e denso (ETTMAYER; KOLASKA; ORTNER, 2014).

No decorrer da década de 1930, grandes esforços foram feitos no intuito de modificar ou complementar o carboneto de tungstênio como constituinte duro e cobalto como ligante. Porém, a composição original perdurou na década de 1990 como padrão na indústria e permanece até os dias atuais (BROOKES, 1995).

No ano de 2016, comemorou-se o 90º aniversário dos metais duros em um simpósio especial durante a Conferência Euro PM 2016 na Alemanha destacando que estes são materiais bastante novos. O avanço dos metais duros para as diversas áreas de aplicação levou a um aumento impressionante e constante na produção mundial dos mesmos. A elevação do consumo mundial desses materiais é parcialmente devido à crescente tendência de automação do processamento do metal: torneamento, fresamento, perfuração e conformação. A indústria automobilística em particular, tem proporcionado este avanço pela necessidade de fabricar partes metálicas de geometrias complexas em quantidades maiores tais como válvulas de motores, rolos de bomba de combustível, eixos, válvula de pistão (ETTMAYER; KOLASKA; ORTNER, 2014).

2.1.1 Produção de metal duro (WC-Co)

Para a produção do metal duro, conforme os tipos ou classes dos mesmos, misturam-se os pós de carbeto de tungstênio e ligante cobalto em porcentagens estipuladas (CHIAVERINI, 2001). Tal mistura dos pós e moagem em moinhos de alta ou baixa energia, são geralmente realizadas em meio líquido. Após a moagem, o líquido é retirado por secagem e a mistura seca segue a rota usual da metalurgia do pó, onde os pós são compactados e sinterizados (NORTH *et al.*, 1991). Nos metais duros uma mistura não homogênea pode proporcionar uma variedade de defeitos tais como regiões de alta concentração de vários componentes, distribuição não uniforme do ligante que por sua vez, pode levar a vazios na microestrutura e ao controle deficiente dos processos posteriores e propriedades (MEHROTRA, 2014).

O processo de sinterização utilizado na indústria para obter metal duro WC-Co é a sinterização por fase líquida do carbeto de tungstênio com o pó de cobalto

metálico, dependendo da composição do compósito (ZHENGUI; STIGLICH, SUDARSHAN; 1998 apud TORRES, 2009).

Normalmente a sinterização de metal duro é realizada em fornos de sinterização sob condições controladas de temperatura, pressão, atmosfera, taxa de aquecimento e resfriamento, e tempo de operação. Outros métodos de sinterização têm sido explorados tais como sinterização por micro-ondas ou sinterização por plasma pulsado. Durante a etapa de sinterização é importante o controle da atmosfera do procedimento no intuito de reduzir as escalas de óxido do metal ligante e das partículas de carbetos. Além disso o controle do teor de carbono é de suma importância na produção de metal duro já que quantidades baixas de carbono levam a formação de fases fragilizantes no compósito (GARCÍA; STRELSKY; LACKNER; 2010 apud GARCÍA et al., 2019). Parâmetros como temperatura e patamar isotérmico das diferentes técnicas de sinterização para produção de metal duro podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Temperatura de sinterização e patamar isotérmico dos diferentes métodos de sinterização de metal duro.

Composição	Método de Sinterização	Temperatura	Patamar	Referência
		de Sinterização (°C)	Isotérmico (min)	
WC-10%Co	CLPS	1450	60	Rodrigues, 2006
WC-10%Co	HPHT	1500-1900	3	Mashhadikarimi, 2017
WC-11%Co	Hot Pressing	1300	90	Sun <i>et al.</i> , 2007
WC-10%FeNiCo	SPS	800-1000-1200	5	Santos, 2016
WC-10%Co	SPS	800-1000-1200	5	Santos, 2016
WC-10%Co	SPS	1160	10	Wei <i>et al.</i> , 2012
WC-10%Co	SPS	1300	5	Langa <i>et al.</i> , 2018
WC-10% AISI 304	HIP	1460	60	Fernandes <i>et al.</i> , 2014
WC-25%FeAl	CLPS	1450	60	Furushima, 2015
WC-20%FeNiCr	CLPS	1400	60	Santos, 2017

Fonte: Autora.

Conforme pode ser visto na Tabela 1, técnicas de sinterização tais como: sinterização convencional por fase líquida (*Conventional Liquid Phase Sintering-CLPS*), pressão isostática a quente (*Hot Isostatic Pressing- HIP*), prensagem a quente (*Hot Pressing- HP*) e sinterização por altas pressões e altas temperaturas (*High Pressure and High Temperature- HPHT*), utilizam temperaturas mais elevadas do que a sinterização por plasma pulsado. Além disso, todos os métodos citados exceto a HPHT também usam elevado patamar isotérmico (60-90 min) quando comparado com a SPS.

De acordo com EUROPEAN HARD MATERIALS GROUP (2019 apud GARCÍA *et al.*, 2019), quase 65% da produção total de metal duro está relacionada a ferramentas de corte de metal. As indústrias de mineração, perfuração e rochas detêm cerca de 15% do mercado enquanto as indústrias de madeira e construção detêm 10%. Os carbonetos cementados representam 50% do mercado mundial total; os aços rápidos são 45%, as cerâmicas por volta de 4% e o diamante policristalino (*Polycrystalline Diamond- PCD*) e o nitreto de boro cúbico (*Cubic boron nitride – CBN ou c-BN*) 1%.

2.1.2 Ligante cobalto em WC-Co

O cobalto tem sido a escolha tradicional como ligante na produção de metal duro desde a sua primeira comercialização (WC-6% em peso de Co) produzido em 1926. Atualmente, mais de 90% de todos os metais duros à base WC utilizam o cobalto como ligante, com teores variando entre 3-30% em peso. Isso se deve as características do cobalto, uma vez que este ligante molha o WC prontamente, exibe uma solubilidade dependente da temperatura que auxilia a sinterização e leva a produtos com excelente resistência e ductilidade (PRAKASH, 2014; PENRICE, 1988 apud FERNANDES; SENOS; 2011).

O cobalto como um ligante ferromagnético facilita a avaliação magnética não destrutiva da composição da liga metalúrgica pela medição da coercitividade e da saturação magnética (PRAKASH, 2014).

A participação da fase ligante metálica dúctil, o cobalto em WC-Co, tem algumas consequências significativas nas propriedades mecânicas do material e no processo de densificação. O Co auxilia consideravelmente durante a sinterização próxima do

seu ponto de fusão (1495 °C), que é amplamente inferior ao ponto de fusão do WC (2800 °C). Isto indica que é praticamente impossível sinterizar WC sem aglutinante quando se utiliza procedimentos clássicos de sinterização (DOPITA, 2010).

2.1.3 Estudo de ligantes alternativos

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de ligantes alternativos ao cobalto que proporcionem propriedades comparáveis ou até melhores do que o metal duro WC-Co.

O ligante cobalto é o mais utilizado em WC, seguido dos ligantes níquel e ferro. Em aplicações que exigem resistência à oxidação e corrosão ácida, o níquel é o ligante escolhido. Os metais duros com ligante ferro exibem uma maior resistência à oxidação do que os metais duros com ligante cobalto e tal propriedade pode ser ainda melhor pela liga de fase ligante Cr/Mo (PRAKASH; GRIES, 2009 apud PRAKASH, 2014; LUO *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2010; CASTANHO *et al.*, 2008).

A escolha mais avançada para a substituição parcial do cobalto como ligante são as ligas baseadas no sistema ferro-cobalto-níquel com propriedades comparáveis às convencionais ligadas ao cobalto. Tal liga como ligante de grãos grosseiros e com estrutura austenítica mostra uma combinação interessante de propriedades (dureza/tenacidade) quando comparada ao metal duro WC-Co (PRAKASH; GRIES, 2009 apud PRAKASH, 2014).

Segundo García *et al.* (2019), carbetos cementados com certas composições de ligante Fe-Ni-Co podem ser de interesse da indústria de metal duro em aplicações onde melhor resistência à fadiga e tenacidade são requeridas. Gao e colaboradores (2017), analisaram as propriedades mecânicas e microestrutura do metal duro WC-Fe-Ni-Co produzido via sinterização à vácuo. Os resultados demonstraram que tanto a temperatura quanto o tempo de sinterização foram fatores cruciais que afetaram a porosidade, microestrutura e propriedades mecânicas. O compósito com ligante Fe-Ni-Co sinterizado em 1380 °C por 60 minutos exibiu excelentes propriedades mecânicas.

Fernandes *et al.* (2018) estudaram o aço inoxidável (AISI 304L-SS) como ligante alternativo ao Co. Foram produzidas amostras de WC-10%SS seguindo a rota industrial de metalurgia do pó, caracterização completa e processo de sinterização HIP (sinterização assistida por pressão). Como resultados, o compósito WC-10%SS apresentou maior dureza e módulo de elasticidade quando comparado ao WC-Co comercial com fração de ligante equivalente, porém com uma resistência à corrosão ligeiramente inferior.

O pesquisador Ghasali e colaboradores (2018) utilizaram titânio e o vanádio como ligantes alternativos e realizaram um estudo comparativo sobre a microestrutura e propriedades mecânicas do WC-10%Ti e WC-10%V. Maiores valores de resistência à flexão e resistência à fratura foram obtidos para as amostras de WC-10%V comparadas com WC-10%Ti. Em contrapartida, maior valor de dureza foi obtido pelo compósito WC-10%Ti quando comparado com o WC-10%V.

Santos (2017), estudou a viabilidade dos ligantes 316L e FeNi com adição de cromo no WC. Foram sinterizadas amostras via sinterização convencional à vácuo em 1400°C, com teores de ligante variando de 5, 7 e 20% em WC-316L e WC-20%FeNi com adição de cromo em (5, 10 e 20%). Os resultados demonstraram que o uso do ligante 316L não é viável em metal duro em razão do elevado teor de cromo. A sinterização do WC com ligante alternativo 316L sempre irá promover formação de fase eta, o que torna inviável sua aplicação como ligante alternativo em WC. Quanto ao ligante FeNi com adição de cromo, os resultados revelaram que a adição acima de 4% de cromo em solução em WC leva a formação de carbeto de cromo complexos, além de diminuir de forma significativa a janela de carbono do compósito.

Tarraste *et al.* (2018) utilizaram aço cromo ferrítico (AISI430L) como ligante metálico em carboneto cementado WC-FeCr isentos de cobalto e níquel no intuito de investigar o efeito da temperatura de sinterização na densificação, evolução das fases e influência de carbono adicional. Os experimentos foram feitos com 30% em peso de Fe-Cr e as amostras sinterizadas à vácuo em temperaturas na faixa de 600 a 1300 °C. Densidade quase completa foi obtida a 1200 °C e a adição de carbono demonstrou favorecer a homogeneidade microestrutural.

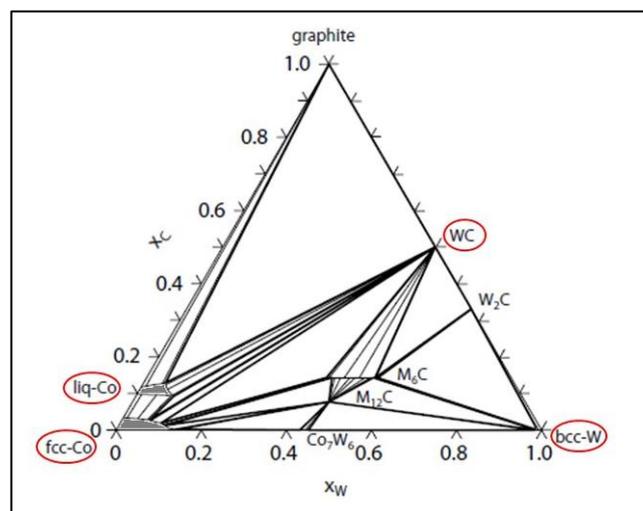
2.2 Termodinâmica do sistema

O conhecimento do diagrama de equilíbrio de fases é uma ferramenta importante para prever as fases após o processo de sinterização bem como a temperatura adequada do procedimento. O equilíbrio de fases dos carbonetos cementados são caracterizados pela existência de uma região de duas fases entre a fase do carboneto e a fase do metal ligante (FERNANDES E SENOS, 2011). Essa região de duas fases que será explicada nos tópicos adiante, também chamada de “janela de carbono” é a região favorável, ou seja, a “região de interesse” na produção de metal duro.

2.2.1 Sistema W-C-Co

O sistema W-C-Co é o mais importante para a produção de carbonetos cementados. Tem-se que o cobalto dissolve grande quantidade de WC em temperatura elevada. A solubilidade dos átomos de W e C no metal ligante cobalto não depende apenas da temperatura, mas também da quantidade total de carbono no material (AKESSON, 1982 apud LAY; MISSIAEN, 2014). A Figura 1 exibe a seção isotérmica do diagrama de fases ternário Co-W-C a 1350 °C calculado por Petersson (2004), onde as composições são dadas em frações atômicas.

Figura 1 - Seção isotérmica do Diagrama de Fase Ternário W-C-Co em 1350 °C.

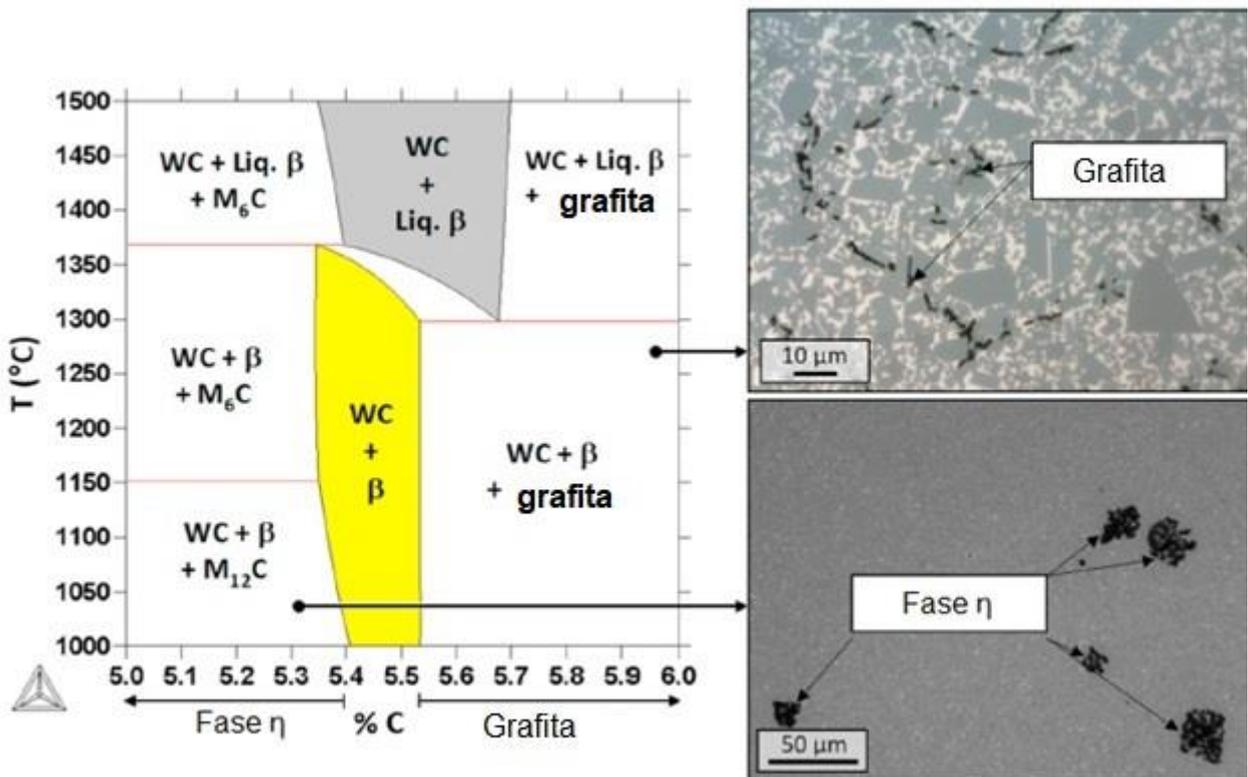


Fonte: Petersson (2004).

De acordo com a seção isoterma, o campo de equilíbrio da região de duas fases (WC e fase líq. rica em Co), é muito estreito. Pequenos desvios na quantidade de carbono formarão fases indesejáveis, maior quantidade de carbono levará a formação de grafita na estrutura e pouca quantidade de carbono levará a formação da fase eta. Além do mais, a medida que o teor de Co diminui as regiões de duas fases (fcc-Co + WC) e (liq-Co + WC) são reduzidas. Em relação a fase grafita, a atividade de carbono aumenta de 0,3 para 1 dentro da faixa de composição reduzida no campo das duas fases (PETERSSON, 2004).

O diagrama de fases do sistema WC-Co com 10% em peso de Co, variando o teor de carbono está representado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama de Fases do sistema WC–Co com variação do teor de carbono.



Fonte: Adaptado de García *et al.* (2019).

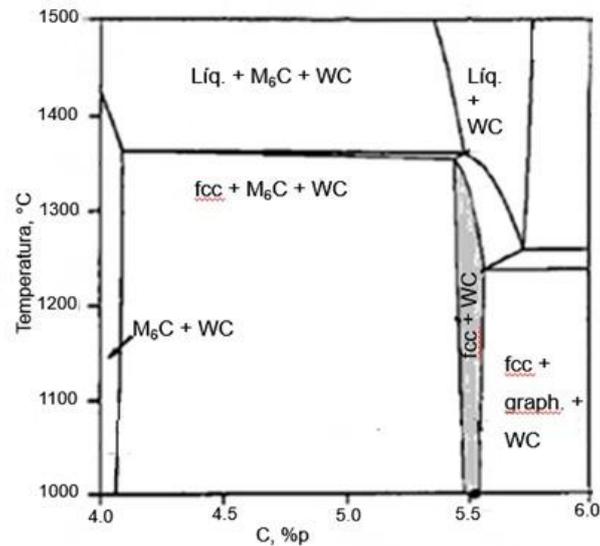
No diagrama, a região destacada em amarelo é a janela de carbono (região de interesse), ou seja, é a região de duas fases (WC + β =ligante Co) relacionada a ausência de grafita ou fase η . Pela análise do diagrama, quando a quantidade de

carbono é muito baixa (abaixo de 5,4%) haverá a formação de fases eta η (M_6C , $M_{12}C$) (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014). A composição de M_6C varia de $Co_{3.2}W_{2.8}C$ para Co_2W_4C e é estável em baixa temperatura, enquanto $M_{12}C$ tem composição fixa de Co_6W_6C a qual é estável acima de 1000 °C. Esta fase é caracterizada como frágil, sendo assim prejudicial às propriedades mecânicas do material. (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014; HELLSING *et al.*, 1983 apud GARCÍA *et al.*, 2019). Quando o teor de carbono é elevado, o carbono não combinado forma uma fase livre de grafita na estrutura, considerada indesejável do ponto de vista da resistência mecânica (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

2.2.2 Sistema W-C-Fe-Ni

Propriedades satisfatórias de Fe-Ni ligados ao carbetto WC estão associadas a um controle preciso da composição com o intuito de garantir a ausência das fases M_6C e grafita na liga sinterizada. Tal controle de composição é difícil para esse sistema devido a janela de carbono no diagrama de fases ser bastante estreita. Por essa razão, o compósito WC-FeNi é somente utilizado em situações específicas, como em aplicações que requerem maior resistência à corrosão. Em função disso, a composição global do sistema na temperatura de sinterização precisa estar dentro da região (WC + líquido) do diagrama de fases, exibido na Figura 3 (FERNANDES E SENOS, 2011).

Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fases W-C-Fe-Ni calculado com 10% em peso do ligante com proporção de Fe e Ni de 1:1.

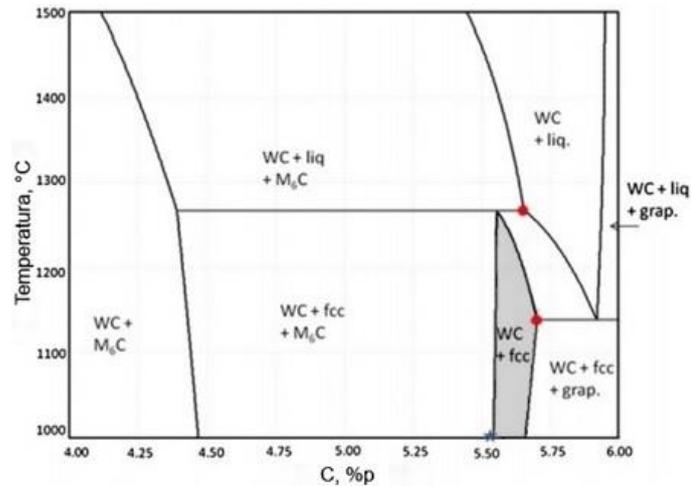


Fonte: Guillermet, 1987 apud Fernandes e Senos (2011).

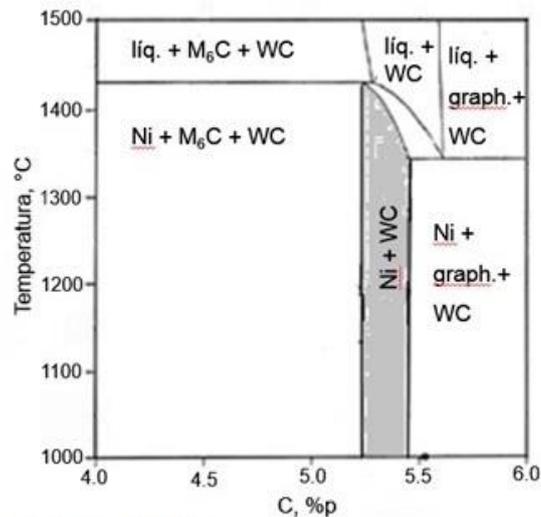
Durante o resfriamento a composição deve cair dentro da região da janela de carbono, (fcc + WC). Ainda segundo Fernandes e Senos (2011), dentre as descobertas interessantes encontradas por Guillermet, estão:

- a) A substituição do Co por Ni não altera a largura da região de duas fases, mas a desloca para uma área de menor quantidade de carbono (Figura 4, b).
- b) Adicionar Fe ao invés de Ni, desloca a região favorável para maior teor de carbono, diminui a temperatura *liquidus* e reduz a largura da região de duas fases, isso pode ser observado na Figura 4 (a).
- c) Com a adição de Fe e Ni juntos é necessário que a região favorável permaneça centrada aproximadamente na composição estequiométrica.

Figura 4 - Diagrama de Fases: a) WC-10%Fe e b) WC-10%Ni.



a) WC-10%Fe



b) WC-10%Ni

Fonte: a) Shubert *et al.* (2015) & b) Guillermet, 1989 apud Fernandes e Senos (2011).

2.3 Sinterização por fase líquida de metal duro

Do ponto de vista técnico, a sinterização por fase líquida (*Liquid Phase Sintering-LPS*) é muito atraente pois proporciona sinterização rápida e densificação completa sem a necessidade de qualquer pressão externa (UPADHYAYA, 1998). LPS é um processo que forma componentes multifásicos de alto desempenho

através de pós. Envolve sinterização sob condições onde os grãos sólidos coexistem com um líquido molhante (GERMAN, SURI e PARK, 2009).

A sinterização rápida se deve a uma melhor difusão atômica na presença da fase líquida, que tende a facilitar o transporte de matéria. Em sistemas de carboneto cementado, onde a fase que apresenta ponto de fusão mais elevado é a fase mais dura, a sinterização em fase líquida resulta num material compósito de duas fases com comportamento dúctil, apesar de uma grande quantidade de fase dura. No metal duro WC-Co, a fase líquida produzida satisfaz as condições básicas de sinterização por fase líquida (UPADHYAYA, 1998).

A redução da energia superficial é a principal força motriz para densificação. Os critérios mínimos para uma boa sinterização são: solubilidade do sólido no líquido e molhamento líquido dos grãos sólidos. Tais condições resultam na redução da energia superficial com espalhamento de líquido. No sistema WC-Co, a fase líquida produzida ao longo da sinterização atende a todas as três condições básicas requeridas para sinterização em fase líquida. O cobalto é o metal ligante mais usado tradicionalmente para os carbonetos cementados em razão de sua boa molhabilidade e a solubilidade de carboneto de tungstênio (UPADHYAYA, 1998).

A densificação do sistema WC-Co ocorre em três etapas: rearranjo das partículas, solução-reprecipitação, que promove empacotamento denso, e um estágio de coalescência final no qual a densificação diminui para a taxa apropriada à sinterização em fase sólida. Durante as duas primeiras etapas de sinterização, a densificação completa é alcançada, no caso de metal duro (CANNON; LENEL, 1953 apud UPADHYAYA, 1998).

Durante o primeiro estágio de sinterização – Fluxo de Fluido e Rearranjo – em todo processo de sinterização em fase líquida verifica-se rápida densificação em razão da força de capilaridade exercida nas partículas sólidas pelo molhamento líquido logo após o líquido ser formado. Além disso, ocorre eliminação dos poros devido à redução de energia superficial do conjunto de partículas. A densificação máxima obtida devido ao rearranjo é influenciada por condições importantes tais como quantidade de líquido presente, tamanho de partícula, solubilidade do sólido no líquido e ângulo de contato. Como característica importante do sistema WC-Co, tem-se que alta densidade é adquirida logo no primeiro estágio de sinterização.

Ocorre contração considerável antes mesmo da formação do líquido eutético (UPADHYAYA, 1998).

No segundo estágio de sinterização – Solução e Reprecipitação – a densificação está relacionada com o tamanho da forma do grão e dissolução de grãos menores com reprecipitação em grãos maiores, e coalescência envolvendo migração do contorno de grãos e reprecipitação de solução cooperativa (UPADHYAYA, 1998).

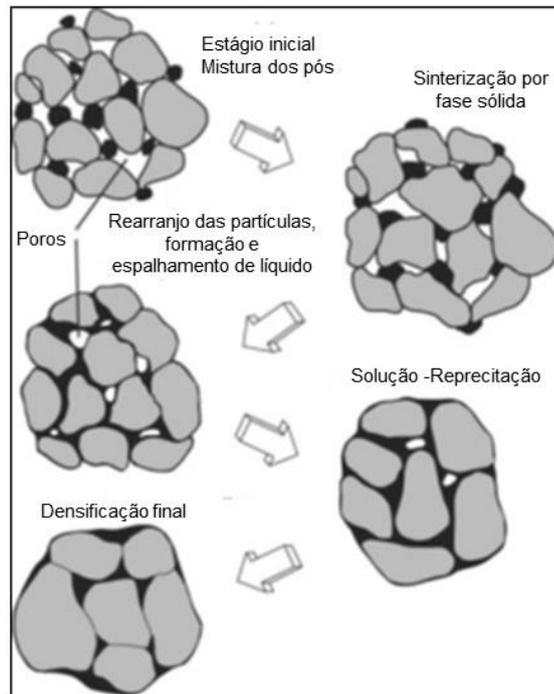
Já na fase final de sinterização – em estado sólido - a permanência nesta temperatura de sinterização já não leva a qualquer densificação adicional, pois na maioria dos metais duros WC-Co, a densificação total é alcançada antes do estágio final da fase líquida começar. Nessa fase final ocorrem mudanças microestruturais, as quais são: tamanho e distribuição de grão, forma do grão e distribuição da fase ligante (UPADHYAYA, 1998).

No sistema WC-Co o líquido eutético se forma em aproximadamente 1320 °C. A temperatura de sinterização para o metal duro mais comercialmente utilizado (WC-10%Co) é em torno de 1400 °C a depender do teor de ligante. A essa temperatura, a fase líquida é cerca de 15% em massa do compacto e as fases são WC e fase líquida, isto é, WC dissolvido em cobalto. Após resfriamento as partículas de WC precipitam primeiro e a solidificação é completada por reação eutética. Na maior parte dos casos, o WC é precipitado na superfície do carboneto não dissolvido, levando, portanto, ao crescimento do grão. A fase líquida solidifica com cerca de 20-25% de WC em solução sólida, porém a solubilidade decresce com uma diminuição de temperatura e, de fato, à temperatura ambiente, a fase ligante contém menos de 1% de WC em solução sólida (UPADHYAYA, 1998).

Durante a formação de metal duro WC-Co muitas mudanças acontecem; mesmo a baixas temperaturas, o cobalto se espalha pelas superfícies e/ou difunde-se em interfaces entre partículas de carboneto. Conforme a temperatura aumenta, o Co dissolve o carboneto das superfícies de partículas adjacentes, ajudando a suavizar a superfície e em última instância facilita o deslizamento das partículas de WC, propiciando o mecanismo de rearranjo na fase sólida e empacotamento mais denso. Por essa razão observa-se uma contração apreciável da estrutura no intervalo de temperatura (800-1200°C), isto é, abaixo do ponto de fusão do carboneto de cobalto eutético (UPADHYAYA, 1998).

Mais recentemente, German, Suri e Park (2009), propuseram um modelo com quatro estágios (Figura 5) para a sinterização por fase líquida.

Figura 5 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinterização por fase líquida.



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

Inicialmente, durante o aquecimento os grãos sólidos sofrem sinterização em estado sólido. Dependendo da relação de solubilidade sólido-líquido, diferentes caminhos para a evolução da microestrutura são possíveis. A situação comum é o líquido recém formado dissolver um pouco do sólido e se espalhar rapidamente sobre o sólido, ou seja, após ser formado o líquido penetra entre os grãos sólidos, dissolve as ligações do sinter e induz o rearranjo dos grãos. Além do mais, em razão da solubilidade do sólido no líquido, o líquido melhora a taxa de transporte responsável pelo crescimento e densificação dos grãos. Efetivamente, a fase líquida fornece um caminho de transporte rápido que acelera muito a sinterização. A energia superficial associada com os poros leva à sua aniquilação, ao mesmo tempo que há um crescimento progressivo da microestrutura e ligação para aumentar a rigidez (GERMAN, SURI e PARK, 2009; GERMAN, 2014).

Os detalhes da sinterização por fase líquida dependem de vários parâmetros do material, incluindo fatores termodinâmicos tais como solubilidade no líquido, tamanho de partícula, e fatores de processamento como temperatura máxima e patamar isotérmico (GERMAN, 2014).

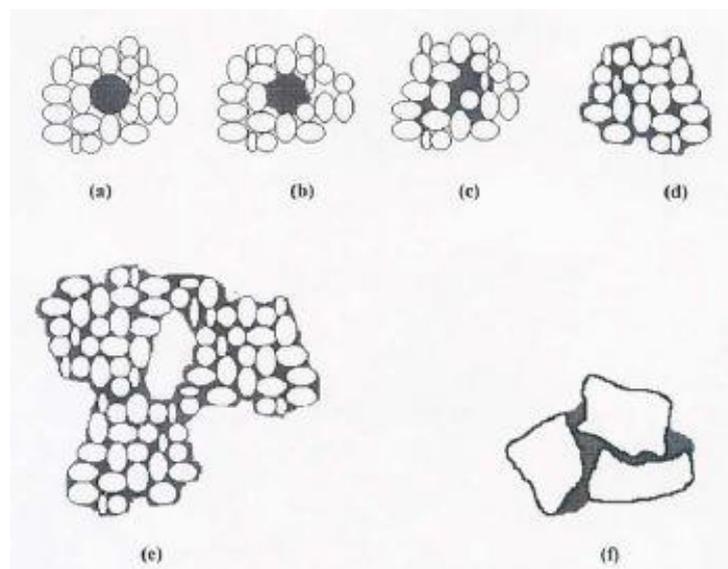
2.4 Sinterização sólida de metal duro

Apenas uma pequena parte da literatura fala sobre a sinterização sólida de metal duro. Fundamentado em experimentos, Milner e colaboradores descreveram a sinterização em estado sólido através das seguintes etapas (DA SILVA, 1996 apud SANTOS, 2016):

- 1) No corpo verde, partículas de WC e Co dispersas e em contato entre elas. As partículas de Co são cercadas pelas de WC. O ligante começa a se espalhar sobre a superfície de contato das partículas de WC, formando pescoços. Esse estágio pode ser observado já na temperatura de 700 °C. Pode ocorrer pequena contração na estrutura.
- 2) Conforme a temperatura aumenta, o ligante continua se espalhando sobre as partículas, cobrindo-as com uma fina camada. As partículas sendo ligadas pelo Co são conduzidas para a posição inicial do cobalto, formando então aglomerados de WC-Co, ou seja, o ligante Co atrai as partículas de WC para si por força de capilaridade. Este processo modifica a estrutura inicial em um conjunto de aglomerados maiores WC-Co, formando um esqueleto contínuo em toda a estrutura bem como uma rede igualmente contínua de poros. A estrutura sofre grande contração nesta etapa.
- 3) Com a estrutura de aglomerados já formada, a contração ocorrerá de forma mais lenta, pois a densificação progride por meio da aproximação destes aglomerados WC-Co, visto que os mesmos eram partículas individuais. São necessários longos períodos de sinterização, sem que a temperatura seja elevada ao ponto de formar fase líquida, para que ocorra o fechamento de toda a porosidade, alcançando, portanto, uma

densificação completa. A Figura 6 mostra os estágios relatados por Milner e colaboradores.

Figura 6 - Estágios da sinterização de metal duro WC-Co em estado sólido segundo o modelo apresentado por Milner e colaboradores. a) Condição inicial, b) Co começa a se espalhar pelas partículas de WC vizinhas, c) e d) um aglomerado WC-Co se forma, e) um esqueleto de aglomerados se forma na estrutura, f) um detalhe do encaixe de partículas em um aglomerado WC-Co.



Fonte: Da Silva, 1996 apud Santos (2016).

2.5 Sinterização por plasma pulsado

Segundo Tokita (1997), sinterização por plasma pulsado (*Spark Plasma Sintering - SPS*) é uma técnica de síntese e processamento que permite a sinterização em temperaturas relativamente mais baixas e em curto espaço de tempo por meio da aplicação de descarga elétrica nos vazios entre as partículas de pó e a aplicação efetiva de plasma de centelha de alta temperatura gerado momentaneamente. Considera-se um método rápido de sinterização, o qual utiliza ação auto aquecedora a partir do interior do pó, similar à Síntese Auto-Propagante de Alta Temperatura (SHS) e Sinterização por Micro-ondas. Os processos por SPS

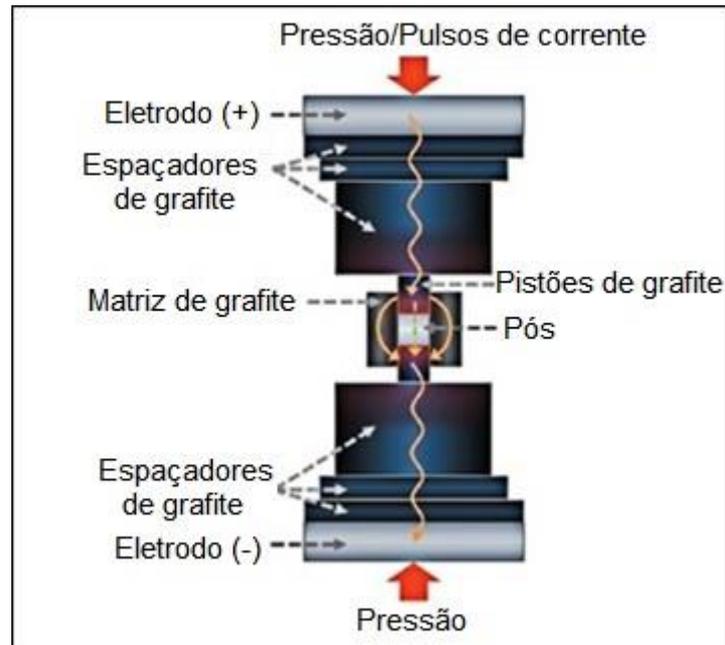
proporcionam diversas vantagens sobre processos convencionais de sinterização por prensagem a quente (HP), por prensagem isostática a quente (HIP) ou por fornos atmosféricos, incluindo facilidade de operação e controle preciso da energia de sinterização, bem como elevada velocidade de sinterização, elevada reprodutibilidade, segurança e confiança.

O modo de aquecimento direto permite a aplicação de taxas de aquecimento e resfriamento muito altas, proporcionando alta densificação com menor crescimento de grão, conservando propriedades intrínsecas dos pós em seus produtos totalmente densificados (SUÁREZ *et al.*, 2013).

Para que haja uma distribuição de temperatura dentro da amostra, alguns parâmetros importantes que vão determinar de forma essencial tal distribuição são: a condutividade elétrica do material a qual a amostra consiste, a espessura da parede da matriz e a presença de papéis de grafite utilizados para evitar o contato direto entre as peças de grafite e a amostra, e utilizados para assegurar contatos elétricos entre todas as partes do sistema (SUÁREZ *et al.*, 2013).

A vantagem mais impressionante da SPS é a sua aplicabilidade a materiais sinterizados de vários tipos de ligação química e condutividade elétrica. Novos materiais têm sido preparados a partir de pós dielétricos cerâmicos, condutores, semicondutores, ligas amorfas e, às vezes, polímeros. Cabe ressaltar que alguns destes materiais podem ser preparados via SPS somente quando outras técnicas de consolidação são não efetivas (RAGULYA, 2010). Uma representação do equipamento SPS pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Configuração Esquemática do Sistema SPS e seus Componentes.



Fonte: Adaptado de Nishikata *et al.*, 2012 apud A. Azamiya *et al.*, (2017).

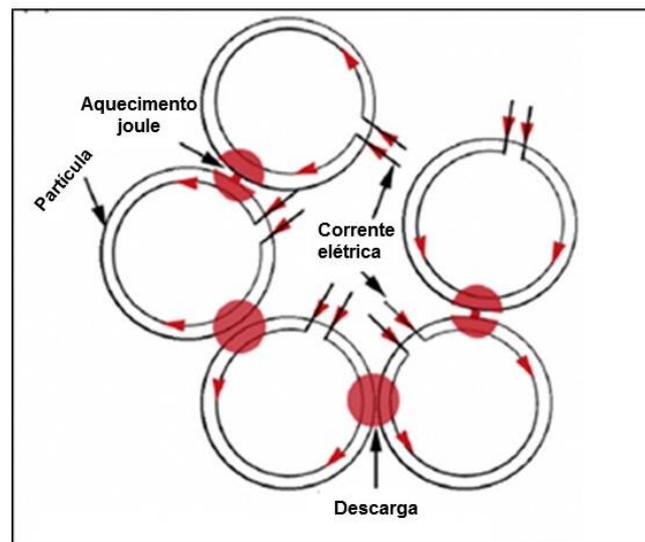
A etapa inicial no método SPS se dá pela colocação dos pós numa matriz de grafite, de maneira prensada ou não. A matriz é uma cavidade cilíndrica de grafite de alta densidade por causa de sua alta condutividade elétrica, o que normalmente limita teoricamente a pressão que se pode alcançar na prática a 100 MPa (SANTOS, 2016; SUAREZ *et al.*, 2013).

Em seguida, pistões também de grafite são colocados sob e sobre a amostra, fechando então a cavidade cilíndrica. Através dos pistões a carga é efetuada. Matriz e pistões são posicionados na prensa, alinhados por espaçadores de grafite que se mantêm em contato direto com eletrodos (SANTOS, 2016).

A pressão de compactação é realizada uniaxialmente sobre os pistões. O aquecimento é exercido pela passagem de uma corrente elétrica elevada que percorre os espaçadores, os pistões e a matriz, e a amostra, se a mesma for condutora elétrica. O calor no sistema é gerado por efeito ôhmico, da passagem da corrente por meio da matriz, assim como da amostra, se for o caso. Como atmosfera de sinterização, é possível utilizar vácuo, gás inerte ou atmosfera ambiente. São aplicadas baixas tensões (tipicamente entre 10 e 15 V) e altas correntes (entre 1000 e 20000 A) (SANTOS, 2016; SUÁREZ *et al.*, 2013).

O processo SPS concentra pulsos de alta energia no ponto de ligação intergranular, tal evento pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática do caminho da corrente elétrica direta pulsada e fluxo da corrente pulsada através das partículas do pó que ocorrem na matriz de grafite durante a sinterização SPS.



Fonte: Adaptado de El-Eskandarany (2015).

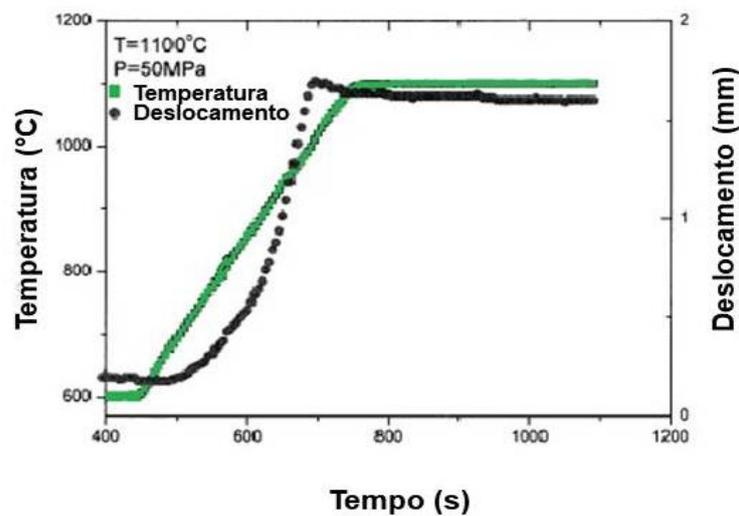
Quando a descarga da centelha elétrica ocorre no espaço entre as partículas do material, verifica-se um aumento momentâneo considerável da temperatura nesses locais, sendo alcançadas temperaturas de dezenas de milhares de graus celsius. Isso ocasiona vaporização e fusão das superfícies das partículas do pó, sendo então formados os chamados “pescoços” em áreas de contato entre as partículas. Esses pescoços formados se desenvolvem gradualmente durante a sinterização e a transformação plástica progride, resultando por fim em um compacto sinterizado (SUÁREZ *et al.*, 2013).

Em seu trabalho, Da Silva (1996) analisou como a taxa de aquecimento afeta a densificação da estrutura do WC-Co. Foi verificado que quanto maior a taxa de aquecimento menor é o tempo de contração da estrutura. Constatou-se por meio das análises das curvas da taxa de contração versus tempo que a taxa de contração depende muito mais da taxa de aquecimento do que a temperatura máxima de

sinterização em isoterma; demonstrando que quanto maior a taxa de aquecimento utilizada, maior a taxa de contração da amostra (SANTOS, 2016).

Cha *et al.* (2003) estudou o comportamento das curvas de deslocamento do pistão e de temperatura do compósito WC-10%Co sinterizado via plasma pulsado sob pressão de 50 MPa, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Curva de contração linear e temperatura via sinterização por plasma pulsado.



Fonte: Adaptado de Cha *et al.* (2003).

De acordo com a análise do gráfico pode-se dizer que deslocamento do pistão já começa em aproximadamente 615 °C e se prolonga até o final da isoterma, na temperatura em torno de 1100 °C, no entanto, assim que o patamar é atingido inclinação da curva de deslocamento do pistão diminui (CHA *et al.*, 2003).

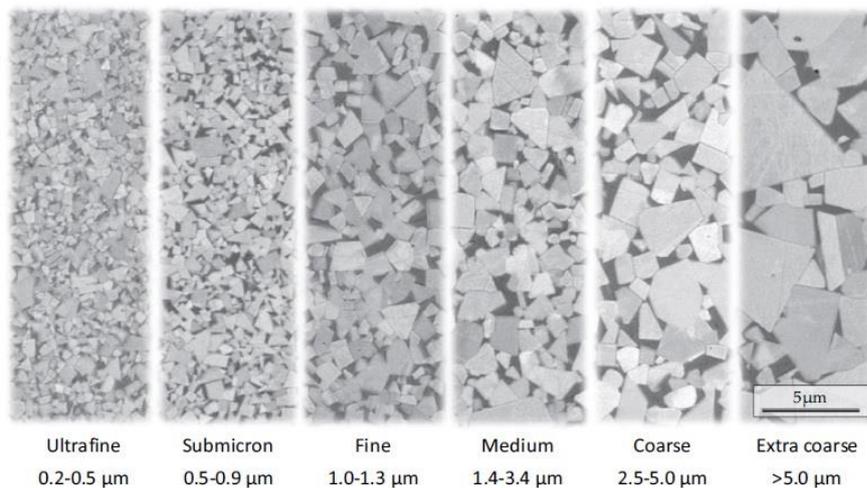
Assim, o comportamento constatado por Da Silva (1996) na sinterização sem o uso de pressão é parcialmente retratado na sinterização via SPS. O prosseguimento da densificação ao longo da isoterma pode ter como responsável o efeito da pressão (SANTOS, 2016).

2.6 Propriedades dos metais duros

A resistência dos metais duros pode ser controlada pelas propriedades da fase dura, do ligante metálico dúctil bem como pelas interfaces de carboneto-carboneto e carboneto-ligante. A resistência da fase carboneto depende do tamanho de grão, assim como da composição química e estequiometria (PRAKASH, 2014).

O tamanho de grão do metal duro tem influência significativa nas propriedades do material. A classificação do tamanho de grão de WC pode ser observada na Figura 10.

Figura 10 - Microestruturas do WC-Co para os diferentes tamanhos de grãos de WC.



Fonte: Imagem cedida pela Sandivk em GARCÍA *et al.* (2019).

A redução do tamanho de grão está associado a melhorias nas propriedades. A principal vantagem em se utilizar um tamanho ultrafino ou submicrométrico é a alta dureza e resistência combinadas com alta resistência à compressão e resistência ao desgaste abrasivo (PRAKASH, 2014).

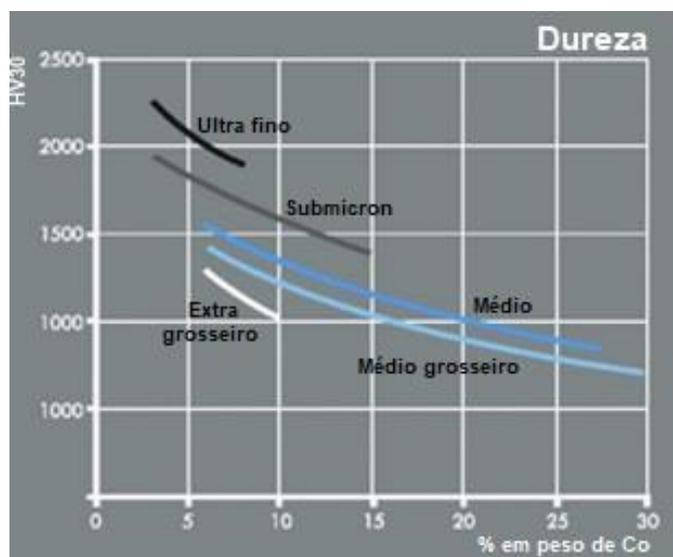
De acordo com Roebuck *et al.*,(2009), Prakash (2014) e Fang *et al.*,(2014), as propriedades do metal duro incluem:

Densidade - Os metais duros são muito densos se possuem quantidades significativas de WC, sendo possível alcançar uma densidade de até 15 g/cm³.

Densidades mais baixas até podem ser adaptadas utilizando quantidade de Co mais elevada. A alta densidade confere ao metal duro facilidade de manuseio.

Dureza - Está diretamente relacionada à penetração, desgaste e atrito. Seus valores variam entre 1000 HV e 2000 HV, podendo variar alterando o tamanho de grão do WC e teor de Co, conforme pode ser analisado na Figura 11.

Figura 11 - Dureza (HV30) em função do teor de Co e variação do tamanho de grão WC.



Fonte: Imagem cedida pela Sandivk em Prakash (2014).

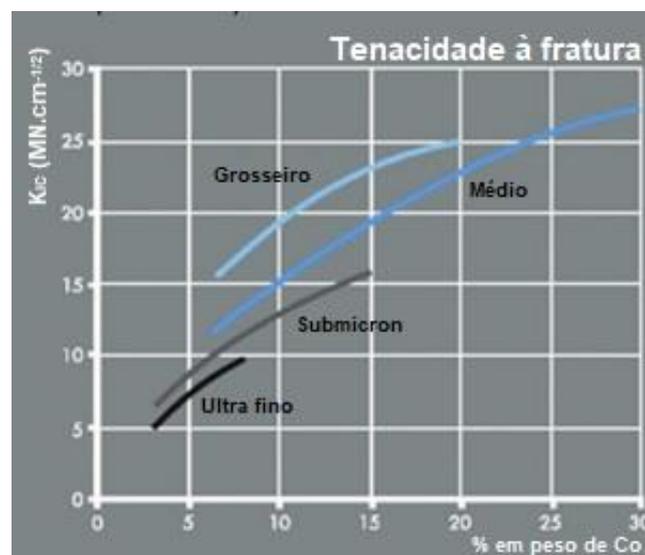
De acordo com o gráfico observa-se que a redução no tamanho de grão WC e quantidade de Co ocasionam aumento na dureza do material.

Resistência à compressão - possuem os maiores valores dentre os materiais disponíveis, variando entre 4 e 8 GPa. Por essa razão, os metais duros são utilizados na produção de diamantes como bigornas, bem como em rolos quentes para materiais metálicos.

Tenacidade à fratura - Quanto maior a tenacidade à fratura de um material de ferramenta, melhor será a resistência ao choque, vibração, desalinhamentos, lascamento e falhas. Geralmente, a medição desta propriedade é realizada através do teste de indentação Vickers. É difícil medir em razão das dificuldades em introduzir trincas com geometria conhecidas. Valores típicos de tenacidade à fratura

por tensão no plano se encontram numa faixa de 7-25 MN m^{3/2}. São valores muito mais altos do que materiais duros similares, a exemplo tem-se a cerâmica que apresenta tenacidade de 2-8 MN m^{3/2}. A tenacidade à fratura também varia de acordo com o tamanho de grão WC e quantidade de ligante. A Figura 12 exhibe essa relação e como a variação desses parâmetros influenciam esta propriedade.

Figura 12 - Tenacidade à fratura em função do teor de Co e variação do tamanho de grão WC.



Fonte: Imagem cedida pela Sandivk em Prakash (2014).

De acordo com o gráfico observa-se que quanto menor o tamanho de grão WC menos tenaz é o metal duro e quanto maior a quantidade de ligante, mais tenaz é o compósito.

Módulo de Elasticidade - depois do diamante, é um dos materiais mais rígidos conhecidos, apresentando módulo de Young cerca de três vezes o do aço e seis vezes o do alumínio, chegando a variar por volta de 400 a 650 GPa.

Resistência ao desgaste - WC cementado apresenta uma excelente resistência ao desgaste. Fenômenos físicos, químicos e termomecânicos levam ao desgaste das ferramentas de corte. Isso acontece porque mecanismos simples de desgaste tais como abrasão, difusão, adesão, oxidação entre outros, operam

juntamente com uma ação prevalecte de um ou mais mecanismos em circunstâncias diferentes.

Expansão térmica e condutividade – os metais duros convencionais WC-Co apresentam condutividade térmica cerca de duas vezes maior que a do aço rápido com valores situados entre $100 \pm 20 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Já com relação aos valores de expansão térmica variam entre $5 - 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Tais propriedades podem ser modificadas através da variação da fração volumétrica da fase ligante e do tipo de fase dura.

A Tabela 2 exhibe os valores das propriedades do metal duro em comparação com outros materiais duros comuns (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

Tabela 2 - Propriedades Mecânicas do WC e outros materiais duros comuns.

Material	Módulo de Young, E (GPa)	Dureza (HV)	Resistência à Compressão (MPa)	Condutividade Térmica ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Resistividade Elétrica ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)
WC	625-700	2200-3600	3350-6830	55-80	20-100
Diamante	1220	10000	9000	2000	$1^{19}-1^{22}$
WC-Co	400-650	700-2200	3000-9000	70-120	16-20
Aço (típico)	150-200	240-300	250-1760	15-65	15-120
SiC	400-460	2300-2600	1000-4500	80-130	1^9-1^{12}
Al_2O_3	343-390	1200-2060	500-2700	26-38,5	$1^{20}-1^{22}$

Fonte: Adaptado de Comprehensive Hard Materials (2014).

As propriedades dos carbonetos cementados podem ser ajustáveis através da alteração da composição e do tamanho de grão. Um aumento na quantidade de WC e/ou uma diminuição do tamanho de grão de WC podem ocasionar aumento da dureza e resistência ao desgaste. Já um aumento na quantidade de ligante Co e/ou tamanho de grão WC levam a um aumento da resistência à fratura e diminuição da dureza do material. Essa é a razão do metal duro WC-Co com 5 -10% de Co ser um

material promissor, já que oferece um bom equilíbrio de dureza e resistência à fratura (SIWAK; GARBIEC, 2016); (ZHANG; WANG; ZHUM, 2003). A Tabela 3 lista as propriedades básicas das principais composições de metal duro WC-Co e WC-Co com carbeto auxiliares.

Tabela 3 - Propriedades básicas dos diferentes metais duros.

Propriedades	Composição			
	WC-3Co	WC-10Co	WC-20Co	WC-10Co- 22(Ti, Ta, Nb, Mo)C
Dureza (HV)	1900	1625	1050	1500
Resistência à Compressão (MPa)	7100	6000	3100	5900
Resistência à Ruptura Transversal (MPa)	1600	2280	2850	2000
Módulo de Young (GPa)	673	580	490	510
Tenacidade à Fratura (MPa. \sqrt{m})	8,5	10,8	14,5	9,0
Coefficiente de Expansão Térmica ($10^{-6}/K$)	5,0	5,5	6,4	6,1
Densidade (g/cm^3)	15,25	14,50	13,55	11,40

Fonte: Adaptado de Zhengui *et al.*, 1998 apud Torres (2009).

As propriedades finais dos compósitos vão depender também da combinação entre as propriedades do carbeto e da fase ligante. A Tabela 4 exibe as propriedades básicas dos carbeto e ligantes usados em metal duro.

Tabela 4 - Propriedades dos carbetos e dos ligantes do metal duro.

Material	Dureza (HV)	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ /K)
WC	2200	HC	2800	15,63	696	5,2
TiC	3000	CFC	3100	4,94	451	7,7
VC	2900	CFC	2700	5,71	422	7,2
HfC	2600	CFC	3900	12,76	352	6,6
ZrC	2700	CFC	3400	6,56	348	6,7
NbC	2000	CFC	3600	7,80	338	6,7
TaC	1800	CFC	3800	14,5	285	6,3
Co	<100	CFC/HC	1495	8,9	207	16,0
Ni	<100	CFC	1455	8,5	207	15,0

Fonte: Adaptado de Zhengui *et al.*, 1998 apud Torres (2009).

2.7 Aplicações gerais

Em aplicações onde a resistência ao desgaste aliada à dureza são propriedades requeridas em temperaturas ambiente e elevadas, têm-se como principal escolha metal duro. Atualmente estes materiais formam a base da indústria de fabricação de ferramentas com aplicações diversas; algumas destas aplicações estão listadas a seguir, conforme sugerem os autores Santos (2016), Prakash (2014) e Pierson (1996):

- Usinagem de materiais metálicos e não metálicos;
- Matrizes de compactação, estampagem, laminação e de trefilação;
- Peças de desgaste industrial (ferramentas dentárias e médicas);
- Ferramentas de corte de campo petrolífero e mineração;
- Matrizes de alta pressão e bigorna;
- Aplicações funcionais tais como caixas de relógios e pulseiras;
- Facas para corte de plástico, tecidos, papel, guia-fios e selos;
- Ponteiros de máquinas de terraplanagem;

- Bolas, para moinhos de bolas e canetas esferográficas;
- Rolos, bocais industriais, pinos de pneus e anéis de vedação;
- Peças de válvulas, pistões, êmbolos;

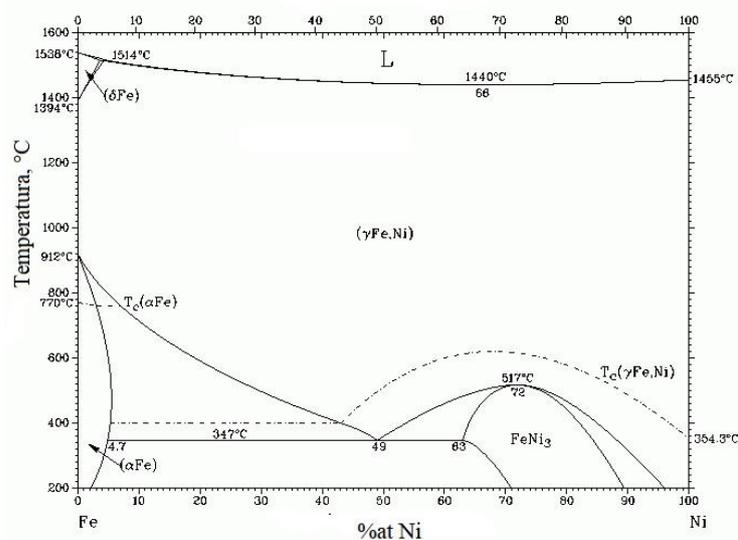
2.8 Interações entre ferro, níquel e nióbio

Dado que a presente proposta trata do uso do ligante Fe-Ni-Nb, ou seja, trata da introdução do Nb no sistema ligante Fe-Ni Invar, é importante o estudo da interação entre os elementos Fe, Ni e Nb. Para isso serão analisados os diagramas binários Fe-Ni, Fe-Nb e Nb-Ni.

2.8.1 Sistema binário Fe-Ni

O diagrama de fases do sistema binário Fe-Ni está representado na Figura 13, onde se pode observar as solubilidades entre os elementos.

Figura 13 - Diagrama de fases do sistema Fe-Ni.



Fonte: Cacciamani *et al.*, (2010).

De acordo com o diagrama, a solução sólida γ -(Fe-Ni) com estrutura cúbica de face centrada (CFC) se estende sobre uma faixa de composição completa em temperatura elevada formando um campo estreito de duas fases com o líquido (CACCIAMANI *et al.*, 2010).

As soluções sólidas δ -Fe (em temperatura acima de 1400 °C) e α -Fe (em baixa temperatura, entre 200 a 912 °C), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), estão restritas a uma composição relativamente estreita perto do ferro puro. O intermetálico FeNi₃ com uma rede super estruturada ordenada CFC se forma congruentemente da região γ -(Fe-Ni), pouco acima de 500 °C e mostra uma faixa de solubilidade apreciável (CACCIAMANI *et al.*, 2010).

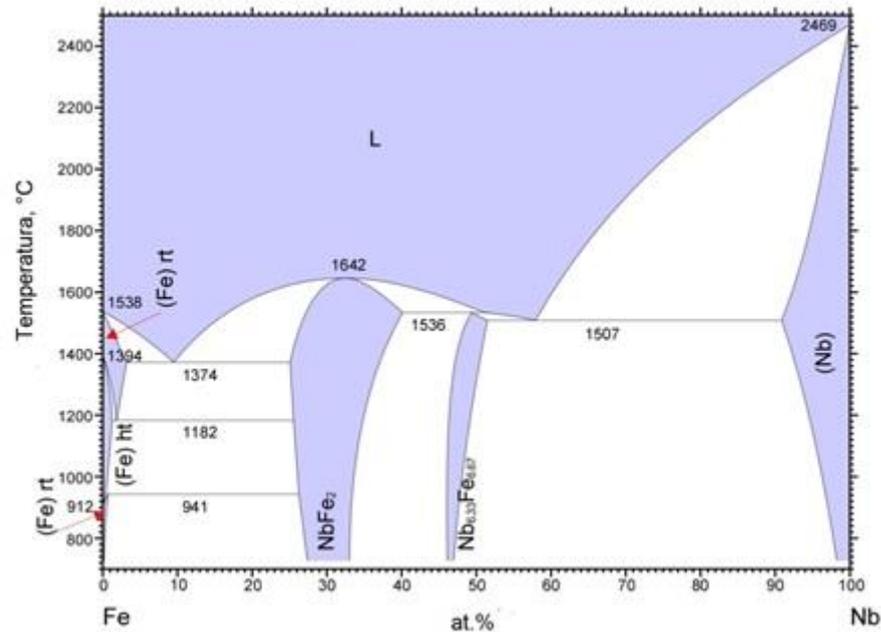
Segundo Cacciamani e colaboradores (2010), o sistema Fe-Ni é de suma importância para o desenvolvimento de várias ligas de interesse científico-tecnológico. Dentre as mais importantes entre as ligas à base de Fe-Ni estão as ligas Invar, tipicamente Fe-35%Ni com possíveis adições de Cr, Cu e Mo.

A liga Invar apresenta baixo coeficiente de expansão térmica e sua dimensão é quase “invariável” próxima a temperatura ambiente. Tal liga é amplamente utilizada em aplicações industriais tais como na engenharia aeronáutica e espacial que requerem tanto alta estabilidade dimensional com variação da temperatura ou características de expansão combinadas como as de outros materiais como os cerâmicos ou compósitos (HAUSCH & WARLIMONT, 1973 apud JINAN *et al.*, 2012). O motivo da expansão térmica negativa do sistema Invar (Fe_{0,65}Ni_{0,35}) abaixo da temperatura de Curie (T_c) é devido a interação entre a vibração da rede e os graus magnéticos de liberdade. Um aumento da temperatura tende a produzir expansão, mas em razão da atração magnética forte entre os átomos desta liga, ocorre uma pequena expansão da rede. No entanto, acima da T_c a liga tende a expandir normalmente (JINAN *et al.*, 2012).

2.8.2 Sistema binário Fe-Nb

A Figura 14 exibe o diagrama de fases do sistema Fe-Nb, em que pode-se observar que para as temperaturas de 800 °C e 900 °C ocorre solubilidades mútuas bem estreitas.

Figura 14 - Diagrama de fases do sistema Fe-Nb.



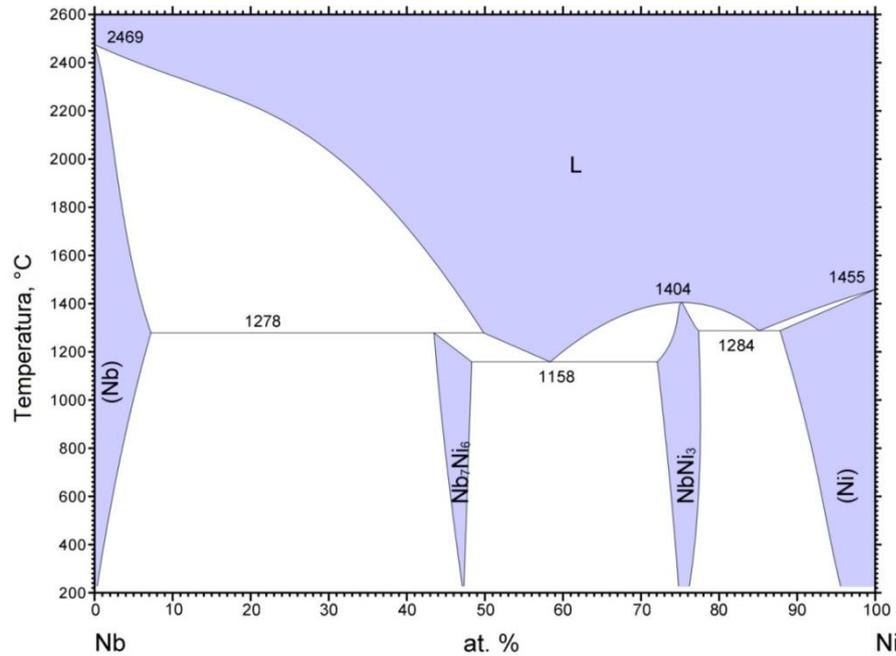
Fonte: Khvan & Hallstedt, 2012 em Asm Alloy Phase Diagram Database (2014).

De acordo com Li e seus colaboradores (2014), onde tem-se concentrações médias e elevadas de Nióbio em Ferro ocorre a formação de intermetálicos Fe_2Nb e Fe_7Nb_6 , onde a primeira fase se forma congruente por volta de 1640 °C enquanto a fase Fe_7Nb_6 se forma não congruente por volta de 1520 °C. A fase Fe_2Nb , é a chamada fase Laves onde grande parte das investigações está focada no efeito da mesma nas propriedades mecânicas dos aços. O efeito da fase laves nas propriedades do material tem sido estudado e ainda é incerto porém tem sido relatado que essa fase tende a fragilizar o material causando redução da resistência (LI *et al.*, 2014; VOB *et al.*, 2011; SELLO & STUMPF, 2011).

2.8.3 Sistema binário Ni-Nb

Com relação ao sistema binário Ni-Nb o diagrama de fases de equilíbrio deste sistema está apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Diagrama de fases do sistema Ni-Nb.



Fonte: Tokunga *et al.*, 2007 em Asm Alloy Phase Diagram Database (2012).

De acordo com o diagrama, o sistema Nb-Ni contém as fases: líquido, Ni (CFC), Nb (CCC) e compostos intermetálicos tais como NbNi_3 e Nb_7Ni_6 . Observa-se que as solubilidades dos elementos Ni e Nb variam de 8 a 12%, de acordo com a temperatura, onde o nióbio é um pouco mais solúvel no níquel do que a recíproca. As fases intermetálicas aparecem quando o teor de Ni na composição é superior a 48%, onde NbNi_3 se forma congruentemente do líquido, enquanto o composto Nb_7Ni_6 se forma através de uma reação peritética entre a fase líquida e o nióbio (BOLCAVAGE & KATTNER, 1995).

2.8.4 Estudo da liga Fe-Ni-Nb

Araujo (2018) realizou o estudo da metalurgia física da liga Invar-modificado, com adições de Nb investigando a formação de solução sólida completa. O objetivo principal foi desenvolver uma nova liga metálica para aderir diamantes com consequente melhora de propriedades e redução de custo. A liga foi produzida através do processo de mecano-síntese e moagem de alta de energia em diferentes

tempos de moagem (2,5; 5; 10 e 20 horas) onde a composição Invar Fe-36%pNi foi modificada com diferentes adições de Nb (5, 10 e 15%p). Através das caracterizações realizadas e resultados obtidos a autora concluiu que a adição de 15% de Nióbio com tempo de moagem de 10h proporcionou a melhor homogeneidade bem como melhor distribuição e tamanho de partícula juntamente com formação de solução sólida completa. Demonstrando portanto que a composição Fe-36%Ni-15%Nb num tempo de moagem de 10h exibiu as melhores características para serem utilizadas como matriz aglutinadora.

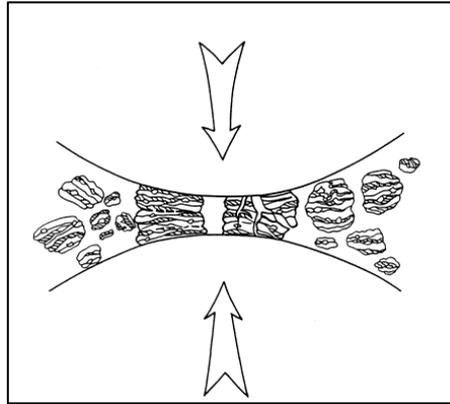
2.9 Moagem de alta energia – MAE e formação da liga

O objetivo da moagem é proporcionar a desaglomeração, mistura uniforme de vários pós componentes bem como reduzir o tamanho das partículas para um valor desejado, de modo que os processos posteriores de consolidação e sinterização do corpo verde possam ser realizados com sucesso (EL-ESKANDARANY, 2015).

O processo de moagem de alta energia (MAE) foi definido por Benjamin como um método para produzir pós metálicos com microestrutura fina controlada o qual ocorre pela fratura repetida e re-soldagem de uma mistura de partículas de pós em um moinho de bolas altamente energético. É fundamental estabelecer um equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio (EL-ESKANDARANY, 2015).

O método consiste no processamento dos materiais na forma de pós na proporção correta, juntamente com esferas de aço ou de outro material de elevada dureza, inseridos em um vaso de moagem, o qual é normalmente feito do mesmo material das esferas, em movimento energético. As esferas chocam-se com a parede do recipiente por vibração ou rotação, levando a uma prensagem do pó a cada impacto. Durante esse processo as partículas dos pós são repetidamente deformadas, soldadas a frio, fraturadas e re-soldadas. Tal mecanismo de fratura e solda pode ser observada na Figura 16 (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 16 - Ilustração da colisão esfera-pó-esfera de uma mistura de pós durante o processo de moagem de alta energia.



Fonte: Suryanarayana (2001).

Uma vez que nos estágios iniciais de moagem, as partículas são macias (se considerar combinações dúctil-dúctil ou dúctil-frágil), a tendência de ocorrer a soldagem das mesmas e formar partículas grandes é alta. Nesse estágio as partículas tem uma estrutura em camadas que consiste de várias combinações dos constituintes iniciais (SURYANARAYANA, 2001).

Com a deformação continuada as partículas ficam endurecidas e fraturam por um mecanismo de falha por fadiga e/ou fragmentação frágil dos flocos. Fragmentos gerados por esse mecanismo podem continuar a reduzir em tamanho na ausência de forças de aglomeração fortes. Nessa etapa, o mecanismo de fratura predomina sobre a soldagem a frio. Devido ao impacto contínuo das bolas de moagem a estrutura das partículas é constantemente reestabelecida, porém o tamanho das partículas continua sendo o mesmo. Em razão disso, o espaçamento entre as camadas diminui e o número de camadas na partícula aumenta (SURYANARAYANA, 2001).

No estágio final, após moagem por um certo período de tempo, atinge-se um equilíbrio entre a taxa de soldagem, que tende a aumentar o tamanho médio das partículas, e a taxa de fratura, que tende a diminuir o tamanho médio das partículas compósitas (SURYANARAYANA, 2001).

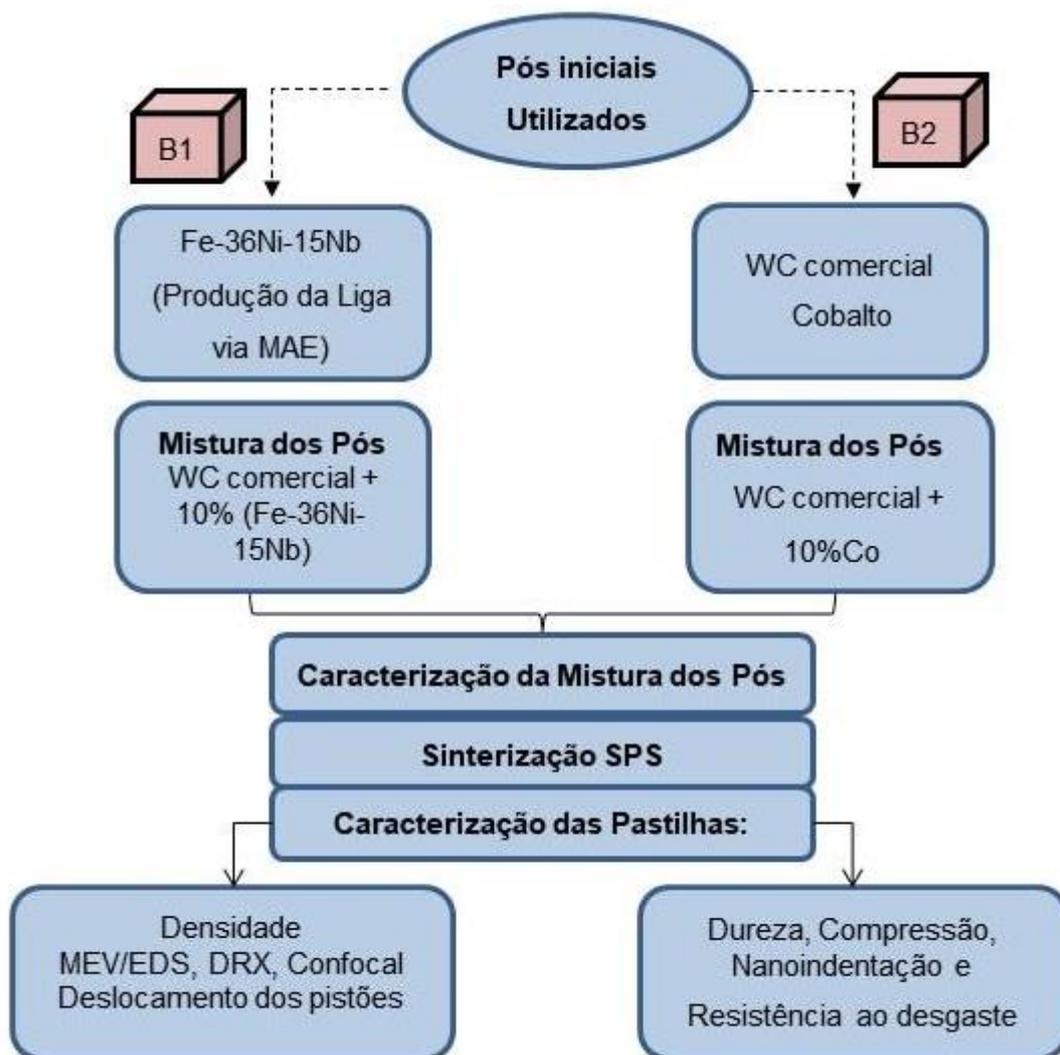
O processo de moagem produz mudanças microestruturais e morfológicas significativas devido a alta deformação que é introduzida nos pós. Tal evento leva ao aumento de defeitos cristalinos bem como discordâncias, vazios, maclas, falhas de

empilhamento, aumento no número de contornos de grãos e refinamento microestrutural em escala nanométrica (SURYANARAYANA, 2001).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e equipamentos utilizados e a metodologia aplicada ao longo da realização deste trabalho para a obtenção das pastilhas de WC-10%(Fe-36Ni-15Nb) e WC-10-%Co através da técnica de sinterização por plasma pulsado. O fluxograma ilustrado na Figura 17 faz uma síntese das etapas executadas.

Figura 17 - Fluxograma da Metodologia empregada.



Fonte: Autora.

3.1 Materiais utilizados

Composição: Bloco 1

- 90% em peso de carbeto de tungstênio (WC) comercial;
- 10% de ligante (Fe-36%p Ni-15%p Nb).

Composição: Bloco 2

- 90% em peso de WC comercial;
- 10% de ligante Cobalto (Co).

O Quadro 1 exibe os materiais utilizados no desenvolvimento dessa pesquisa bem como seus fornecedores e especificações.

Quadro 1 - Especificações dos materiais que utilizados na pesquisa.

Materiais	Fornecedor	Especificações
Carbeto de Tungstênio Comercial (WC)	Wolfram mbH	Forma: Pó
		Tamanho de Partícula: 5,65 µm
Cobalto (Co)	Vetec Química Fina	Forma: Pó atomizado, esférico a irregular.
		Tamanho de Partícula < 3 µm
		Teor: 99,5% Co
Ferro (Fe)	Metalpó	Forma: Pó atomizado, esférico a irregular.
		Tamanho médio de Partícula: 50 µm
Níquel (Ni)	Metalpó	Forma: Pó atomizado, esférico a irregular.
		Tamanho médio de Partícula: 59 µm
Nióbio (Nb)	EEL/USP	Forma: Pó, tipo HDH, irregular.
		Tamanho de Partícula: 45 µm

Fonte: Autora.

3.2 Moagem de alta energia e mistura dos pós (WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co)

Primeiramente, foi necessário produzir o ligante alternativo (Fe-Ni-Nb), ou seja, realizar o processo de moagem dos pós de Fe, Ni e Nb nas proporções Fe-36%pNi-15%pNb. Para tal procedimento utilizou-se moinho/homeneizador de bolas Spex CertiPrep, modelo 8000 Mixer/Mill de alta energia do tipo vibratório com rotação de 1500 rpm, com uma relação entre a massa das esferas e a massa dos pós de 10:1. A composição da liga metálica (Fe-36%pNi-15%pNb) utilizada neste trabalho foi definida como melhor resultado no tempo de moagem de 10 horas num estudo sobre metalurgia física da liga Invar com adições de Nb, realizado por Araujo (2018). Os pós foram moídos em jarra de aço inox 316L juntamente com esferas de aço 52100 em meio úmido na presença de ciclohexano por 10 horas. O agente de controle ciclohexano P.A. (C₆ H₁₂) fornecido pela Neon Comercial foi usado com o intuito de evitar a oxidação dos pós e minimizar o aumento da temperatura, visto que a energia introduzida durante o processo é considerável. A secagem foi realizada em estufa Olidef cz linea a 70°C.

Na segunda etapa, foi realizada a mistura/homogeneização do WC e do ligante alternativo nas proporções de 90%p WC e 10%p liga. O tempo de mistura empregado neste trabalho foi baseado num estudo referente à metal duro WC-10%Co realizado por Rodrigues (2006), onde o mesmo concluiu que de 40 a 60 minutos não se verifica ganho em distribuição de Co e homogeneização. Assim, para este procedimento o tempo de mistura/homogeneização adotado foi de 60 min. Os pós foram pesados e alocados em uma jarra de metal duro juntos com esferas de metal duro. A relação massa de esferas e massa de pó, bem como o agente de controle (ciclohexano), mantiveram-se os mesmos do processo MAE. O volume total de pós, esferas e ciclohexano totalizam cerca de 75% do volume interior da jarra. Em seguida, foi feita a secagem em estufa por volta de 60 minutos. Seguiu-se os mesmos procedimentos e parâmetros para a etapa da homogeneização de 90%pWC com 10%pCo. Detalhamento dos parâmetros do processo de MAE e mistura dos pós estão exibidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Preparação do ligante e das misturas via MAE.

Preparação	Pós	Tempo	Moagem/ Homogeneização	Descanso
Ligante	Fe-36%Ni-15%Nb	10 h	30 min	10 min
Mistura 1	WC + 10% (Fe-36Ni-15Nb)	1 h	30 min	10 min
Mistura 2	WC + 10% Co	1 h	30 min	10 min

Fonte: Autora.

3.3 Caracterização dos pós

Após o processo de moagem e/ou mistura dos pós foram realizadas caracterizações dos mesmos através das técnicas de análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) e sedigrafia a laser. Essas técnicas são empregadas com o propósito de obter informações sobre a composição química, fases presentes, estrutura do material, distribuição e tamanho de partículas. Parâmetros e especificações serão abordadas mais adiante juntamente com a parte da caracterização dos sinterizados.

3.3.1 Análise granulométrica

Para a análise de distribuição de tamanho partículas, utilizou-se o equipamento de sedigrafia a laser : *Mastersizer – 2000* disponível no Setor de Tecnologia Metalúrgica do IFES/Campus Vitória-ES. O objetivo principal da análise foi verificar o tamanho médio de partícula do pó ligante Fe-36%Ni-15%Nb após a moagem de alta energia, dada a importância de se saber o tamanho de grão dos pós iniciais (carbeto e do ligante) já que os mesmos influenciam diretamente nas propriedades do metal duro.

3.4 Determinação da densidade teórica das misturas e massa dos pós

Antes de preparar a mistura dos pós para sinterização, as massas dos pós do ligante metálico Fe-Ni-Nb, WC comercial e cobalto foram determinadas da seguinte maneira:

Sabendo-se que as amostras são cilíndricas, e a partir das dimensões especificadas (diâmetro e altura), foi possível calcular o volume aproximado das pastilhas (Equação 1)

$$V_{cilindro} = \pi r^2 h \quad (1)$$

Assim, de posse das densidades teóricas do WC ($\rho_{TWC} = 15,63 \text{ g/cm}^3$), Co ($\rho_{TCo} = 8,9 \text{ g/cm}^3$), Fe ($\rho_{TFe} = 7,87 \text{ g/cm}^3$), Ni ($\rho_{TNi} = 8,90 \text{ g/cm}^3$) e Nb ($\rho_{TNb} = 8,57 \text{ g/cm}^3$) as densidade teóricas dos compósitos WC-10%-(Fe-Ni-Nb) e WC-10%Co foram determinadas segundo a regra das misturas, conforme equação 2 (GERMAN, 1992):

$$\rho_{T_i} = \frac{m_A + m_B + m_C}{\left(\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}} \right)} \quad (2)$$

Onde:

m_A , m_B e m_C = massas dos pós;

ρ_{TA} , ρ_{TB} e ρ_{TC} = densidades teóricas dos pós puros.

Desse modo, foi possível calcular a porção das misturas a partir da equação básica de densidade e assim calcular também as massas de Co, de WC e da liga (Fe-Ni-Nb):

$$\rho_T = \frac{m_{sinterizada}}{V_{cilindro}} \quad (3)$$

3.5 Produção das pastilhas de WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co

A produção das pastilhas via SPS ocorreu por meio de várias etapas e os parâmetros de sinterização foram previamente estabelecidos. As temperaturas e pressão foram definidas por meio da literatura relacionada a sinterização de metal duro via SPS, conforme exposto na Tabela 1 (seção 2.1.1). Foi observado que, em geral, utilizam-se temperaturas de sinterização na faixa de 1000-1300 °C. Dependendo do tamanho de grão do WC e quando na escala nanométrica, a sinterização é efetiva na faixa 1000-1100 °C (LANGA *et al.*, 2018; CHA *et al.*, 2003; SIVAPRAHASAM *et al.*, 2007; WEI *et al.*, 2012). Porém, como o tamanho de grão do carbetto usado neste trabalho se enquadra na escala extra grosseiro, e os pontos de fusão dos constituintes do ligante alternativo são superiores ao cobalto, fez-se necessário então utilizar temperaturas de sinterização de baixa a superiores.

Sendo assim, as amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas e pressão constante de 40 MPa. Sendo os compósitos com ligante Fe-Ni-iNb sinterizados em 1100°C, 1200°C e 1300°C. Amostras de WC com ligante Co foram sinterizadas em 1200°C, temperatura a qual mostrou-se satisfatória conforme foi visto em trabalhos de metal duro WC-10%Co sinterizado via SPS (SANTOS; SKURY; SILVA, 2017; SANTOS, 2016).

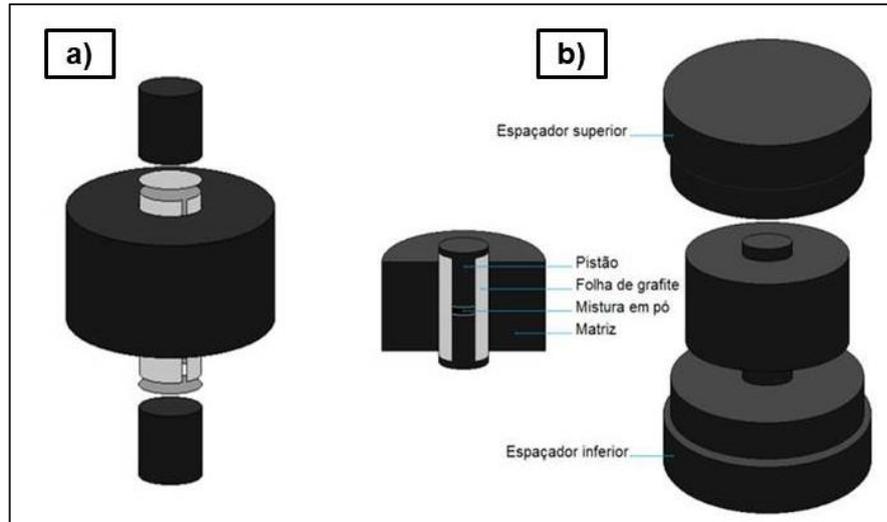
3.5.1 Processo de sinterização SPS

A sinterização por plasma pulsado se dá pela pesagem dos pós e preparação da montagem da matriz, ou seja, do sistema matriz, mistura dos pós, pistões. A quantidade de pó para uma amostra foi estimada conforme explicado na Seção 3.4. Foram sinterizadas pastilhas com 5 mm de altura e diâmetro (5 x 5 mm).

Nesta etapa, foram usadas matriz e pistões de grafite. A matriz apresentava diâmetro interno de 5,5 mm e altura de 35 mm. Já os pistões possuíam diâmetro de 5 mm e altura de 18 mm. Utilizou-se um envoltório de feltro de carbono na superfície externa da matriz. Seu uso tem como objetivo diminuir a condução térmica e proteger a matriz de grafite. A superfície interna do sistema matriz/pistões foi

revestida com folhas de grafite, com espessura de 0,25 mm, conforme representado na Figura 18.

Figura 18 - Sistema de montagem da matriz para sinterização na SPS. a) Esquema de revestimento com folha de grafite; b) Montagem do conjunto matriz/pistões/mistura e matriz/espaçadores.



Fonte: (Lugon, 2018).

Em seguida esse sistema foi colocado na câmara à vácuo do equipamento de sinterização SPS (Dr. Sinter SPS 211 LX). Após a programação dos parâmetros, deu-se então início ao processo de sinterização. A Tabela 6 exibe os parâmetros utilizados na etapa de sinterização.

Tabela 6 - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização via SPS.

Compósito	Temperatura de Sinterização (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (MPa)	Patamar Isotérmico (min)
WC – 10%(Fe-36Ni- 15Nb)	1100			
	1200			
	1300	65	40	5
WC-10%Co	1200			

Fonte: Autora.

A densificação da mistura ocorre devido a execução da compactação realizada pelos pistões juntamente com o aquecimento provocado pelos pulsos de corrente através da matriz.

Ao término deste processo, e após o resfriamento das pastilhas, a separação destas dos pistões é realizada utilizando uma prensa de 20 toneladas. O tempo de processamento de cada amostra foi em torno de 2h, considerando desde a pesagem da mistura dos pós até a retirada da amostra já sinterizada e resfriada.

Ao sair do equipamento SPS, as pastilhas sinterizadas apresentavam camada de grafite provenientes das folhas de grafite, que foram colocadas antes do início da sinterização. A fim de impedir qualquer tipo de interferência na caracterização das amostras, retirou-se essa camada através do lixamento manual em lixas de SiC de 100 mesh, e logo após as amostras foram levadas ao ultrassom, imersas em água destilada durante 40 minutos.

3.6 Densificação das pastilhas sinterizadas

Para a determinação da densidade, foram utilizados dois métodos de medição, o geométrico e o Arquimedes. Para a densidade geométrica determinou-se primeiramente as dimensões dos sinterizados cilíndricos com auxílio de um paquímetro (Figura 19) e a massa seca foi medida em balança semi-analítica. A densidade geométrica foi então determinada a partir da equação 4.

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Em que, m = massa seca do sinterizado (g);

V = volume (cm^3).

Figura 19 - Medição das pastilhas sinterizadas.



Fonte: Autora.

O procedimento para a determinação da densidade pelo método de Arquimedes deu-se através da equação 5:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_{ap}} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (5)$$

Em que, ρ_{ap} = massa específica aparente (g/cm^3);

m_s = massa seca do sinterizado (g);

m_{ap} = massa aparente ou massa imersa (g);

m_u = massa saturada ou úmida (g);

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água (g/cm^3).

A densidade relativa ou densificação (%), expressa a diferença entre a densidade experimental do sinterizado e a densidade teórica. A mesma foi calculada através seguinte expressão:

$$\rho (\%) = \frac{\rho_{exp}}{\rho_T} \cdot 100 \quad (6)$$

Em que, $\rho_{\%}$ = densidade relativa (%);

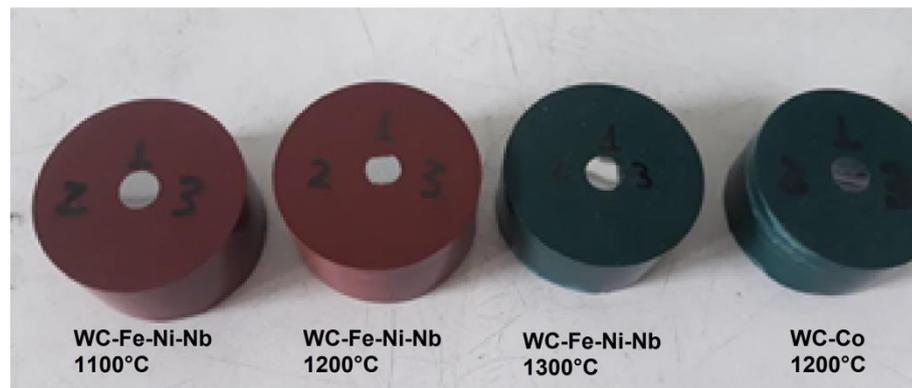
ρ_{exp} = densidade experimental (geométrica e/ou aparente) da pastilha (g/cm^3);

ρ_T = densidade teórica da mistura (g/cm^3).

3.7 Preparação metalográfica das amostras sinterizadas

A finalidade da metalografia é obter superfícies planas e com bom acabamento que viabilize a análise microestrutural e resultados seguros dos ensaios realizados. Nesta etapa, as pastilhas sinterizadas foram embutidas à quente (Figura 20) utilizando como material de enchimento a resina baquelítica.

Figura 20 - Pastilhas sinterizadas embutidas.



Fonte: Autora.

Em seguida, as amostras já embutidas foram lixadas em politriz metalográfica usando lixas de SiC de 100 mesh bem como lixas diamantadas de 40 μm e 10 μm . Posteriormente as amostras foram polidas de forma manual empregando-se diamantes em suspensão nas granulometrias 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . Essa etapa tem por finalidade obter um acabamento superficial polido, isento de marcas. Durante as etapas de lixamento e polimento utilizou-se continuamente o microscópio óptico Olympus para acompanhar a evolução do acabamento superficial.

3.8 Análise estrutural e fásica

A análise de difração de raios X (DRX) permitiu o estudo qualitativo das fases cristalinas e elementos presentes no material. Este tipo de análise foi realizado tanto nos pós iniciais, nas misturas dos compósitos, como também nas pastilhas sinterizadas. Para isso, usou-se o difratômetro disponível no Setor de Tecnologia Metalúrgica do IFES/Campus Vitória-ES, da marca *Rigaku*, utilizando radiação de Cu-K α , com um tensão de 40kV e corrente de 30 mA. Para os pós puros, misturas do compósitos e pastilhas sinterizadas usou-se como parâmetros: varredura do tipo contínua, faixa do ângulo de difração de $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ utilizando passo de $0,02^\circ$ por 3 segundos. Para a mistura do pó Fe-36%Ni-15%Nb, após moagem de 10h, o passo foi de $0,02^\circ$ por 20 segundos.

As intepretações qualitativas dos espectros foram efetuadas por comparação com os padrões, ou seja, com as fichas cristalográficas contidas no Banco de Dados de Estruturas Cristalinas acessado no portal periódico da capes, com o auxílio software *High Score*. Os difratogramas foram construídos por meio do programa *Origin 8.0*.

3.9 Análise microestrutural e química semi-quantitativa

A análise da microestrutura foi realizada nos microscópios eletrônicos de varredura, *ZEISS, EVO/MA 10*, disponível no Setor de Tecnologia Metalúrgica do IFES/Campus Vitória-ES e o no *TESCAN VEGA 3*, da UFRN/Campus Central Natal-RN. A análise permitiu obter informações mais detalhadas tais como: efetividade da sinterização, segregação, porosidade na microestrutura e distribuição das fases presentes. Juntamente como o MEV, a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) viabilizou identificar a composição química das amostras em pontos e regiões específicas.

3.10 Microscopia confocal a laser

A análise por microscopia confocal realizada no *Confocal LEXT Olympus OLS4000* (laser) possibilitou o estudo microestrutural nas superfícies das amostras polidas no intuito de analisar a porosidade e a efetividade de sinterização. Para mensuração da porosidade, utilizou-se o método das áreas com o auxílio do *software ImageJ*. As micrografias foram modificadas em imagens binárias, seguido do ajuste *threshold*, de maneira que os poros evidenciassem o contraste negro em relação às demais áreas. Assim, o *software* determina a área dos pontos destacados e divide pela área total da imagem, obtendo como resultado a fração de porosidade.

Além disso, as medições das indentações, bem como as trincas formadas durante o ensaio de dureza foram realizadas através do confocal. Para tal, foram adotados os aumentos de trabalho de 430x, 1075x e 2136x.

3.11 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza vickers foi executado segundo a norma ASTM E-92-82. As medições de dureza foram realizadas nas amostras sinterizadas após preparo metalográfico no equipamento durômetro universal, disponível no LAMAV. Aplicou-se uma pré-carga de 3 Kgf e em seguida uma carga de 15 Kgf por um tempo de 6 segundos. Para cada amostra foram realizadas três indentações, sendo 3 amostras por temperatura. As impressões das cargas foram analisadas e as diagonais medidas no microscópio confocal a laser. Com isso, a dureza vickers foi determinada através da Equação 7.

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

Em que: P = carga aplicada (Kgf);

d = comprimento médio das diagonais (mm).

Após a obtenção dos valores em HV, a conversão para GPa foi realizada conforme a Equação:

$$GPa = HV \cdot 0,009807 \quad (8)$$

3.12 Tenacidade à fratura (K_{IC})

O estudo da propriedade de tenacidade à fratura é de grande relevância, pois durante o processo de usinagem, as pastilhas de metal duro são submetidas a impactos sucessivos. Uma alta tenacidade à fratura contribui para um aumento da vida útil da ferramenta de corte, juntamente com valores elevados de dureza.

Para a determinação dos valores de tenacidade à fratura, foram utilizados as indentações e trincas produzidas nas amostras durante o ensaio de dureza vickers, assim como o valor da carga aplicada. O comprimento das trincas formadas também foram medidos em microscópio confocal a laser. A medida dessa propriedade mecânica foi determinada pelas equações 9 e 10 (HANYALOGLU *et al.*, 2001):

$$K_{IC} = 1,705 \cdot (W \cdot HV)^{0,16} \quad (9)$$

$$W = \frac{P}{L} \quad (10)$$

Em que:

K_{IC} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);

HV= dureza Vickers (Kgf/mm^2);

P = carga de impressão (Kgf);

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

3.13 Ensaio de compressão

As amostras sinterizadas foram submetidas ao ensaio de compressão diametral, também conhecido como *Brazilian disc test*. Este ensaio consiste na aplicação de uma carga de tração compressiva linear concentrada ao longo do diâmetro de um corpo de prova em forma de disco. É indicado para materiais cerâmicos, concretos, materiais rochosos, carbetos cementados e outros materiais frágeis (LI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2010). Os parâmetros adotados foram baseados na norma ASTM D-3967-16, onde a relação espessura/diâmetro das amostras

variou entre 0,2 a 0,75. Para a realização do ensaio de compressão, utilizou-se o equipamento de ensaios mecânicos Instron-5582, a uma velocidade de 1 mm/min. O objetivo principal foi determinar o módulo de elasticidade dos compósitos, no intuito de avaliar a rigidez das mesmas, bem como comparar os resultados com os valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de nanoindentação. Foram ensaiadas três amostras para cada temperatura de sinterização.

3.14 Ensaio de nanodureza vickers

O ensaio de nanoindentação consiste na utilização de uma carga dinâmica (P) que aumenta linearmente com o tempo, onde é possível acompanhar a penetração do indentador (h) durante as etapas de carregamento e descarregamento.

O objetivo inicial era determinar a nanodureza das fases constituintes do material, ou seja, a nanodureza e o módulo de elasticidade dos ligantes (Fe-Ni-Nb e Co) bem como a do carbeto de tungstênio. No entanto isso não foi possível em razão do tamanho de grão, que no caso do presente material, 90% é formado por WC com tamanho de partícula de 5,65 μm , o que dificultou a distinção das fases durante o ensaio uma vez que a resolução máxima do microscópio do equipamento de nanodureza utilizado é de 1000x.

Os testes de Nanodureza Vickers foram realizados no equipamento DUH-211S (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester) da marca SHIMADZU disponível no Laboratório de Caracterização do IFES. Utilizou-se carga máxima de 100 mN por 10 segundos, com tempo de aplicação da força e remoção da força (descarregamento) por 30 s. Para cada amostra foram realizadas 10 indentações.

Com isso, o ensaio de nanoindentação permitiu determinar valores de nanodureza vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) dos compósitos sinterizados WC-Fe-Ni-Nb e WC-Co.

3.15 Ensaio de desgaste por torneamento cilíndrico

O ensaio de desgaste por torneamento cilíndrico teve como principal objetivo avaliar o quanto as amostras processadas, em condições iguais, são resistentes ao desgaste, com o intuito de realizar um estudo comparativo entre elas.

Tal ensaio foi executado através do torneamento cilíndrico em um tarugo de aço AISI 4140 com 235 mm de comprimento por 145 mm de diâmetro. O torno utilizado foi o semiautomático modelo ROMI TORMAX 20A, disponível no setor de materiais superduros do LAMAV.

O procedimento se deu através da fixação das amostras em um porta-ferramenta de aço 1040, sob condições de usinagem sem refrigeração. Os parâmetros utilizados foram: velocidade de corte 100 m/min, avanço de 0,6 mm/revolução e profundidade de corte de 0,2 mm. Adotou-se como critério de fim de vida o desgaste máximo de 0,3 mm ou falha catastrófica da amostra durante o ensaio. Os parâmetros adotados foram baseados na norma ISO-3685.

O tempo do procedimento (T_c) foi determinado de acordo com a equação 11:

$$T_c = \frac{L_m}{f_n \cdot n} \quad (11)$$

Em que:

T_c = tempo de corte (min);

L_m = comprimento usinado (mm);

f_n = avanço por rotação (mm/rot);

n = velocidade (rpm).

Para a medição do desgaste utilizou-se o microscópio DAITE – modelo BW-400X fixado no torno. É importante destacar que as amostras sinterizadas para este ensaio não foram afiadas; sabendo que tal ensaio é apenas comparativo entre as amostras e não pode ser usado como parâmetro comparativo com ferramentas industriais (*inserts*). Não se trata de ensaio de usinagem, e sim de ensaio de desgaste.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de cada etapa referente à obtenção e caracterização de WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb) e WC-10%Co produzidos via sinterização por plasma pulsado.

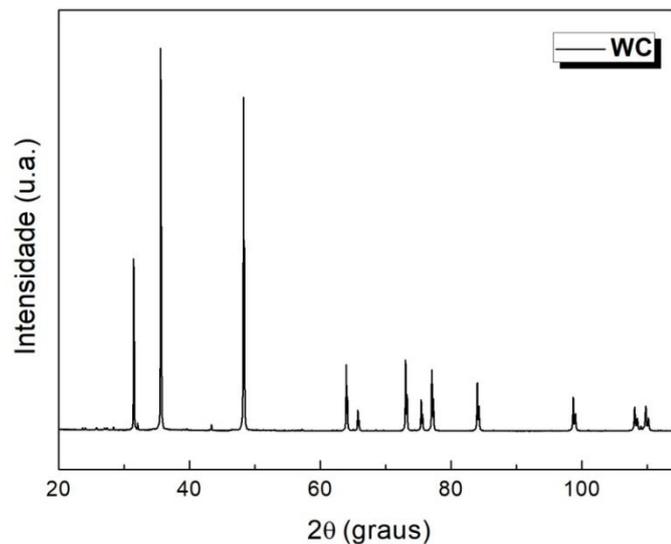
4.1 Caracterização dos pós

Na presente seção estão expostas as análises realizadas nos pós iniciais de WC e Co, bem como na liga produzida por moagem além das análises referentes às misturas de WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co.

4.1.1 Análise do pó de carbeto de tungstênio

Os dados obtidos pela análise de difração de raios X para o pó de carbeto de tungstênio (Figura 21) confirmam somente picos característicos referentes à fase cristalina de WC – hp (hexagonal compacta).

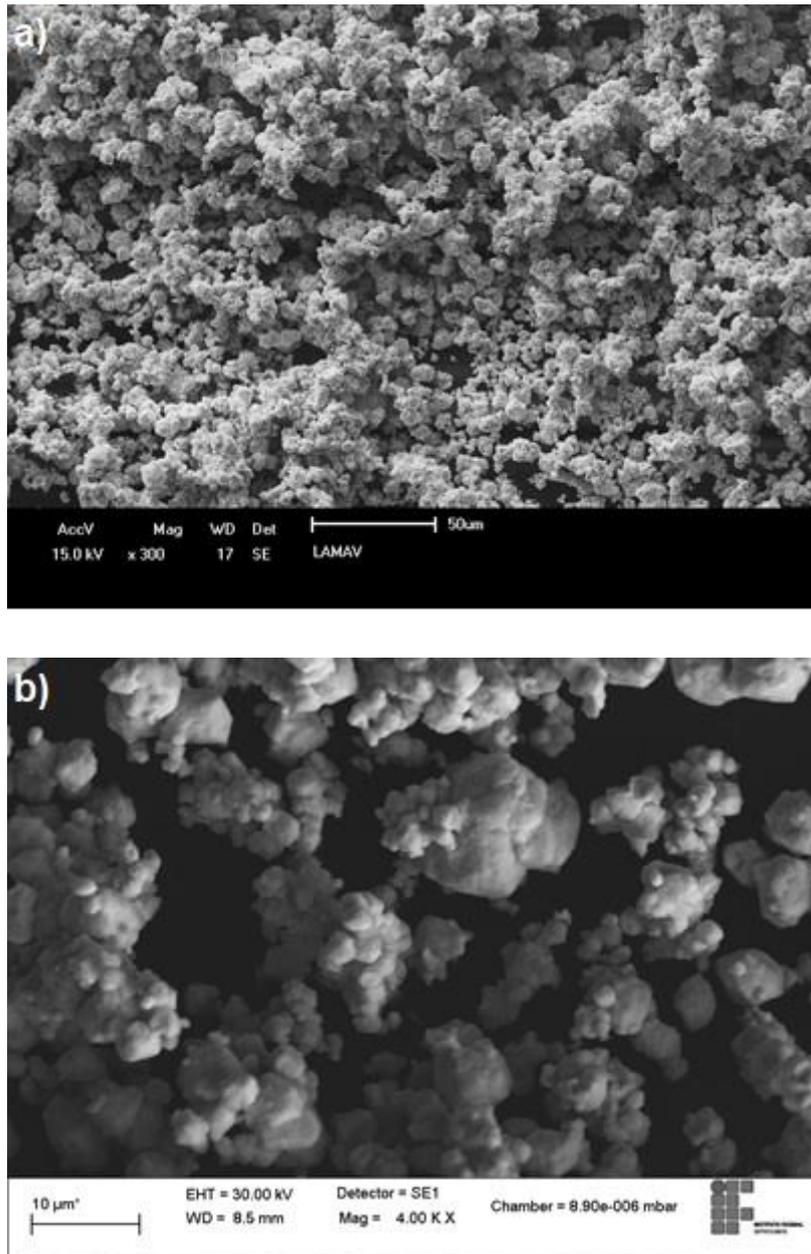
Figura 21 - Difração de raios X do pó de carbeto de tungstênio.



Fonte: Autora.

Segundo a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no pó de WC, observa-se nas micrografias apresentadas na Figura 22 sua forma e distribuição de tamanho de partícula. O pó possui microestrutura formada por pequenos aglomerados de partículas de WC.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do pó de WC: a) aumento de 300x, b) aumento 4000x.

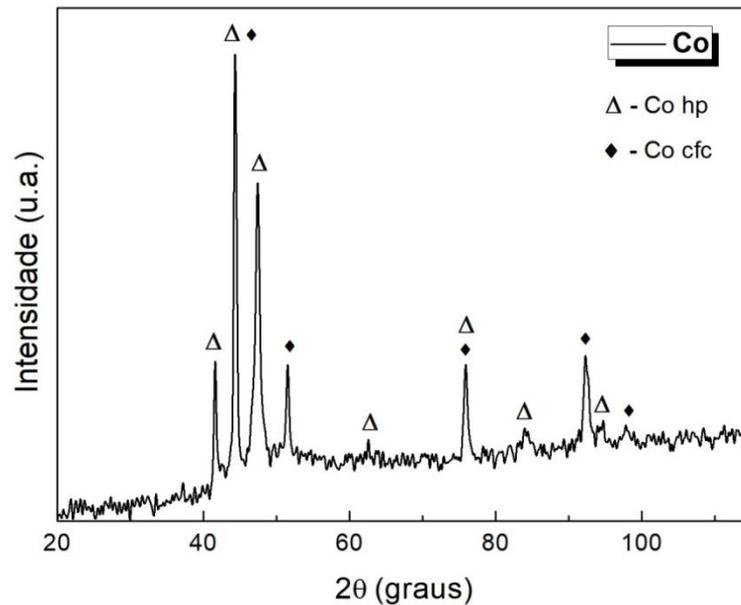


Fonte: Autora.

4.1.2 Análise do pó de cobalto

O difratograma de raios X do pó de Cobalto (Figura 23), apresentou um aspecto bastante ruidoso. A análise mostra picos característicos referentes à duas fases de Co, uma cúbica de face centrada (cfc) e a outra hexagonal compacta (hp).

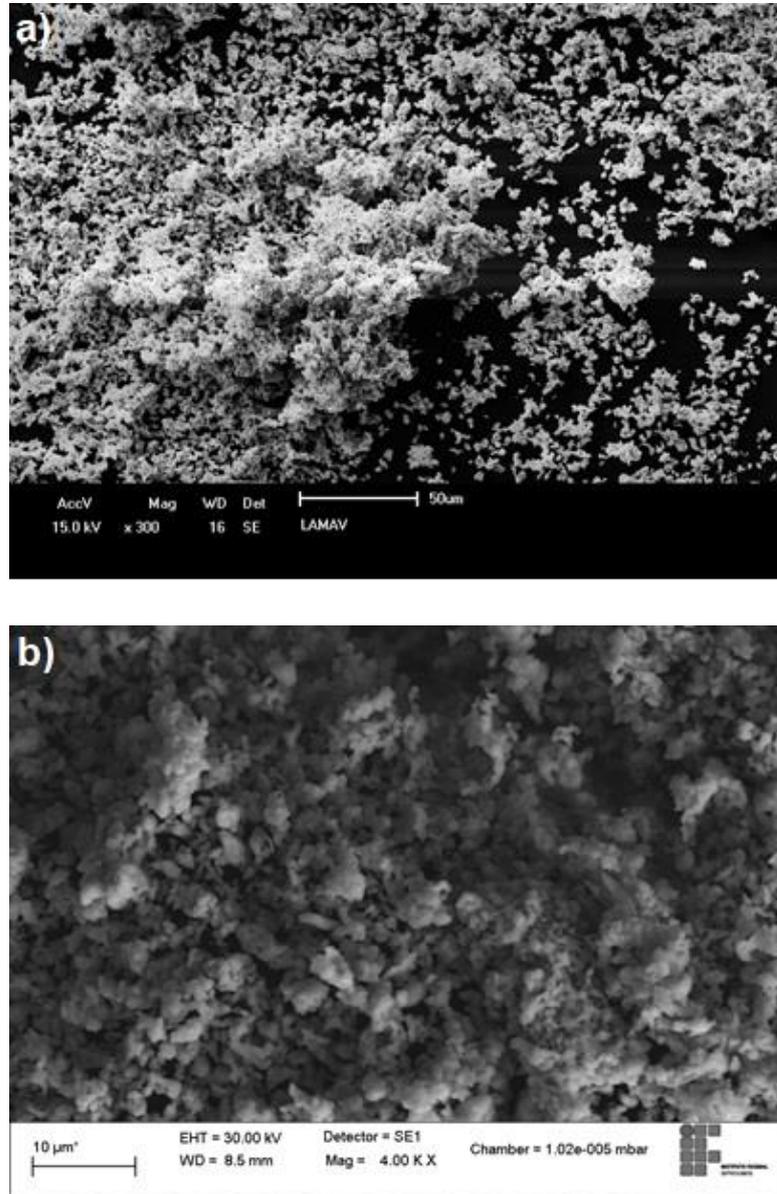
Figura 23 - Difração de raios X do pó de cobalto.



Fonte: Autora.

De acordo com a microscopia eletrônica do pó de Co (Figura 24) observa-se que o mesmo possui tamanho de partículas pequenas e algumas com formatos alongados. Foram realizadas algumas medições via MEV do tamanho de partícula e determinou-se que os aglomerados possuem tamanhos inferiores à 3 μm .

Figura 24 - Microscopia eletrônica do pó de Co mostrando sua forma e distribuição do tamanho de partícula: : a) aumento de 300x, b) aumento 4000x.



Fonte: Autora.

4.1.3 Análise da liga Fe-36%Ni-15%Nb produzida por MAE

Após o processo de produção da liga Fe-36%Ni-15%Nb via moagem de alta energia por 10 horas, o pó moído foi caracterizado através das técnicas de

distribuição granulométrica das partículas por sedigrafia a laser, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia.

A análise de distribuição granulométrica, representada na Figura 25, indicou que 90% das partículas são menores do que 59,37 μm e que o tamanho médio das mesmas correspondeu a cerca de 27,82 μm .

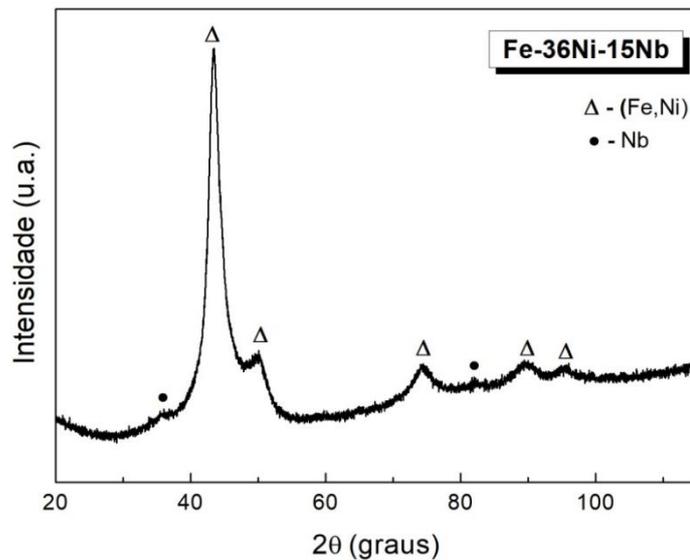
Figura 25 - Distribuição granulométrica do pó Fe-36%Ni-15%Nb após moagem.



Fonte: Autora.

De acordo com o difratograma do pó de Fe-36%-15%Nb, representado na Figura 26, pode-se observar a presença de picos característicos das fases Fe-Ni e Nb.

Figura 26 - Difratograma do pó Fe-36%Ni-15%Nb após moagem .



Fonte: Autora.

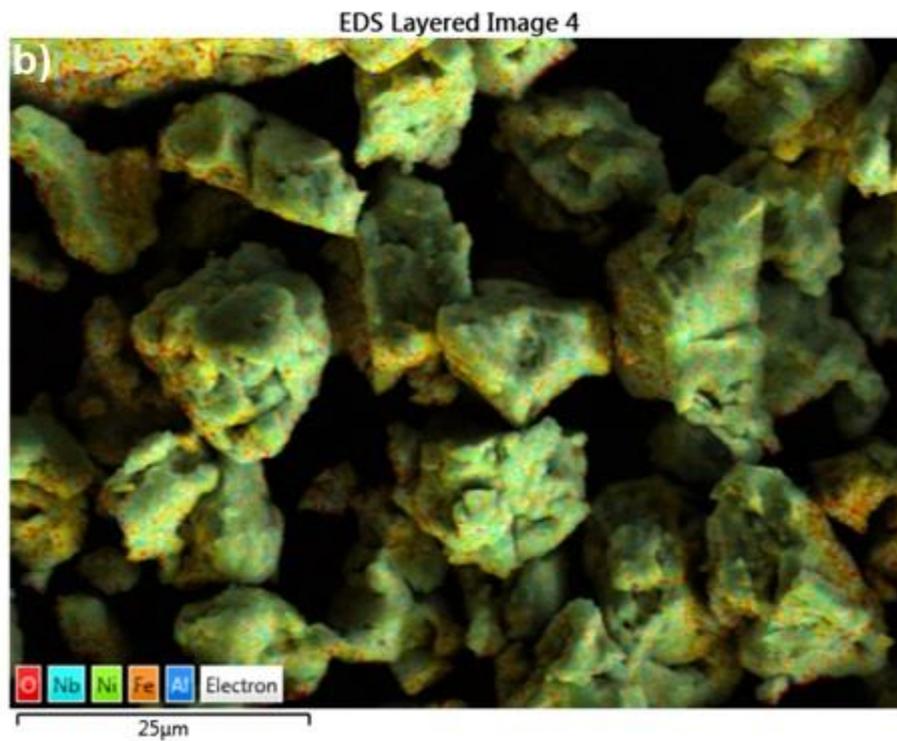
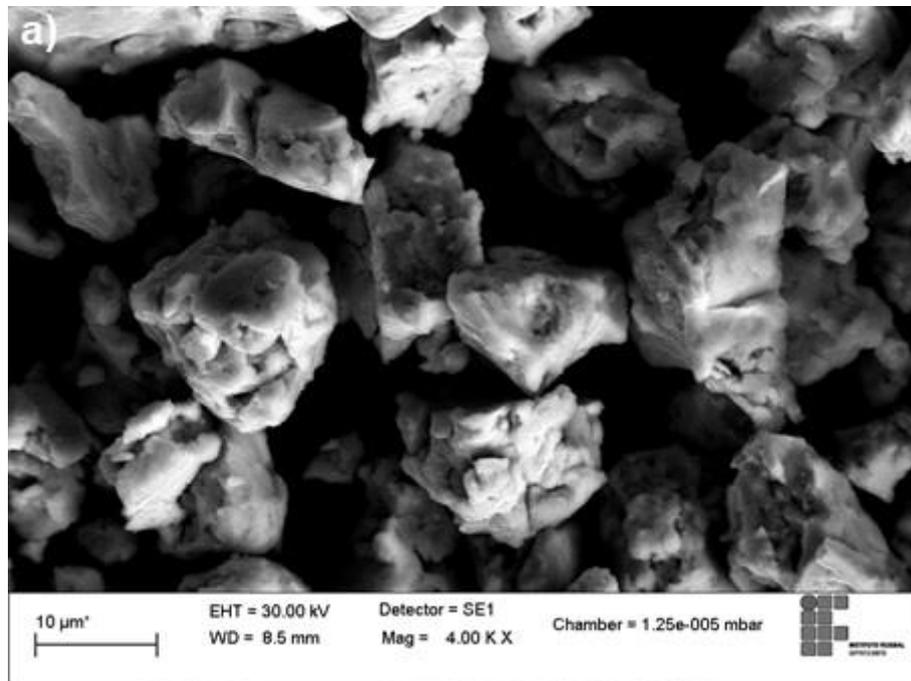
Conforme as fichas padrões utilizadas por meio da Base de Dados de Estruturas Cristalinas (BDEC), verificou-se que ocorreu a formação da solução sólida γ -(Fe-Ni), indicando que o tempo de moagem possibilitou uma boa solubilização entre esses dois elementos devido a semelhança de raio atômico entre os mesmos. Picos de Nb de intensidades muito baixas foram identificados, devido a uma maior fração de Nb está em solução sólida e também pela pouca quantidade deste elemento livre na mistura.

Vale destacar que não houve a identificação do composto intermetálico FeNi_3 , fase apresentada no diagrama Fe-Ni (Figura 13), isso porque essa fase é formada em ligas que contêm composição elevada de níquel.

O mapeamento característico do pó de Fe-36%Ni-15%Nb é demonstrado na Figura 27, indicando a presença dos elementos ferro, níquel, nióbio, além de oxigênio e alumínio. Ocorreu boa distribuição entre os elementos e nota-se que o pó apresenta morfologia do tipo irregular. A detecção do oxigênio pode estar relacionada ao processo de oxidação dos elementos da liga, que ocorre quando há contato com o ar atmosférico. Já o alumínio é proveniente da alumina (Al_2O_3), utilizada no processo de limpeza das esferas e da jarra. É importante ressaltar que não se usa mais alumina no método de limpeza após o processo de moagem, a fim de evitar esse tipo de contaminação.

Figura 27 - Mapeamento por área do pó Fe-36%Ni-15%Nb após 10h de moagem:

a) amostra de pó, b) mapa de composição dos elementos presentes.

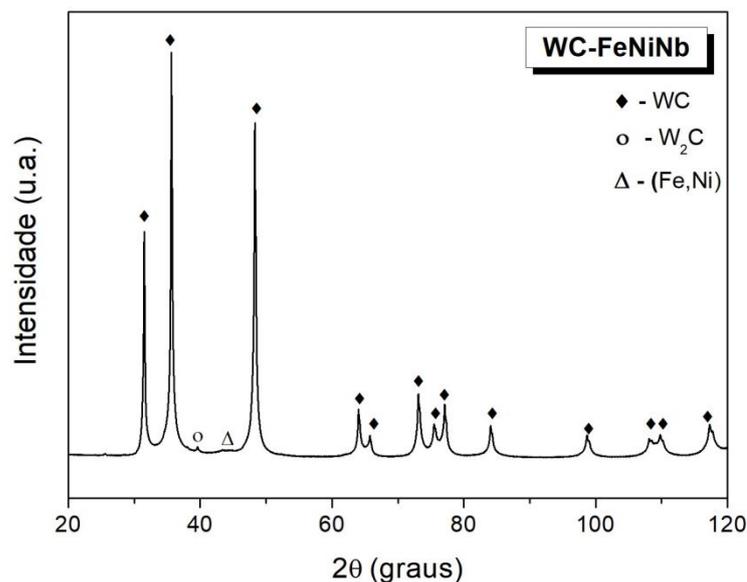


Fonte: Autora.

4.1.4 Análise da mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb)

Após a etapa de homogeneização dos pós de WC com a liga pelo período de 1h, foi realizada a caracterização da mistura formadora do compósito WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb). Primeiramente, realizou-se a análise de difração de raios X no intuito de identificar as fases presentes, conforme pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Difratoograma da mistura WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb).

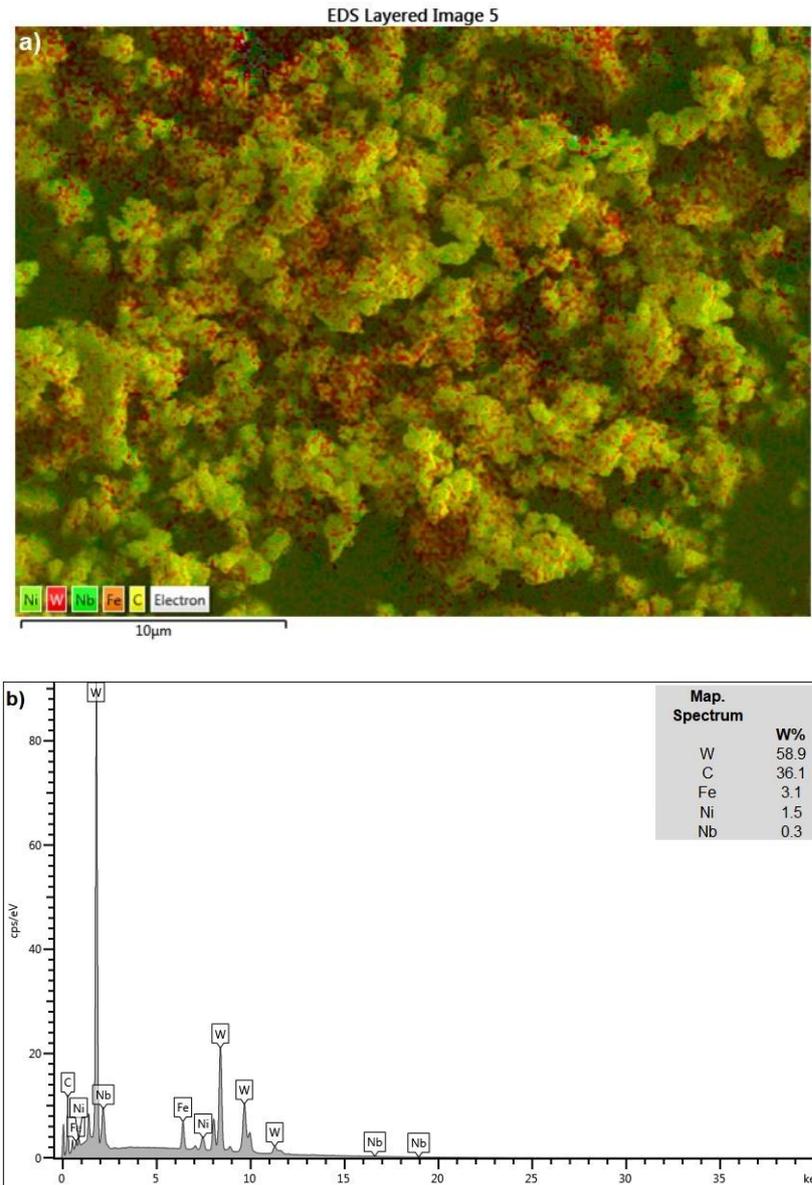


Fonte: Autora.

O difratograma da mistura dos pós identificou a presença de picos bem definidos relacionados à fase WC e pico da solução sólida (Fe,Ni). O não aparecimento do Nb, pode ser explicado, pela pouca quantidade do mesmo na mistura. Adicionalmente, fase relacionada ao W₂C foi identificada em 2θ=39,59. De acordo com Lassner & Shubert (1999), o aparecimento em pequena quantidade da fase W₂C pode ser proveniente do método de obtenção do WC o qual é feito através da carburização direta em mistura com carbono e em temperaturas elevadas. Neste caso, durante o processo de carburização (WO₃ > WO_{2.9} > WO_{2.7} > WO₂ > W > W₂C > WC) houve conversão ineficiente do W₂C em WC. Com isso, o processo de homogeneização/mistura dos pós revelou essa fase a partir da quebra dos grãos de WC que continham W₂C não transformado em seu interior.

A Figura 29 juntamente com a Tabela 7, exibe o mapeamento por área e o espectro da análise de EDS, bem como a análise semi-quantitativa da mistura WC-10%(Fe-36%Ni-15Nb).

Figura 29 - a) Mapa de composição e b) Espectro por EDS dos elementos presentes na mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb).



Fonte: Autora.

Segundo o mapeamento por área e análise semi-quantitativa da mistura, pode-se observar que a homogeneização não foi efetiva, pois o ideal seria obter WC-10%(Fe-36%Ni-15%Nb). Existe afinidade entre partículas de mesmo material que

leva a formação de aglomerados. Dessa forma, as partículas de WC são mais finas comparadas as partículas do ligante Fe-Ni-Nb, ou seja, há uma variação de tamanho que pode ter contribuído para uma distribuição ineficiente durante a manipulação dos componentes. É importante destacar que mesmo que a homogeneidade entre os pós em estudo não tenha ocorrido de forma satisfatória, deu-se prosseguimento nos experimentos pois este resultado não interferiu nas propriedades dos sinterizados, conforme será analisado mais adiante.

A análise via EDS não evidenciou a presença de elementos contaminantes após o processo de homogeneização. Cabe ressaltar que o uso de matéria prima praticamente isenta de contaminantes é de grande relevância a fim de garantir resultados coerentes e confiáveis.

Tabela 7 – Análise semi-quantitativa da mistura WC-10%(Fe-Ni-Nb), segundo o mapeamento eletrônico por EDS.

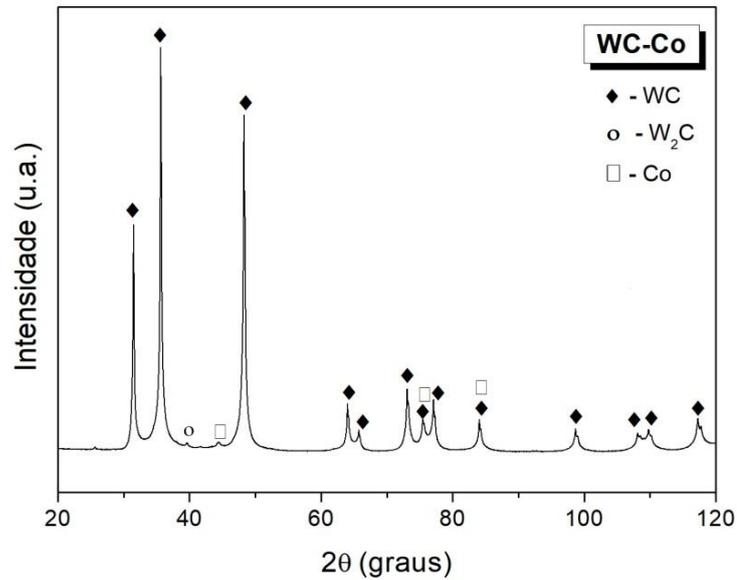
Elemento	m %peso	% atômico
W	58,9	9,39
C	36,1	88,14
Fe	3,1	1,63
Ni	1,5	0,75
Nb	0,3	0,09
Total	100	100

Fonte: Autora.

4.1.5 Análise da mistura WC-10%Co

Também foi realizada a caracterização da mistura formadora do compósito WC-10%Co, homogeneizada em moinho de alta energia, por 1 hora. Foram constatados, através da análise de difração de raios X exposta na Figura 30, picos característicos das fases cristalinas referentes ao WC, Co e W_2C .

Figura 30 - Difratograma da mistura WC-10%Co.

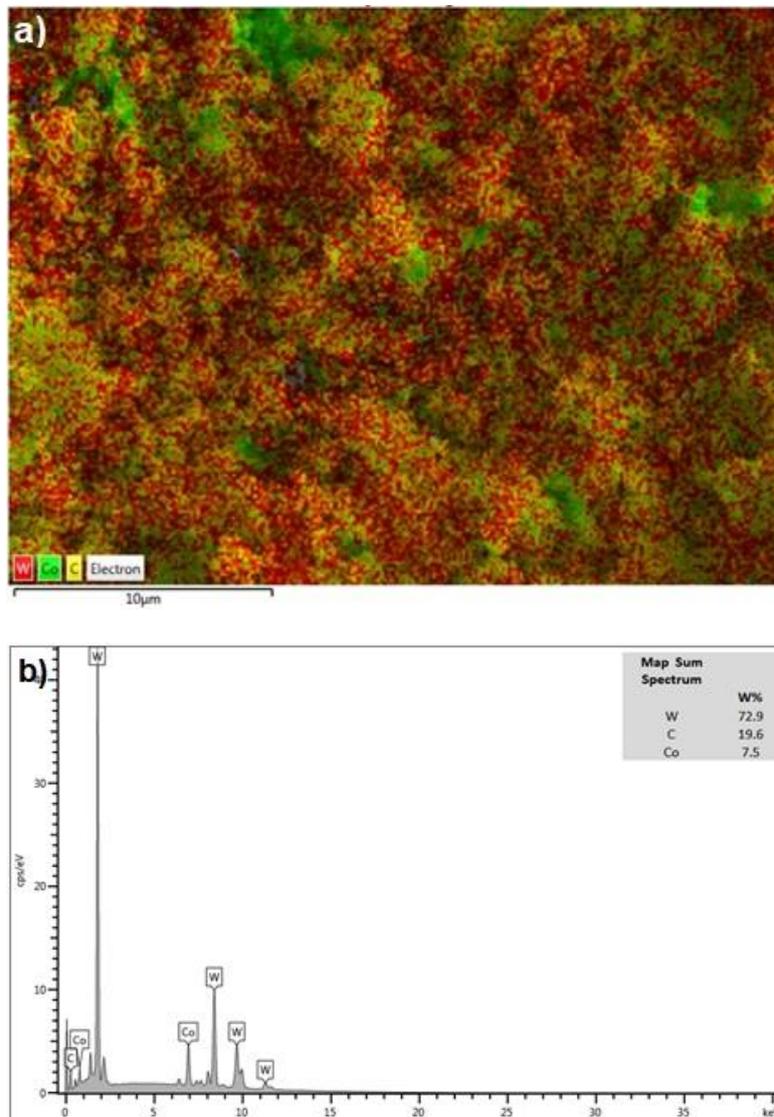


Fonte: Autora.

Nota-se que assim como no difratograma da mistura WC-10%Fe-Ni-Nb, também foi identificada a fase W₂C na mistura WC-10%Co. Tal aparecimento também pode estar relacionado ao método de obtenção do WC, onde não houve conversão completa de W₂C em WC durante a carburização.

De acordo com o mapa de composição dos elementos, espectro da análise de EDS e análise semi-quantitativa (Tabela 8) do pó de WC-10%Co, constatou-se que assim como verificado na mistura de WC com ligante Fe-Ni-Nb, a homogeneização não foi eficiente. Conforme explicado anteriormente, a afinidade entre grãos de mesmo material, tendem a formar aglomerados durante a manipulação dos pós, principalmente considerando partículas com granulometria fina. Raihanuzzaman *et al.* (2016) explica que durante o processo de mistura dos pós, aglomerações das partículas de Co ocorrem por serem partículas macias em oposição às de WC. Em concordância com a análise da mistura de WC com ligante alternativo, neste caso, este resultado também não teve influência nas propriedades do compósito sinterizado, como será visto adiante. A Figura 31 exhibe o mapeamento por área e espectro da análise de EDS da mistura WC-10%Co.

Figura 31 – a) Mapeamento de composição e b) Espectro por EDS dos elementos presentes na mistura WC-10%Co.



Fonte: Autora.

Tabela 8 - Análise semi-quantitativa da mistura WC-10%Co, segundo o mapeamento eletrônico por EDS.

Elemento	m %peso	% atômico
W	72,9	18,38
C	19,6	75,72
Co	7,5	5,90
Total	100	100

Fonte: Autora.

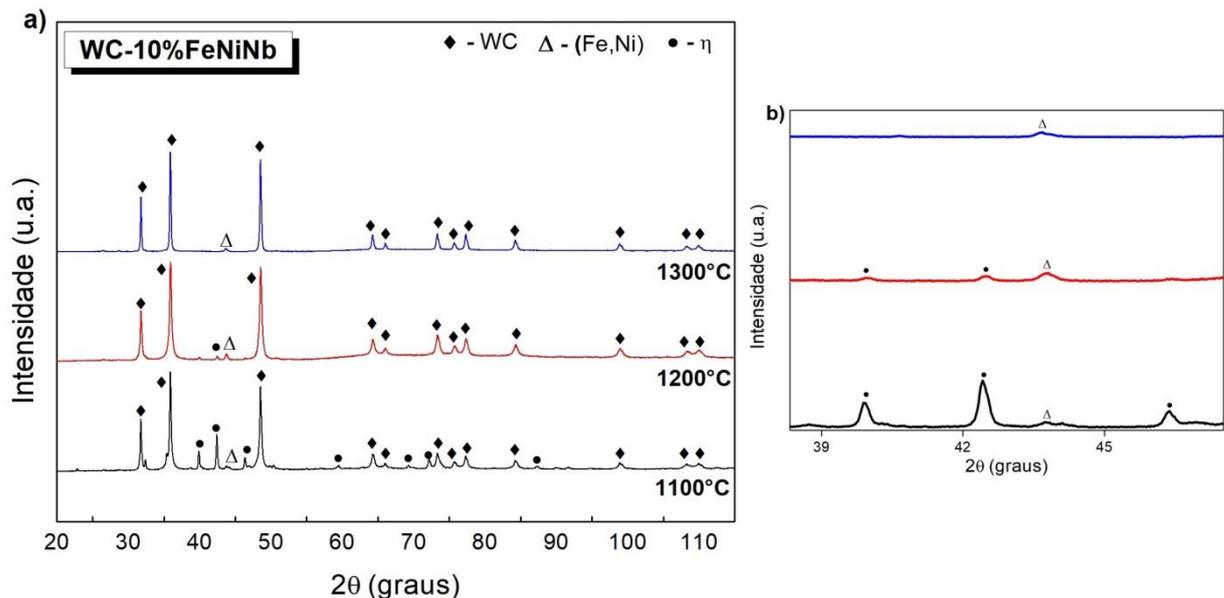
4.2 Caracterização e propriedades das pastilhas sinterizadas

Nesta seção estão apresentadas as caracterizações das pastilhas do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizadas em 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C. Para comparação, utilizou-se amostras de metal duro WC-10%Co sinterizadas em 1200 °C. Ambos os compósitos foram sinterizados utilizando os mesmos parâmetros de taxa de aquecimento e pressão constante.

4.2.1 Análise estrutural e fásica

A caracterização estrutural foi realizada através da análise qualitativa das fases por difração de raios X no intuito de verificar as fases formadas nos compósitos produzidos. A Figura 32 exibe os difratogramas de raios X das amostras de WC-Fe-Ni-Nb sinterizadas.

Figura 32 – a) Difratograma de raios X compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb, b) Ampliação com variação de ângulo 2θ entre 38 a 47 graus.



Fonte: Autora.

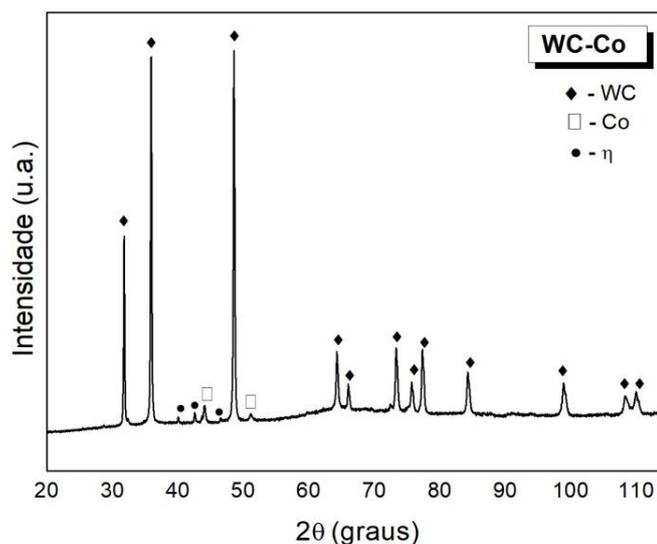
Observa-se no difratograma da amostra de WC-Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100 °C, que além da identificação dos picos de maiores intensidades da fase WC, foi

possível identificar pico da solução sólida (Fe,Ni) e também picos referentes a fase eta η ($\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$). Pode-se sugerir que o aparecimento da fase eta na amostra sinterizada em 1100 °C esteja associado ao método de sinterização SPS que durante o processo de sinterização por estado sólido com baixa temperatura de sinterização e curto patamar isotérmico, o carbono livre se difunde lentamente no material. Como resultado, ocorre escassez local de carbono que promove a formação de fase eta (WEI *et al.*, 2012, CHA *et al.*, 2003, ADORJAN *et al.*, 2006). Conforme a temperatura de sinterização aumenta, observa-se que o difratograma do compósito sinterizado a 1200 °C apresentou picos característicos de WC, fase ligante (Fe,Ni) e que ocorreu a formação de pequena quantidade de fase eta.

Já com relação ao compósito sinterizado em 1300 °C, diferentemente dos sinterizados em 1100 °C e 1200 °C, nota-se que não foram identificadas fases η , sendo observadas apenas fases referentes ao WC e ligante (Fe,Ni). Uma explicação seria de que o ligante Fe-Ni-Nb entrou parcialmente em fase líquida, percolando os grãos de WC, suprimindo a deflecção de carbono. Além do mais, o aumento da temperatura de sinterização pode ter ocasionado uma rápida difusão do carbono livre no material.

O difratograma, representado na Figura 33, é referente à amostra WC-10%Co sinterizada em 1200 °C.

Figura 33 - Difratograma do compósito WC-10%Co sinterizado em 1200 °C.



Fonte: Autora.

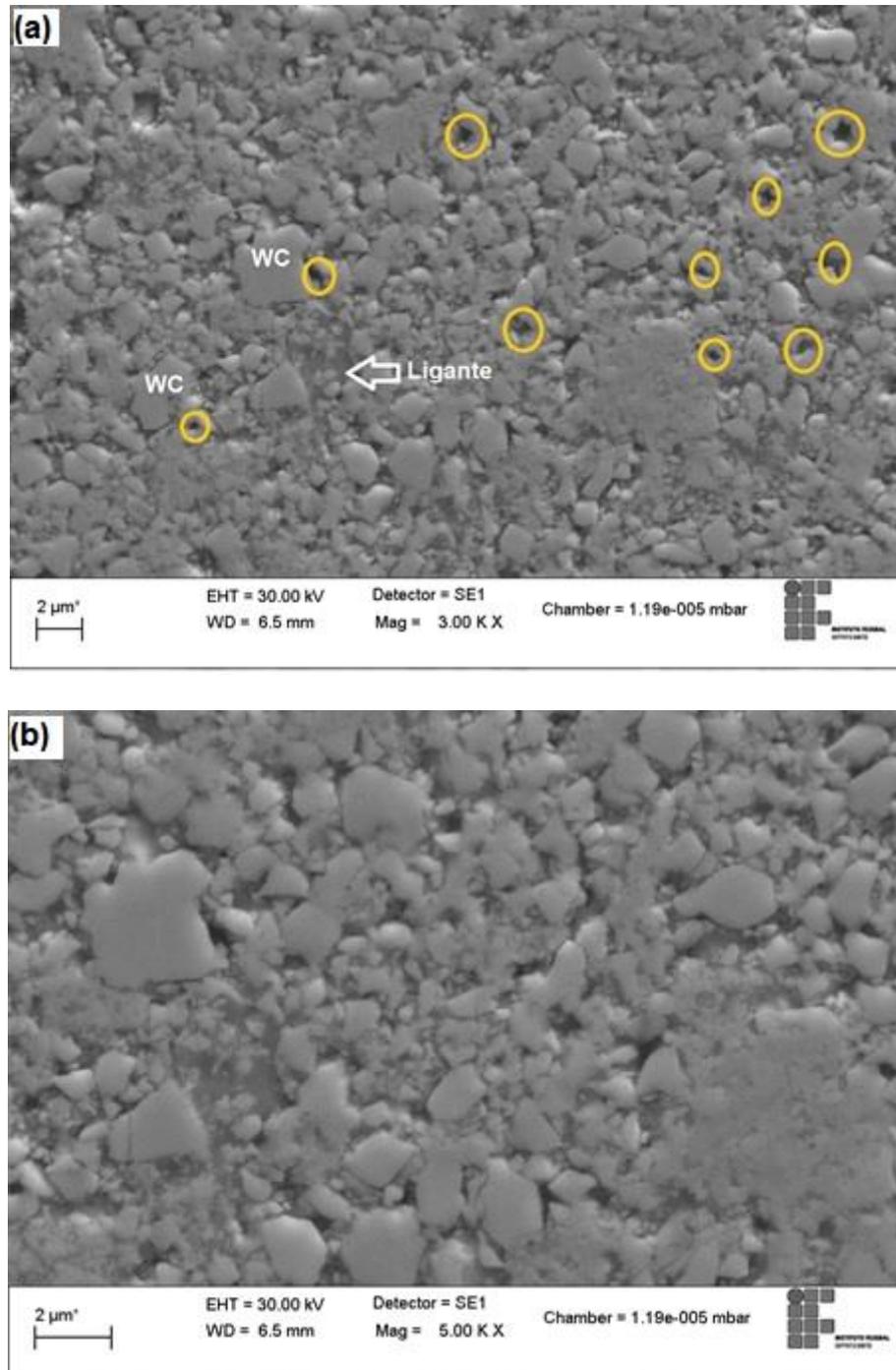
De acordo com o difratograma, fases de WC e ligante Co foram identificadas, além de picos de baixa intensidade que podem ser referentes à fase fragilizante intermediária η ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$). Shi e colaboradores (2005) explicam que durante o processo de sinterização SPS de compósitos WC-Co, o carbono reage rapidamente com o oxigênio (adsorvido nos pós) formando fases eta tais como W_2C , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Esse evento está relacionado ao menor tempo de sinterização na SPS, onde o carbono livre não pode se dissolver totalmente na fase líquida e eliminar as fases eta por difusão. É importante destacar que essa fase intermediária aparece de maneira pouco expressiva, ou seja, sua quantidade na microestrutura é muito pequena.

Por meio da análise de difração de raios X conclui-se que, para o compósito com ligante Fe-Ni-Nb, ocorreu a rápida difusão de carbono livre no material conforme a temperatura de sinterização aumenta: observou-se que na temperatura de sinterização mais baixa (1100 °C), a difusão do carbono no material em estado sólido aconteceu de maneira lenta. Com isso, algumas áreas ficaram com baixo teor de carbono, favorecendo a formação de fases eta.

4.2.2 Análise microestrutural e física

A Figura 34 exibe a microestrutura da amostra WC-10%FeNiNb sinterizada em 1100 °C, onde observa-se a presença de aglomerações de partículas de WC (região cinza mais clara) dispersas na matriz ligante (região mais escura). O compósito apresentou sinterização incompleta com microestrutura formada por grãos irregulares de WC contendo micro poros (círculos amarelos) entre partículas de WC onde o ligante não chegou em quantidade suficiente. A sinterização não efetiva pode ser atribuída à temperatura de sinterização utilizada, a qual é bem inferior ao ponto de fusão dos constituintes do ligante.

Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100 °C: a) Aumento de 3000x, b) Aumento de 5000x.

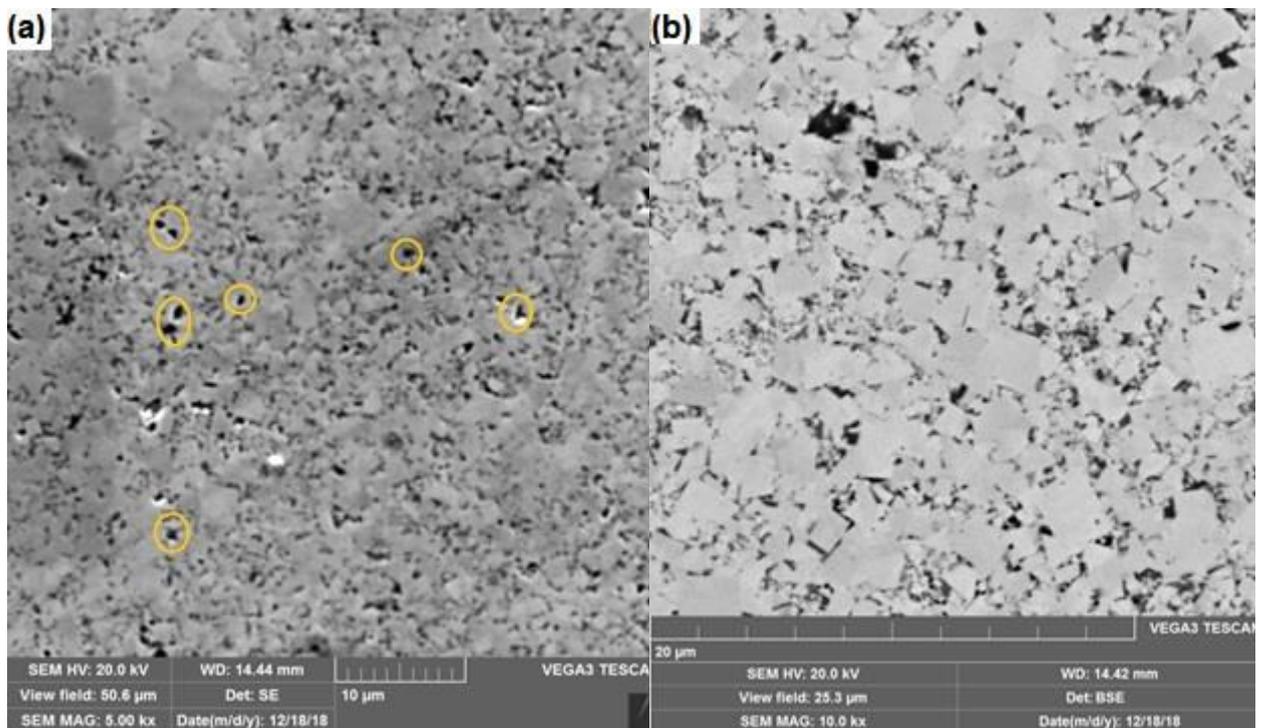


Fonte: Autora.

Conforme a temperatura de sinterização aumenta, o estágio de sinterização apresenta-se de maneira mais evoluída (Figura 35), evidenciando que os grãos de WC tornaram-se facetados e a distribuição do ligante ficou mais uniforme. Observa-se também que a estrutura ainda apresenta poros, no entanto, os grãos de WC e

ligante estão mais dissolvidos quando comparados à amostra sinterizada em 1100 °C. Isto prova que a homogeneidade de sinterização nessa faixa de temperatura foi mais efetiva pois as partículas tendem a se unir melhor, fechando então os espaços existentes na microestrutura.

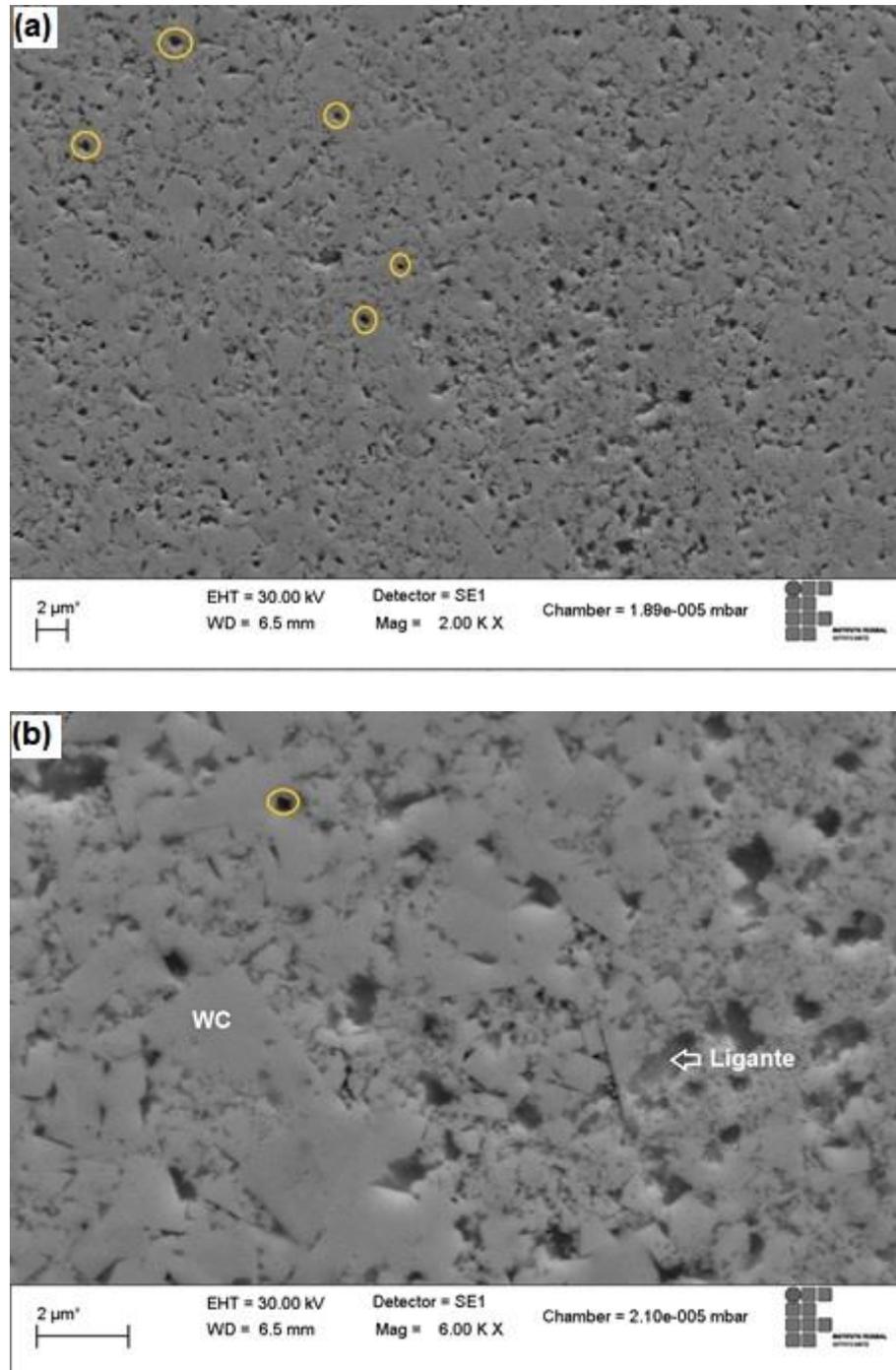
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C: a) Aumento de 5000x, b) Aumento de 10000x.



Fonte: Autora.

A microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C está representada na Figura 36, evidenciando poros pequenos e partículas de ligante dispersas entre os grãos de WC.

Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C: a) Aumento de 2000x, b) Aumento de 6000x.



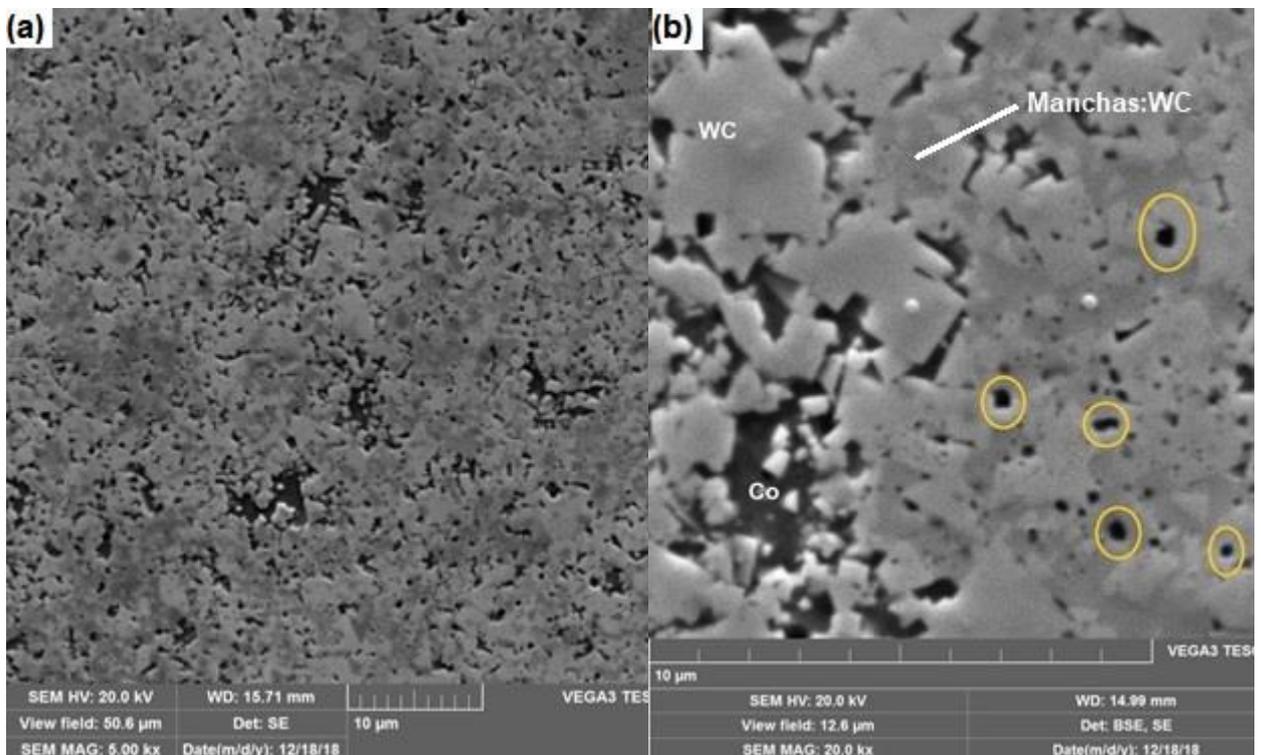
Fonte: Autora.

Comparando as micrografias de aumentos próximos dos compósitos sinterizados em 1200 °C e 1300 °C, nota-se um comportamento microestrutural semelhante. Com o aumento da temperatura, a sinterização por fase líquida

acontece gradualmente, proporcionando maior força motriz para efeitos de dissolução-precipitação e fluxo da fase líquida. Com isso, ocorre uma distribuição mais uniforme da fase ligante entre os grãos de WC com redução dos poros, acarretando numa microestrutura mais densificada (CHANG *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2017).

Analisando a micrografia (Figura 37) da amostra de WC-10%Co sinterizada em 1200 °C, observa-se que a estrutura apresenta poucos poros e que o ligante Co está bem distribuído entre as partículas de WC, o que ocasionou a formação de pequenos aglomerados WC-Co contribuindo assim para a densificação da estrutura. As “manchas” observadas são colorações típicas de fase Γ , no entanto, como será analisado mais adiante, o EDS pontual nessa região não indicou possível presença de fase fragilizante.

Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura do compósito WC-10%Co sinterizado em 1200°C: a) Aumento de 5000x, b) Aumento de 20000x.

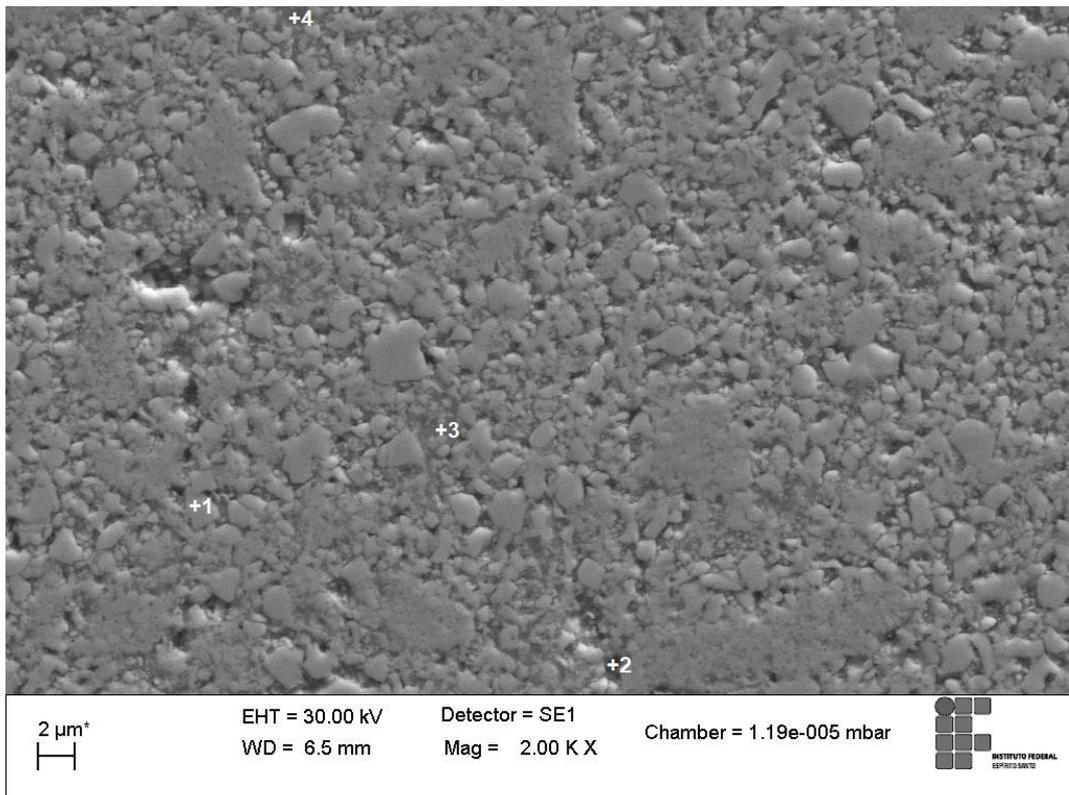


Fonte: Autora.

Ao comparar a atuação dos ligantes Co e Fe-Ni-Nb em WC no processo de sinterização via análise de microscopia eletrônica, pode-se inferir que o Co proporcionou uma microestrutura mais densificada em razão de sua boa molhabilidade entre as partículas de WC e também por ser um pouco mais denso do que o ligante Fe-Ni-Nb. Esses fatores contribuem para que durante a sinterização o Co se espalhe mais facilmente sobre os grãos de carbeto WC.

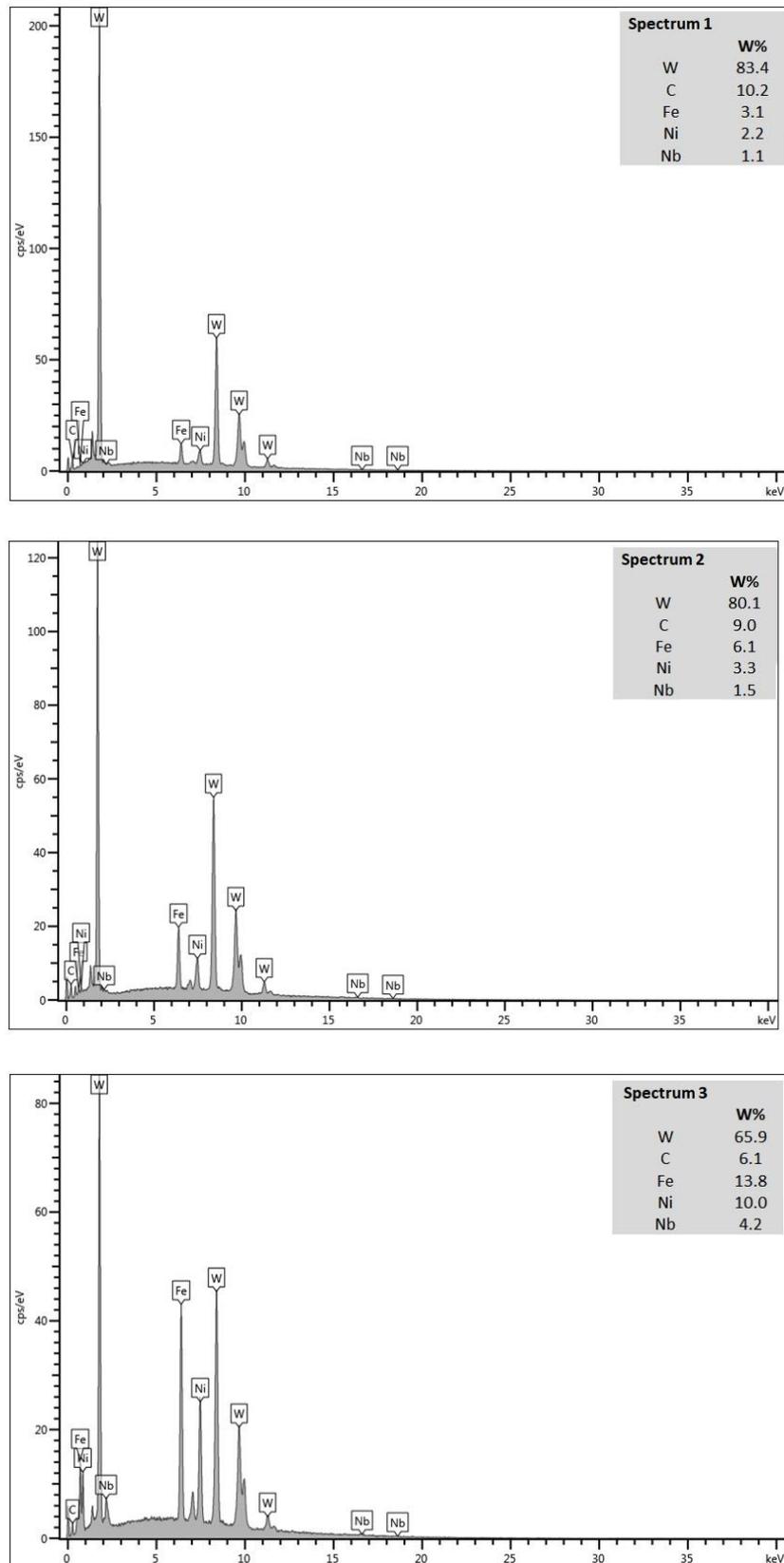
As Figuras 38 a 40 apresentam a microestrutura obtida por MEV com aumento de 2000 X, e os espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizado a 1100°C. Os pontos indicados na microestrutura são referentes aos espectros de emissão característicos de raios X de mesma numeração.

Figura 38 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100°C, com a identificação das regiões da microanálise pontual por EDS.



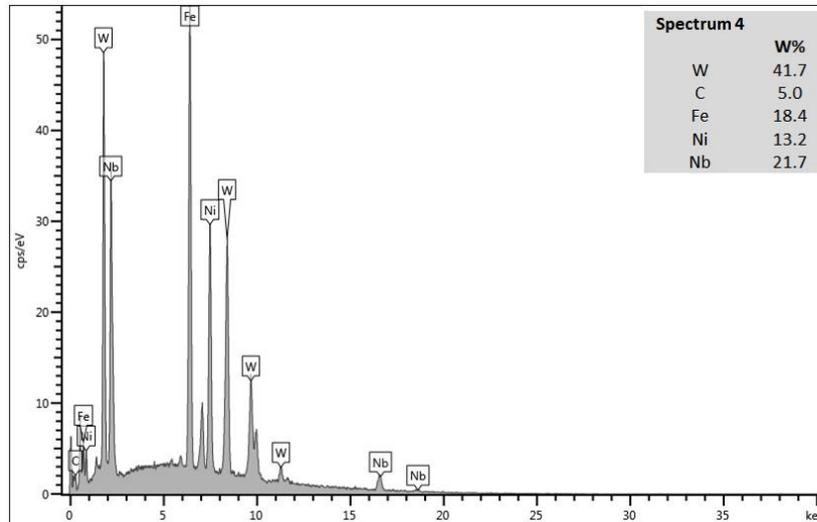
Fonte: Autora.

Figura 39 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100°C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente



Fonte: Autora.

Figura 40 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100°C, no ponto 4.



Fonte: Autora.

Analisando a microestrutura juntamente com os resultados da análise semiquantitativa pontual apresentados na Tabela 9, observa-se a presença de regiões com concentração de WC e regiões com a presença da fase ligante acompanhada de quantidades proporcionais de W.

Tabela 9 - Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada a 1100°C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 38.

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4	
	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)
W	83,4	32,3	80,1	31,9	65,9	27,2	41,7	15,9
C	10,2	60,3	9,0	54,8	6,1	37,8	5,0	29,1
Fe	3,1	3,9	6,1	8,0	13,8	18,7	18,4	23,0
Ni	2,2	2,7	3,3	4,1	10,0	12,9	13,2	15,7
Nb	1,1	0,8	1,5	1,2	4,2	3,4	21,7	16,3
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

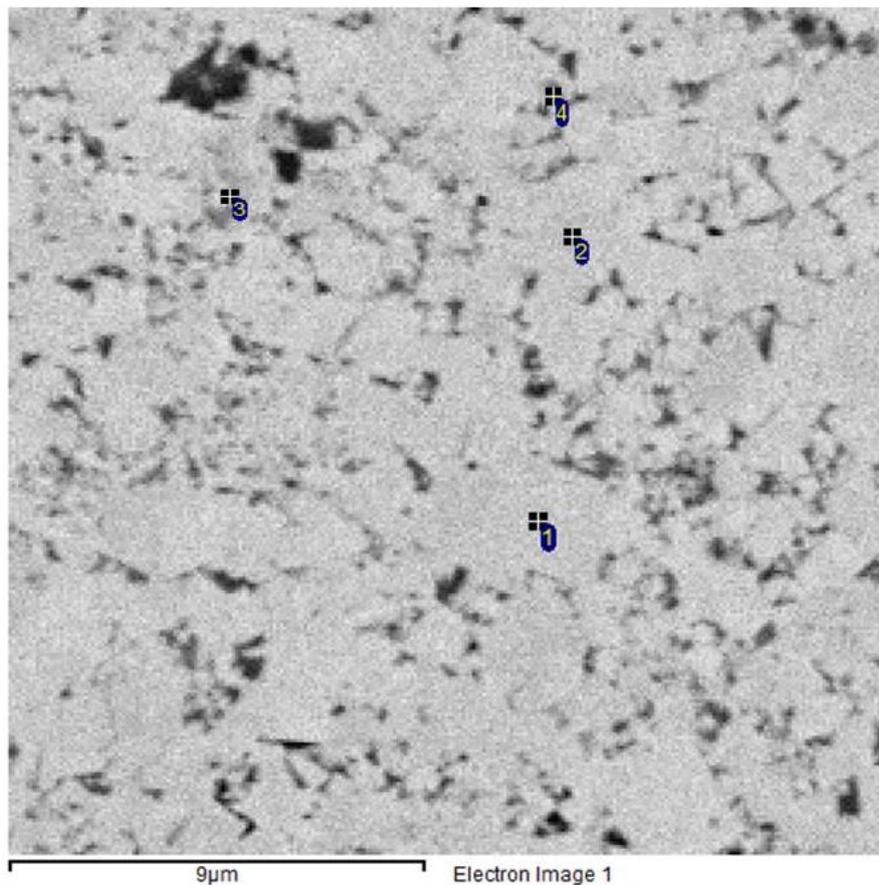
Fonte: Autora.

Conforme apresentado na Figura 40, o ponto 1 mostra uma região cinza clara com elevada concentração de W e C, indicando a presença de grãos de WC com

pouca quantidade dos elementos do ligante. O ponto 2 apresenta concentrações de W e C elevadas assim como dos elementos do ligante. Já os pontos 3 e 4 localizados nas regiões cinza escuro, evidenciam quantidade mais expressivas do elementos formadores do ligante Fe-Ni-Nb com quantidades maiores de Fe e Ni.

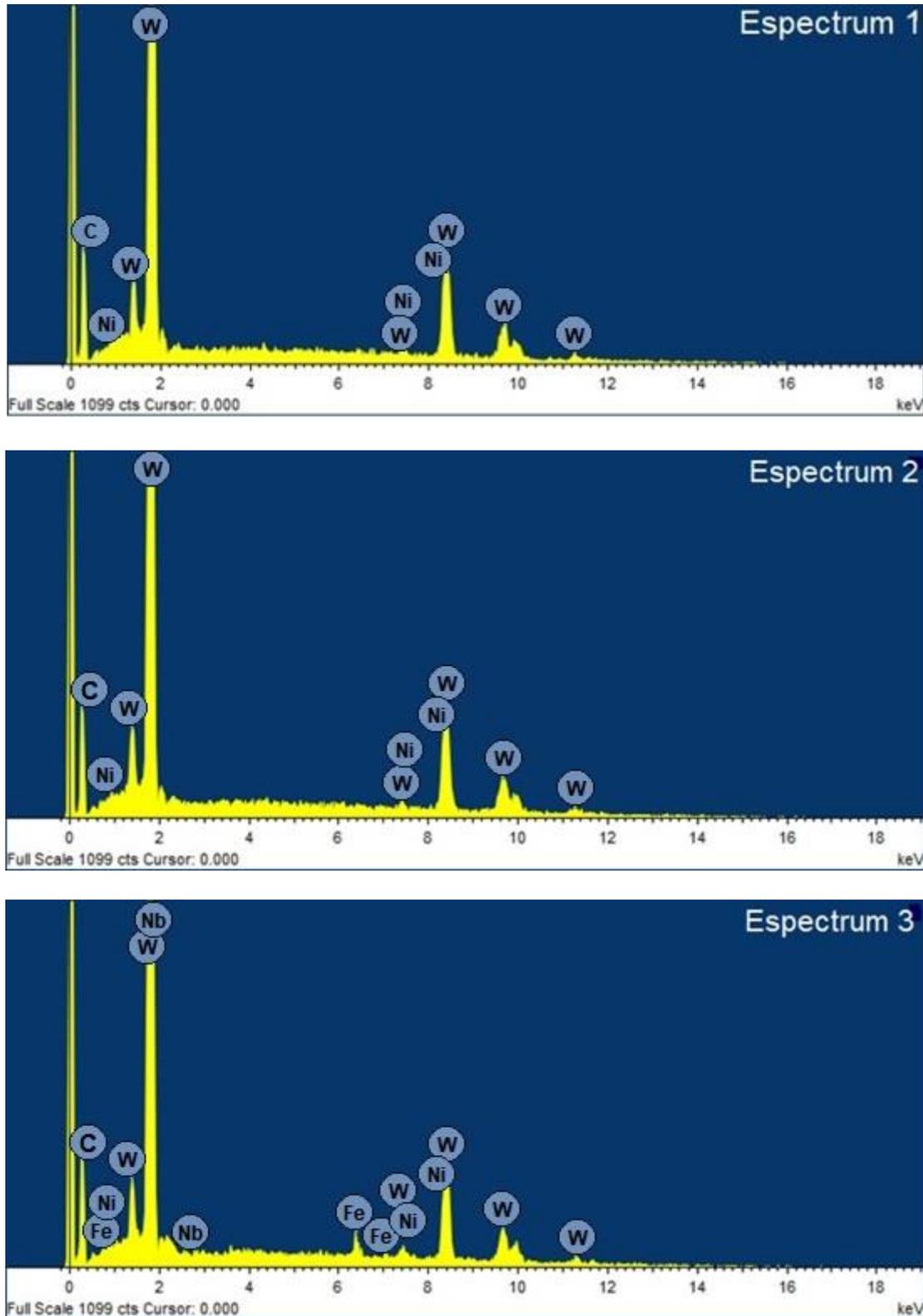
As Figuras 41 a 43 apresentam a microestrutura da região analisada por EDS pontual obtida por MEV com aumento de 10000x, bem como os espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizado em 1200 °C. Os pontos indicados são pertencentes aos espectros de emissão característicos de raios X de mesma numeração.

Figura 41 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C com identificação das regiões da microanálise pontual.



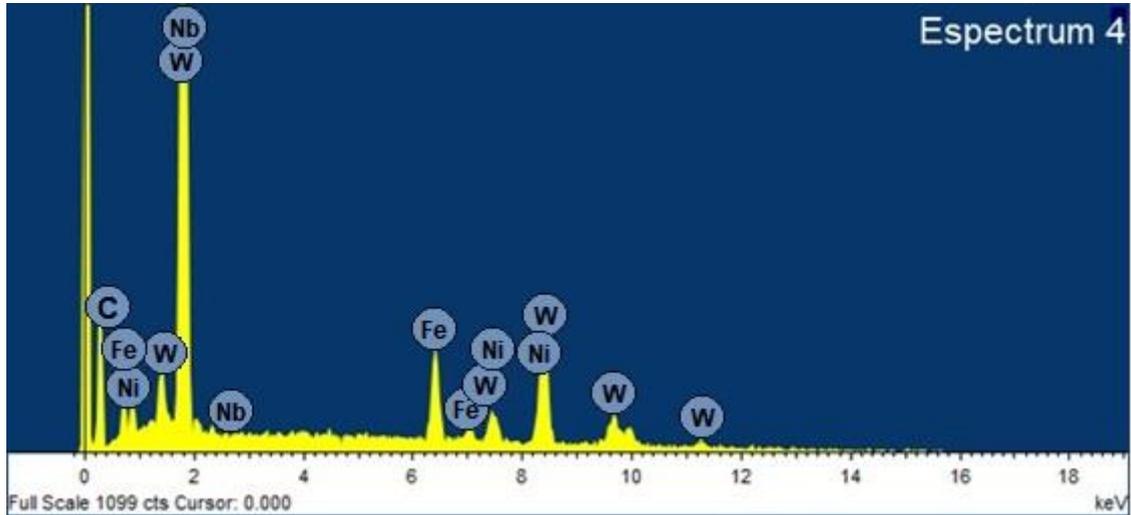
Fonte: Autora.

Figura 42 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente.



Fonte: Autora.

Figura 43 - Espectro de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200 °C, no ponto 4.



Fonte: Autora.

Através dos resultados da análise semiquantitativa pontual apresentados na Tabela 10 juntamente com a análise da microestrutura (Figura 41), foi observada a presença de regiões com concentração de W e C, e regiões com a presença da fase ligante.

Tabela 10- Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1200°C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 41.

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4	
	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)
W	76,7	18,0	78,2	19,0	72,4	16,6	65,1	15,2
C	22,8	81,6	21,7	81,0	22,8	80,4	21,0	74,4
Fe	-	-	-	-	2,1	1,6	9,4	7,2
Ni	0,5	0,4	0,1	0,04	0,9	0,6	4,1	3,0
Nb	-	-	-	-	1,8	0,8	0,4	0,2
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

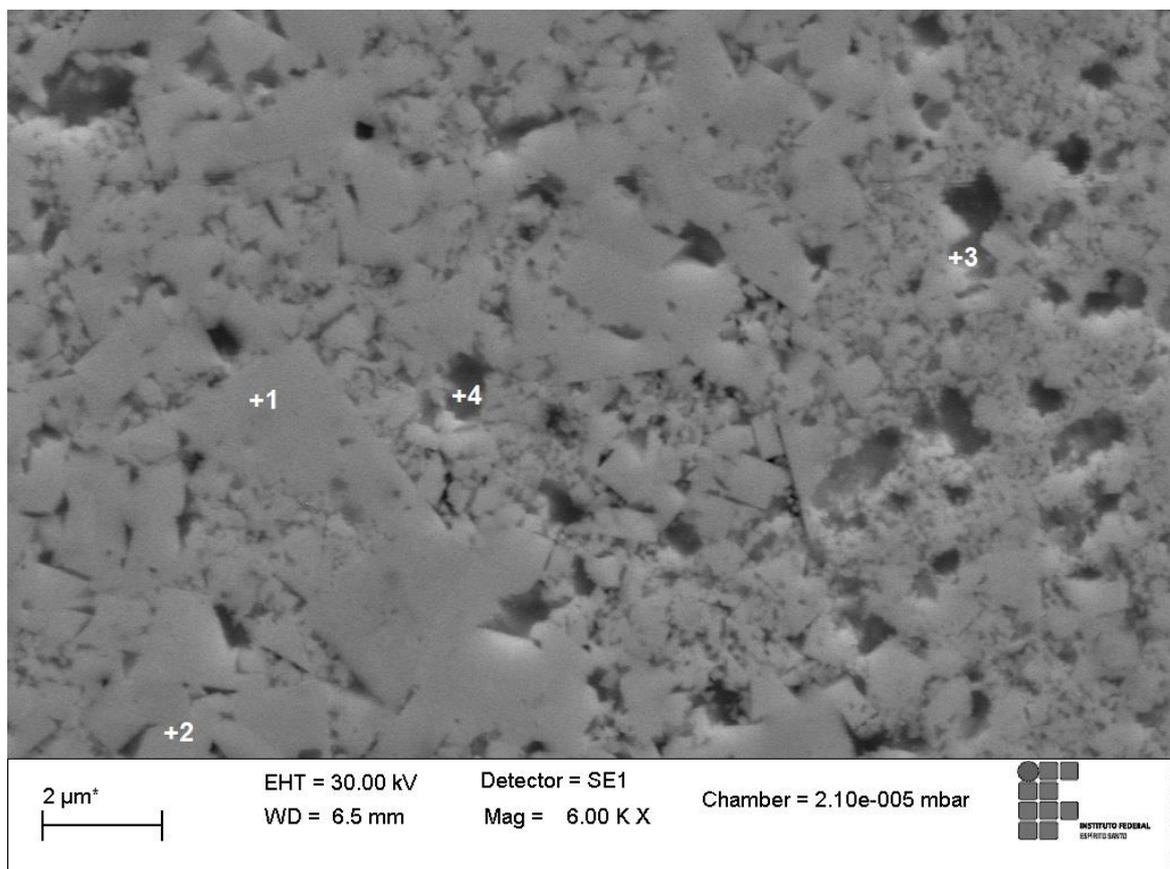
Fonte: Autora.

Os pontos 1 e 2 mostram regiões com concentrações elevadas de W e C, indicando a presença da fase WC. Já o ponto 3 exibe concentrações de W e C além

de pouca quantidade de fase ligante. O ponto 4, representado pela região cinza escuro, evidencia a presença do W e C assim como a fase ligante com concentrações consideráveis de Fe e Ni.

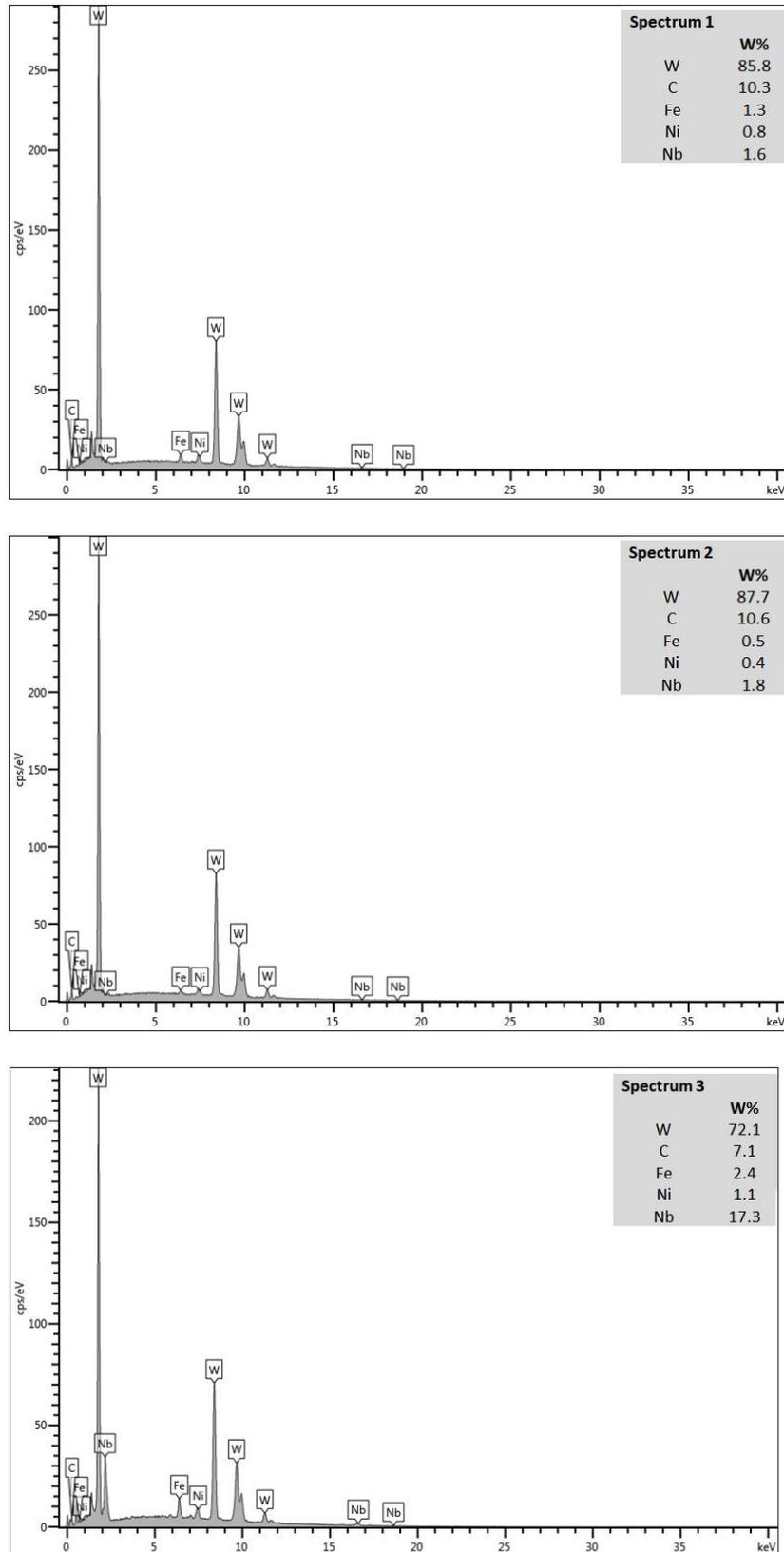
Com relação à amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada a 1300 °C, as Figuras 44 a 46 apresentam a microestrutura via EDS pontual com o aumento de 6000 X, e os espectros de raios X da região analisada. Os pontos indicados na microestrutura são referentes aos espectros de emissão característicos de raios X de mesma numeração.

Figura 44 - Microestrutura da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C com identificação das regiões da microanálise pontual.



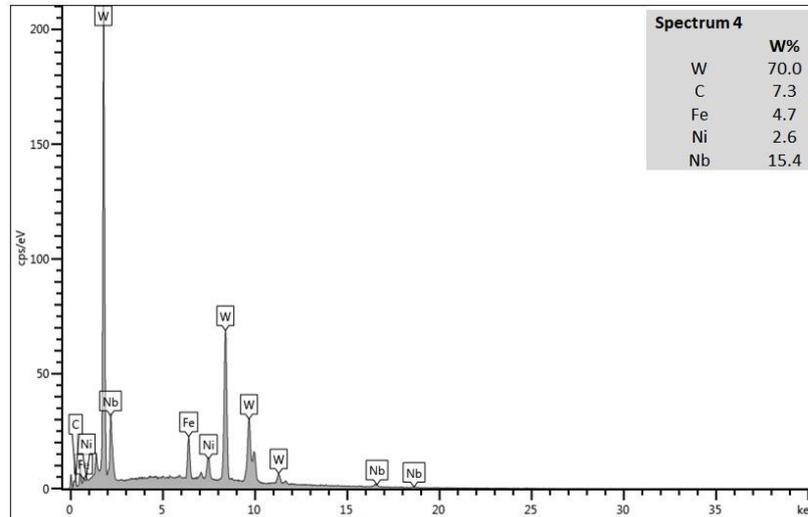
Fonte: Autora.

Figura 45 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C, nos pontos 1, 2 e 3 respectivamente.



Fonte: Autora.

Figura 46 - Espectro de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada a 1300 °C, no ponto 4.



Fonte: Autora.

Os resultados da análise semiquantitativa estão exibidos na Tabela 11. Através da microanálise nota-se a presença de regiões com concentração de W e regiões dispersas de fase ligante.

Tabela 11- Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C, para os pontos 1 a 4 indicados na Figura 46.

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4	
	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)
W	85,8	33,4	87,7	34,5	72,1	31,9	70,0	29,6
C	10,5	62,7	10,6	63,8	7,1	48,0	7,3	47,4
Fe	1,3	1,7	0,5	0,6	2,4	3,5	4,7	6,6
Ni	0,8	1,0	0,4	0,5	1,1	1,5	2,6	3,5
Nb	1,6	1,2	0,8	0,6	17,3	15,1	15,4	12,9
Total	100							

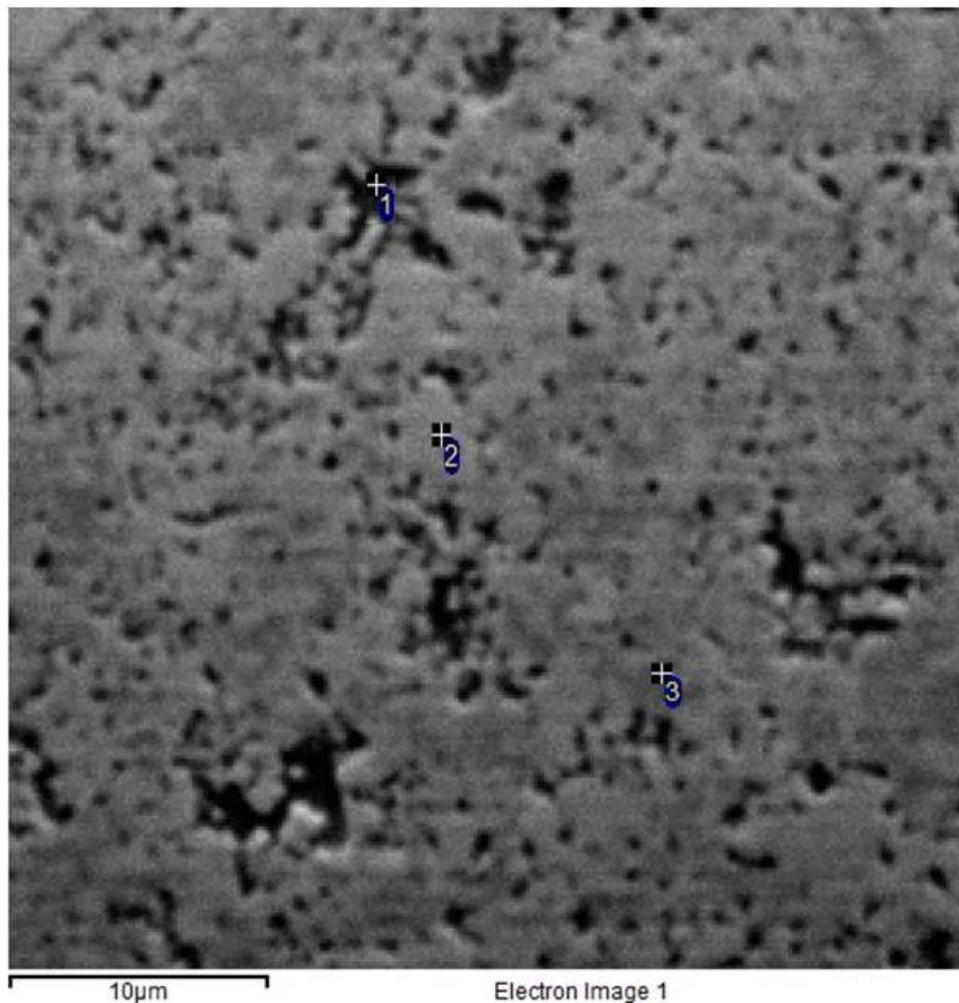
Fonte: Autora.

Os pontos 1 e 2 mostram as regiões cinza claro com concentrações ricas em W e C, as quais se referem a fase WC. Os pontos 3 e 4 representados pelas regiões de coloração cinza escuro indicam quantidades elevadas de W e C e também do

elemento Nb, enquanto que Fe e Ni apareceram em menor quantidade. A alta quantidade de Nb ocorre em função da segregação pois na temperatura de sinterização de 1300 °C há uma quantidade apreciável de fase líquida, onde o Nb que acompanha o ligante em estado fluido vai migrar e segregar. Com isso, algumas regiões vão ficar mais ricas em Nb do que outras.

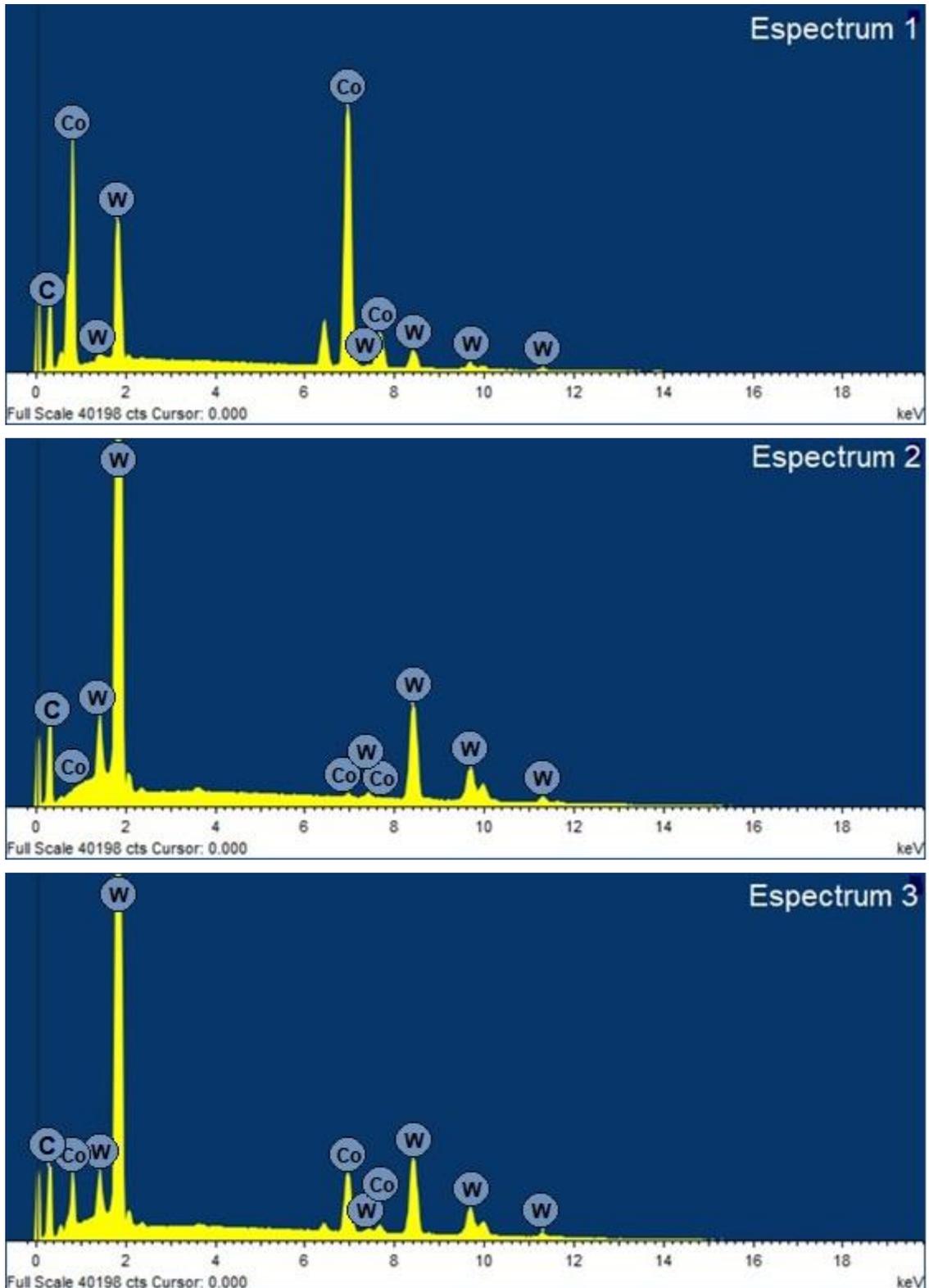
As Figura 47 e 48 exibe a microestrutura da região analisada por EDS pontual obtida por MEV com aumento de 10000x, e os espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do compósito WC-10%Co sinterizado a 1200°C. Os pontos indicados na microestrutura são relacionados aos espectros de emissão característicos de raios X de mesma numeração.

Figura 47 - Microestrutura da amostra WC-10%Co sinterizada em 1200 °C.



Fonte: Autora.

Figura 48 - Espectros de emissão característica de raios X da amostra WC-10%Co sinterizada à 1200 °C, nos pontos 1,2 e 3 respectivamente.



Fonte: Autora.

Os resultados da análise semiquantitativa pontual mostrados na Tabela 12 evidenciam a presença de regiões com concentração de W, e regiões com a presença de Co.

Tabela 12 - Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-10%Co sinterizada à 1200°C, para os pontos 1 a 3 indicados na Figura 50.

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3	
	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)	(%p)	(%at)
W	19,8	3,7	81,1	22,4	71,1	18,8
C	21,1	61,3	18,3	77,1	17,9	72,2
Co	59,1	35,0	0,6	0,5	11,0	9,0
Total	100	100	100	100	100	100

Fonte: Autora.

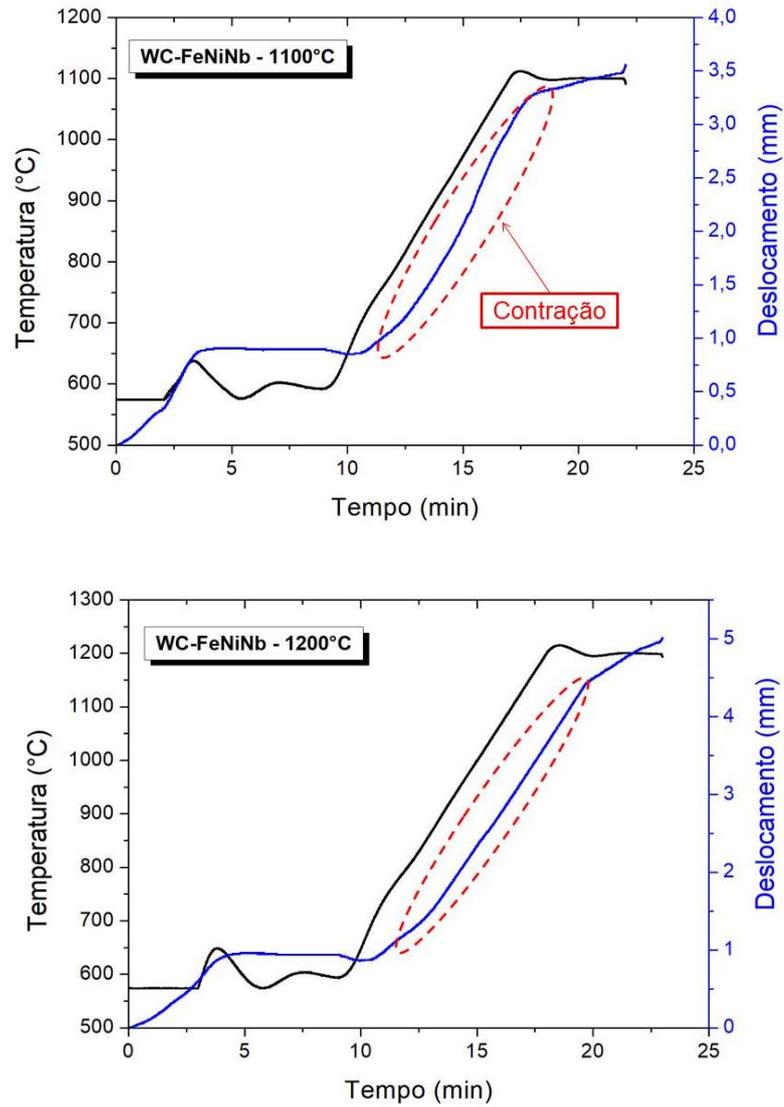
Considerando-se os resultados da Tabela 12 em conjunto com a análise da microestrutura, o ponto 1 mostra uma região mais escura com concentração elevada de C e da fase ligante Co. Já o ponto 2 mostra uma região cinza claro, onde as quantidades elevadas de W e C indicam que esse ponto é referente a fase WC. O ponto 3 apresenta uma região com uma cor cinza intermediária evidenciada pela maior quantidade de C, W e Co. Geralmente, essa coloração na microestrutura do metal duro é referente à alguma fase fragilizante. No entanto, nota-se que em nenhum dos três pontos analisados, as quantidades atômicas de Co e W foram próximas, não indicando portanto nenhuma estequiometria referente às fases $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$.

4.2.3 Análise das curvas de deslocamento dos pistões da SPS

As curvas de deslocamento dos pistões SPS fornecidas pelo equipamento fornecem informações sobre como o processo de sinterização contribuiu com a densificação em cada intervalo de temperatura. O aquecimento tem início na temperatura ambiente porém a curva de temperatura é traçada a partir de 575 °C,

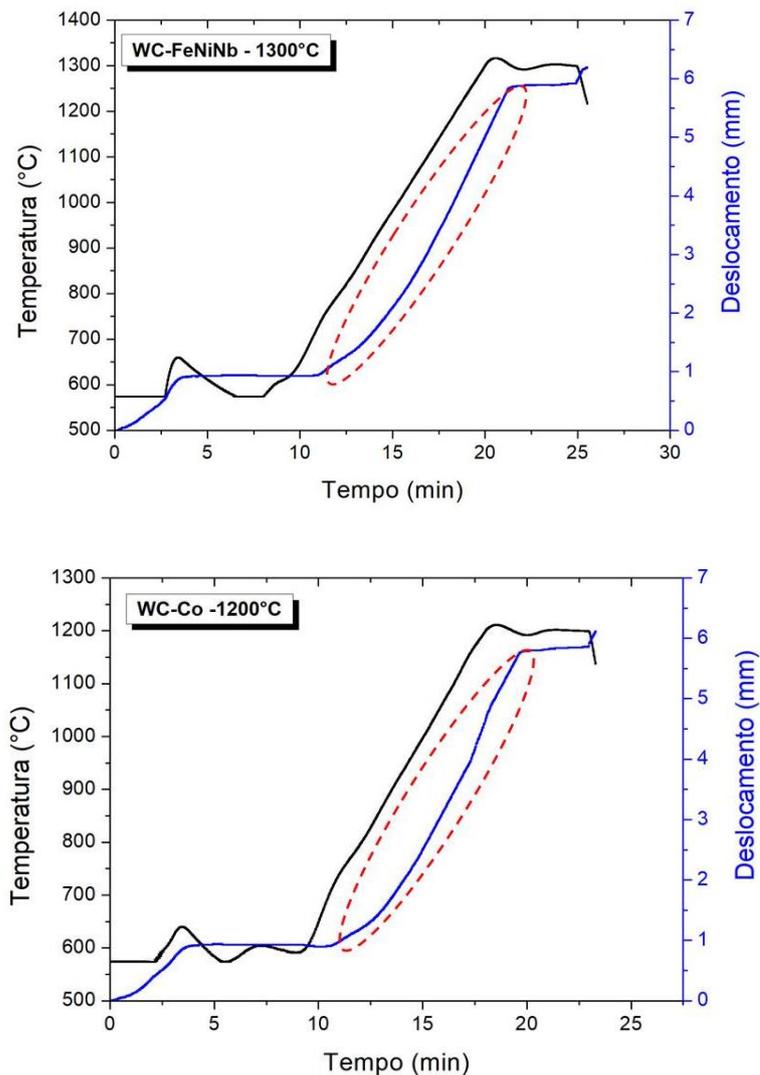
que é a temperatura mínima de medição do pirômetro. As Figuras 49 e 50 exibem as curvas de temperatura e contração linear dos compósitos sinterizados.

Figura 49 - Curvas de temperatura e contração linear dos compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb, sinterizados em 1100 °C e 1200 °C, respectivamente.



Fonte: Autora.

Figura 50 - Curvas de temperatura e contração linear dos compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb e WC-10%Co, sinterizados em 1300 °C e 1200 °C, respectivamente.



Fonte: Autora.

Na Figura 49, referente à amostra sinterizada em 1100 °C, observa-se o início de contração por volta de 11 minutos e que o aquecimento até a isoterma durou cerca de 17 minutos. Ao atingir a temperatura aproximada de 710 °C a amostra começa a se contrair de forma mais significativa, onde durante esse estágio atinge uma contração de aproximadamente 3,2 mm. Nota-se ainda uma pequena contração durante a isoterma, conforme mostra a inclinação da curva.

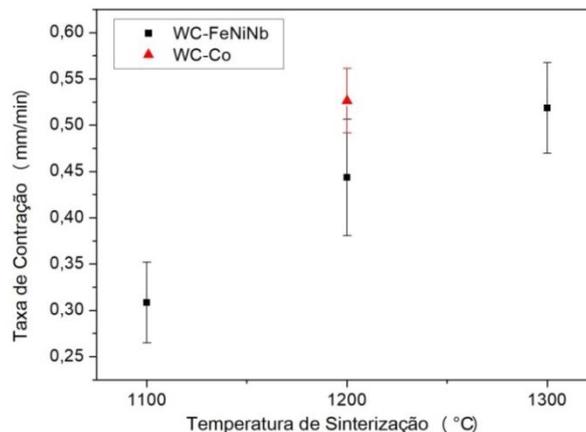
Quanto à amostra sinterizada a 1200 °C (Figura 49), o gráfico mostra que o aquecimento até a isoterma perdurou por volta de 18 minutos e que a contração teve início na temperatura aproximada de 713 °C. Através da inclinação da curva de deslocamento, pode-se verificar que houve contração considerável de cerca de 4,4 mm, enquanto ocorre a rampa de aquecimento. Após isoterma observou-se que a amostra contraiu mais um pouco.

A Figura 50 exibe o gráfico do compósito sinterizado em 1300 °C, onde pode-se notar que o aquecimento até a isoterma durou cerca de 20 minutos e a contração da amostra teve início em cerca de 715 °C. A partir dessa temperatura, é possível notar pela inclinação da curva de deslocamento que ocorreu uma contração de cerca de 6 mm, superior às das outras amostras.

Em relação ao compósito WC-10%Co sinterizado em 1200 °C (Figura 50), verificou-se que assim como em todas as amostras anteriores a contração se inicia por volta de 11 minutos. Neste caso, a temperatura em que o metal duro WC-10%Co começa a se contrair é em torno de 700 °C. O tempo de aquecimento até a isoterma foi de aproximadamente 18 minutos e conforme mostra a inclinação da curva houve uma contração significativa de cerca de 6 mm.

A Figura 51 exibe um comparativo da taxa de contração média dos sinterizados em cada temperatura.

Figura 51 - Comparativo da taxa de contração média em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

A partir do comportamento do gráfico, percebe-se que a temperatura de sinterização e a taxa de contração são diretamente proporcionais. As amostras sinterizadas a 1100 °C obtiveram taxa de contração média inferior (cerca de $0,30 \pm 0,04$ mm/min) se comparadas às sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C.

Os compósitos com ligante Fe-Ni-Nb sinterizados em 1300 °C apresentaram valores de contração maiores ($0,52 \pm 0,05$ mm/min) do que os sinterizados a 1200 °C (cerca de $0,44 \pm 0,06$ mm/min) e próximos do WC-10%Co que atingiu a taxa de contração de cerca de $0,53 \pm 0,03$ mm/min.

Pela análise das curvas de deslocamento dos pistões SPS, conclui-se que, a taxa de contração depende de como a temperatura do processo varia, e que a taxa é maior durante a rampa de aquecimento. Verifica-se que quando a isoterma é atingida, a curva de deslocamento muda de inclinação, diminuindo a taxa de contração. A contração é atribuída aos mecanismos de densificação conforme mencionado na seção 2.3 e tem relação direta com as propriedades do material, como será relatado adiante.

4.2.4 Porosidade

A análise microscópica confocal a laser possibilitou o estudo da porosidade dos compósitos sinterizados em diferentes temperaturas. Para tal utilizou-se o *software* de processamento de imagens, *ImageJ*, que permitiu análise qualitativa e quantitativa da fração da porosidade. A Tabela 13 exhibe o quantitativo de fração porosa das amostras sinterizadas em função da temperatura.

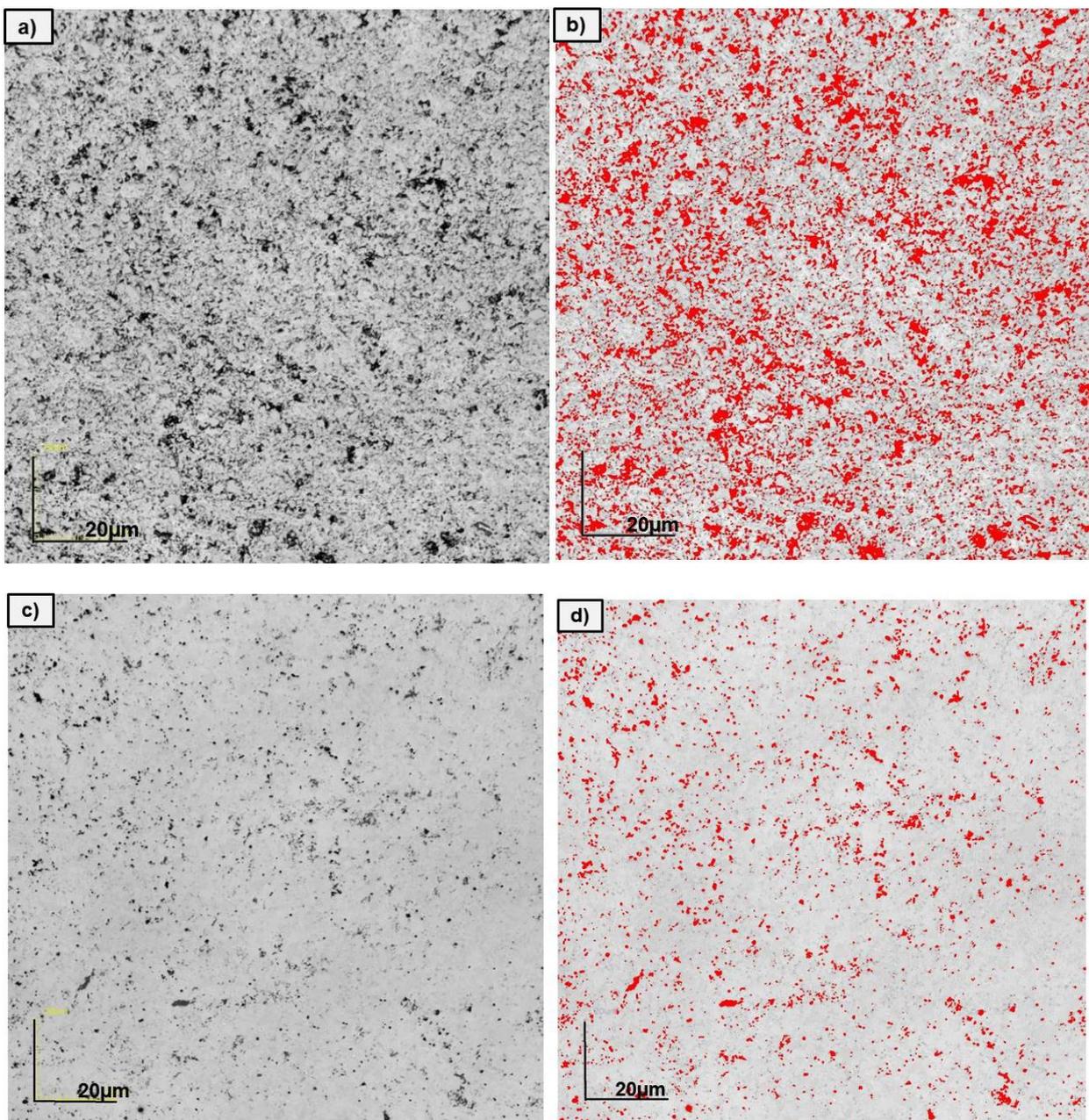
Tabela 13 - Fração média de área porosa dos compósitos sinterizados.

Compósito	Temperatura de Sinterização (°C)	Fração de área porosa (%)
WC-10% Fe-Ni-Nb	1100	$16,81 \pm 0,94$
	1200	$3,87 \pm 0,30$
	1300	$2,15 \pm 0,38$
WC-10%Co	1200	$1,53 \pm 0,19$

Fonte: Autora.

As micrografias dos compósitos estão exibidas nas Figuras 52 e 53, onde a cor vermelha representa os poros existentes na superfície das amostras polidas.

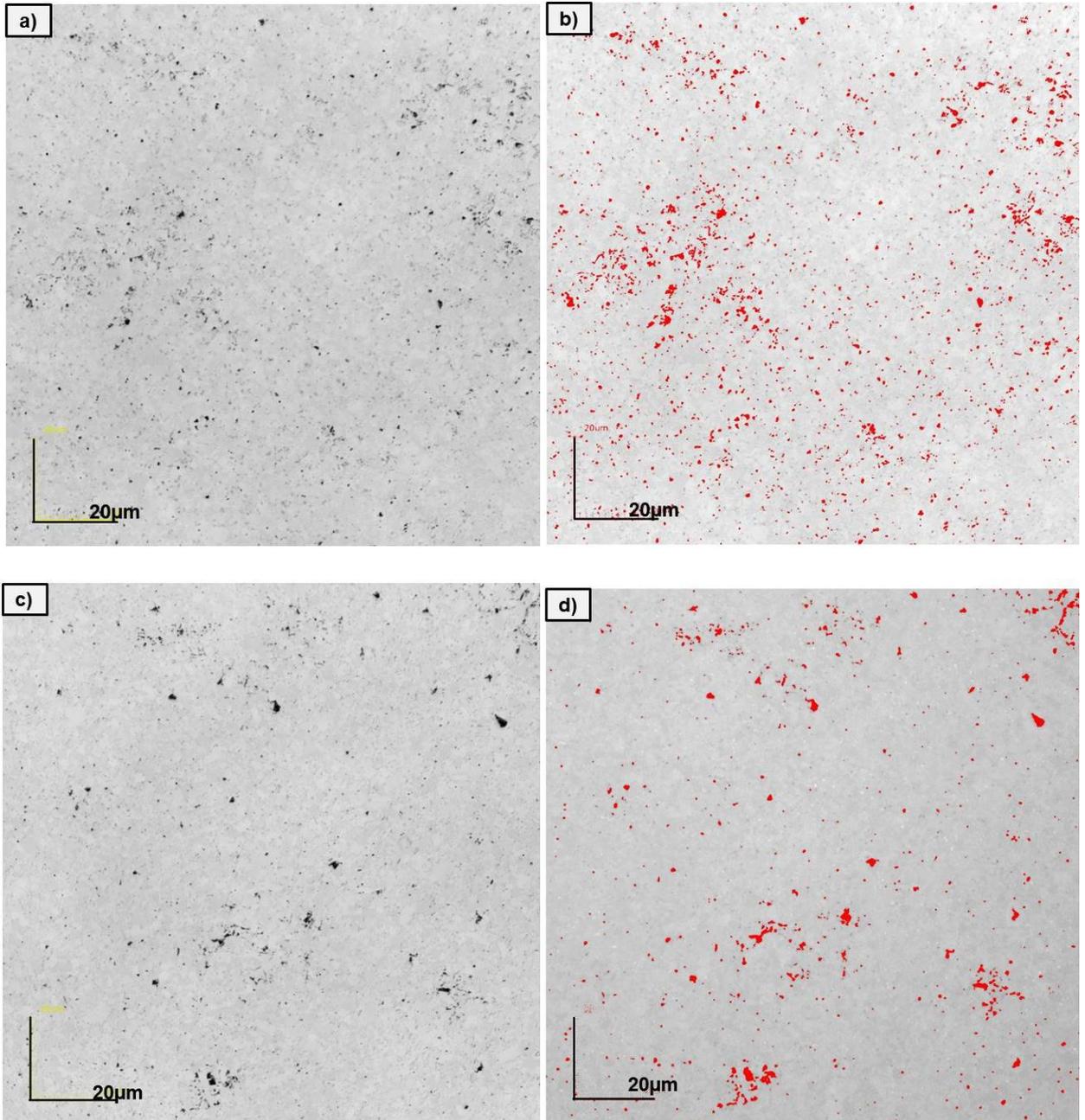
Figura 52 - Micrografias do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb com aumento de 2036x: sinterizados em 1100 °C (a,b); sinterizadas em 1200 °C (c,d).



Fonte: Autora.

Figura 53 - Micrografias do compósito com aumento de 2036x:

(a;b) WC-10%Fe-Ni-Nb: sinterizados em 1300 °C e (c;d) WC-10%Co em 1200 °C.



Fonte: Autora.

De acordo com a micrografia exibida na Figura 52 (a;b) e os valores da Tabela 9, observa-se que a amostra de WC-Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100 °C apresenta grande quantidade de poros na estrutura. Isto confirma que esta temperatura não foi suficiente para que ocorresse sinterização de forma efetiva.

Em relação às amostras de WC-Fe-Ni-Nb sinterizadas a 1200 °C (Figura 52 c;d), diferentemente das sinterizadas em 1100 °C, nota-se que a estrutura apresenta menor quantidade de poros, ou seja, a homogeneidade de sinterização nessa faixa de temperatura foi melhor, pois as partículas de WC se arranjam fechando os espaços vazios entre as mesmas.

Quanto aos compósitos de WC-Fe-Ni-Nb sinterizados a 1300 °C (Figura 53 a;b), é possível observar uma semelhança nas estruturas em relação às amostras sinterizadas na temperatura de 1200 °C. Os poros ainda se fazem presentes, porém em menor quantidade. Essa faixa de temperatura possibilitou uma melhor acomodação de partículas com maior formação de fase líquida e consequente fechamento dos espaços vazios.

A partir da micrografia do compósito de WC-Co, representada na Figura 53 (c;d), observa-se que a quantidade de poros existentes é pequena e menor do que a observada na micrografia do compósito WC-Fe-Ni-Nb, sinterizado a 1300 °C. Isso indica que o ligante cobalto, devido sua boa molhabilidade, proporciona obter uma estrutura com menor quantidade de poros.

Dessa forma, pode-se concluir por meio das análises das micrografias que a temperatura de sinterização e a porosidade das amostras são inversamente proporcionais. Portanto, pode-se inferir que o aumento da temperatura e consequente diminuição da porosidade incrementa a homogeneidade de sinterização. As temperaturas de sinterização de 1200 °C e 1300 °C, permitiram uma melhor acomodação das partículas de WC devido a maior formação de fase líquida ocasionando um melhor fechamento dos espaços vazios e consequentemente maiores valores de densidade como será descrito posteriormente na seção 4.2.5.

De forma geral, há um erro considerável nas medidas de porosidade feitas via *ImageJ*, gerada pela presença de fases que podem ser fases eta, as quais apresentam coloração escura. O *software* computou tais fases como poros devido ao contraste escuro que é o parâmetro de identificação de poros das demais áreas da imagem.

4.2.5 Análise da densidade

A Tabela 14 revela os valores médios de densidade das amostras sinterizadas, obtidos pelos métodos geométrico e de Arquimedes.

Tabela 14 - Densidade de Arquimedes e geométrica das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.

Compósito	Temperatura de Sinterização (°C)	Arquimedes		Geométrica	
		ρ_a (aparente) (g/cm ³)	ρ_r (relativa) (%)	ρ_a (aparente) (g/cm ³)	ρ_r (relativa) (%)
WC-10% Fe-Ni-Nb	1100	11,16 ± 0,25	77,65 ± 1,76	10,44 ± 0,52	72,64 ± 3,64
	1200	13,37 ± 0,22	93,03 ± 1,51	12,84 ± 0,43	89,20 ± 2,92
	1300	14,10 ± 0,31	98,05 ± 2,26	13,63 ± 0,36	94,83 ± 2,55
WC-10%Co	1200	14,25 ± 0,21	97,98 ± 1,49	13,85 ± 0,43	95,39 ± 2,94

Fonte: Autora.

Verifica-se primeiramente que a soma da fração porosa analisada na seção anterior (seção 4.2.4, Tabela 13) com os resultados de densidades relativas aqui apresentados, deveria dar 100%. O erro é devido ao *ImageJ* provavelmente ter identificado fases Π , e ao fato de só medir poros de uma área superficial e não ser representativa de toda a amostra, conforme acontece nos métodos de densidade.

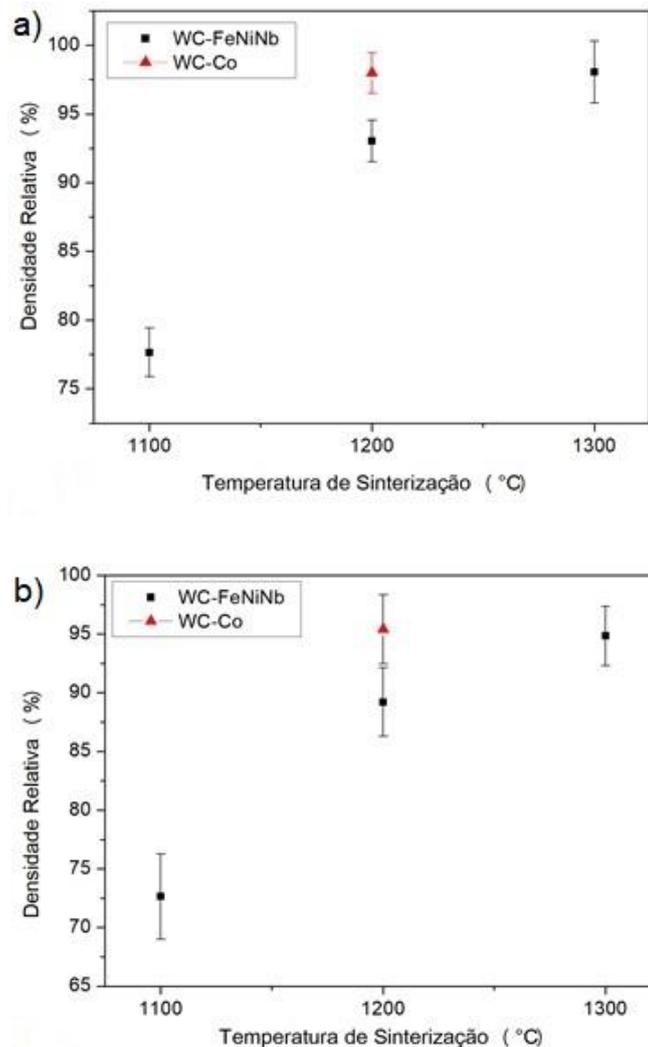
Analisando os valores apresentados na Tabela 14, em relação às amostras do compósito WC-Fe-Ni-Nb em ambos os métodos constatou-se um aumento da densificação em função do aumento da temperatura de sinterização. As amostras de WC-Fe-Ni-Nb sinterizadas em 1100 °C apresentaram baixa densificação, ou seja, elevada porosidade. Uma possível explicação seria o fato de que a temperatura de 1100 °C não foi suficiente para que ocorresse uma boa solubilização entre os grãos de WC e o ligante Fe-Ni-Nb, isso porque o ponto de fusão do ligante é bem superior à temperatura de sinterização utilizada, o que leva a pouca formação de fase líquida para o preenchimento dos poros durante a etapa de sinterização.

Conforme a temperatura de sinterização aumenta os valores de densificação também aumentam de forma significativa. Nota-se que ao comparar as amostras

sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C, o valor da densidade de arquimedes variou de $93,03 \pm 1,51$ para $98,05 \pm 2,26\%$, enquanto que para a densidade geométrica foi de $89,20 \pm 2,92$ para $94,83 \pm 2,55\%$. De acordo com a seção 2.3 e em concordância com GAO *et al.* 2017, a fase ligante líquida aparece gradativamente com a elevação da temperatura de sinterização, contribuindo para que haja o rearranjo e a dissolução-reprecipitação das partículas de WC, levando então a uma diminuição da porosidade bem como aumento da taxa de contração.

Tais resultados descritos anteriormente também podem ser analisados na Figuras 54, as quais mostram os gráficos de densificação dos sinterizados obtidos pelo dois métodos em função da variação da temperatura de sinterização.

Figura 54 - Densificação das amostras sinterizadas a) Arquimedes; b) Geométrica.



Fonte: Autora.

Conforme analisado, os gráficos de densificação de ambos os métodos apresentaram comportamentos semelhantes. Observa-se que a densificação por Arquimedes resultou em valores mais altos, uma vez que tal método é o ideal para para medição de densidade de sólidos porosos e irregulares. Comparando os valores de desvios, constata-se que os desvios das densidades relativas geométricas são muito maiores devido às irregularidades com relação a geometria das pastilhas que não retratam com boa precisão a densificação do sinterizado.

De forma geral, as amostras sinterizadas a 1200 °C e 1300 °C apresentaram os melhores valores de densificação. Verificou-se que os resultados de densificação do compósito WC-Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C e WC-Co sinterizado em 1200 °C foram bem próximos em ambos os métodos de medição. Uma possível explicação seria de que o ponto de fusão do Co é menor em relação ao ponto de fusão do ligante Fe-Ni-Nb, e sabe-se que o processo de sinterização é acelerado quando as partículas se aproximam de seu intervalo de fusão. Além disso, uma outra possibilidade seria de que o Co apresenta uma ótima molhabilidade levando à uma diminuição da porosidade na microestrutura.

4.2.6 Dureza vickers

Os valores obtidos no ensaio de dureza das amostras sinterizadas estão expostos na Tabela 15.

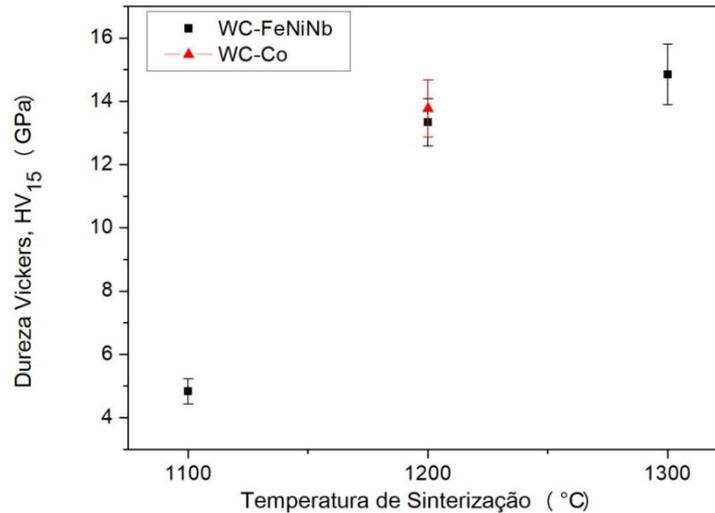
Tabela 15 - Dureza Vickers das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.

Compósito	Temperatura de Sinterização (°C)	Dureza Vickers (HV15)	Dureza (GPa)
WC-10% Fe-Ni-Nb	1100	492,25 ± 40,44	4,83 ± 0,40
	1200	1359,67 ± 76,49	13,33 ± 0,75
	1300	1513,31 ± 97,70	14,84 ± 0,96
WC-10%Co	1200	1404,93 ± 92,16	13,77 ± 0,90

Fonte: Autora.

A Figura 55 mostra o gráfico relativo ao comportamento desta propriedade em função da variação da temperatura de sinterização.

Figura 55 - Dureza média das amostras em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

Considerando as amostras do compósito WC-10%Fe-Ni-Nb, e os valores de dureza obtidos, observou-se que a dureza dos sinterizados aumentou com a elevação da temperatura de sinterização. Uma vez que a porosidade influencia diretamente na dureza, conforme esperado os gráficos de densificação e dureza apresentaram comportamentos similares.

Nos compósitos sinterizados em 1100 °C, verifica-se que os valores de dureza foram muito baixos, de cerca de $4,83 \pm 0,40$ GPa, quando comparados às outras temperaturas de sinterização. Tal evento ocorreu em razão da elevada porosidade das amostras sinterizadas nessa faixa de temperatura levando, portanto, a um resultado de dureza insatisfatório.

Já as amostras sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C alcançaram valores de durezas maiores, aumentando de $13,33 \pm 0,75$ GPa para $14,84 \pm 0,96$ GPa, respectivamente. Isso já era esperado pois tais amostras apresentaram valores mais altos de taxa de contração e densificação, e sabe-se que quanto maior a densidade, menor a quantidade de poros na estrutura e, portanto, maior a dureza.

Analisando os resultados para os diferentes ligantes, nota-se que os valores de dureza das amostras WC-10%Co sinterizadas a 1200 °C e WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada a 1300 °C são comparáveis levando em consideração as dispersões obtidas. Com isso, pode-se inferir que o compósito produzido com ligante alternativo Fe-Ni-Nb é tão duro quanto o compósito produzido com o ligante Co.

Santos (2016) estudou a cinética de sinterização via SPS do ligante Fe-Ni-Co em WC comercial. O tamanho de grão de WC utilizado foi o mesmo do atual trabalho e o teor de ligante também. Comparando os valores de dureza Vickers HV2 obtidos por Santos ($14,63 \pm 0,42$ GPa), na temperatura de 1200 °C, nota-se que seus valores foram próximos ao dos apresentados no presente trabalho, considerando as temperaturas de 1200 e 1300 °C.

No entanto, segundo a explicação de Corrêa (2018) para materiais semelhantes ao seguir o mesmo procedimento, quanto maior a carga de indentação utilizada no ensaio de dureza vickers, menor o valor de dureza obtido. Isso ocorre pois utilizar carga elevada, aumenta a possibilidade de atingir um conjunto de grãos muito maior, os quais podem conter poros superficiais e internos.

Dessa forma, a carga utilizada neste trabalho foi de cerca de 7,5 vezes maior do que a carga usada por Santos (2016), podendo inferir que a dureza encontrada com o ligante Fe-Ni-Co foi provavelmente inferior à dureza do WC com o ligante Fe-Ni-Nb usado neste estudo.

Shubert *et al.* (2015) também sinterizou WC com ligante Fe-Ni-Co via sinterização convencional por fase líquida a 1450 °C e alcançou resultados inferiores (cerca de 1271 HV) aos encontrados neste trabalho.

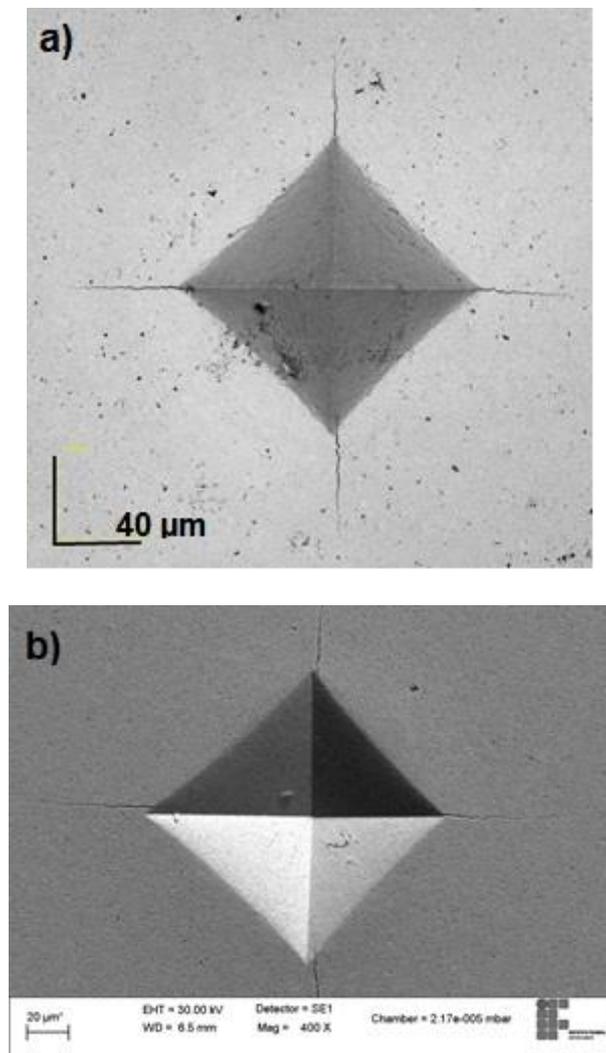
Já Fernandes *et al.* (2018) mostrou que a sinterização de WC com ligante AISI 304 pode alcançar valores na faixa de 1691HV, superiores aos encontrados com o ligante Fe-Ni-Nb. No entanto, o autor usa tamanho de grão de WC na escala fina (1 μ m), e sabe-se que ocorre aumento da dureza quando se tem uma redução na granulometria do pó de WC.

Portanto, pode-se concluir que o uso do ligante alternativo Fe-Ni-Nb em WC proporcionou resultados de dureza satisfatórios e comparáveis aos encontrados na literatura tanto em relação ao ligante quanto ao método de sinterização.

4.2.7 Tenacidade à fratura - K_{Ic}

Os valores de tenacidade à fratura dos compósitos foram determinados conforme os procedimentos descritos na seção 3.12, através do método de indentação vickers. Uma representação da indentação e das trincas formadas durante o ensaio pode ser observada na Figura 56.

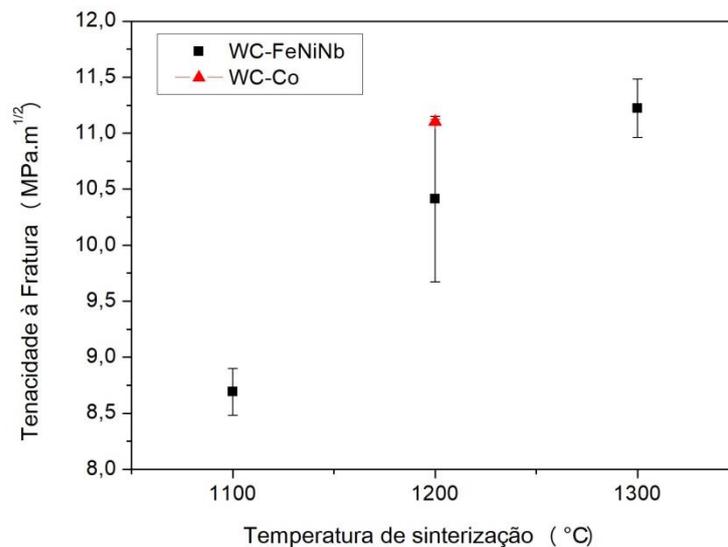
Figura 56 - Representação da indentação vickers e trincas formadas: a) Microscopia confocal a laser da amostra WC-10%Co à 1200°C, no aumento de 1075x e b) Microscopia eletrônica da amostra WC-10%Fe-Ni-Nb a 1300°C;



Fonte: Autora.

Os valores médios de tenacidade à fratura obtidos e o comportamento desta propriedade em função da temperatura de sinterização estão representados na Figura 57.

Figura 57 - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

Conforme esperado, as amostras sinterizadas a 1100 °C apresentaram valores baixos de tenacidade à fratura quando comparadas aos compósitos sinterizados em 1200 °C e 1300 °C, considerando a temperatura de 1100 °C, foram encontrados valores por volta de $8,69 \pm 0,21 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Já para as amostras de 1200 °C e 1300 °C foram encontrados valores de $10,41 \pm 0,74 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $11,22 \pm 0,26 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente. Uma vez que esta propriedade sofre influência da densificação do material, a baixa tenacidade está diretamente relacionada à baixa densificação obtida pelas amostras sinterizadas, considerando as de 1100 °C. De acordo com a explicação de Raihanuzzaman *et al.* (2016), em baixa temperatura não houve uma ligação adequada entre as partículas tornando a amostra mais propensa à fratura, uma vez que a temperatura envolvida não é alta o suficiente para induzir uma ligação apropriada carbeto-ligante-carbeto entre as partículas ou entre as partículas do ligante.

Comparando os compósitos sinterizados a 1200 °C e 1300 °C, nota-se um pequeno aumento da tenacidade conforme aumenta a temperatura de sinterização. Tais amostras foram as mais densas, devido a melhor ligação entre as partículas, o que leva a uma menor quantidade de poros e conseqüentemente aumento da tenacidade à fratura.

Analisando os resultados para os diferentes ligantes, observa-se que os valores de tenacidade de WC-10%Co sinterizado a 1200 °C e WC-10%Fe-Ni-Nb a 1300 °C foram muito próximos levando em consideração as dispersões obtidas, sendo $11,10 \pm 0,02 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $11,22 \pm 0,26 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente.

Além disso, considerando os desvios, os resultados de tenacidade à fratura dos compósitos sinterizados com ligante Fe-Ni-Nb a partir de 1200 °C foram satisfatórios e dentro do que é encontrado na literatura, como pode ser analisado na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparação das combinações de dureza e tenacidade à fratura obtidas por diferentes trabalhos.

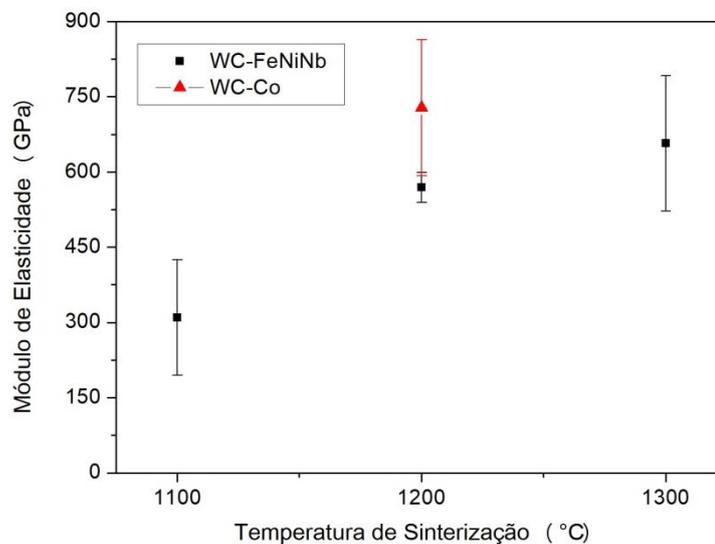
Composição	Tamanho de partícula de WC (μm)	Dureza Vickers (HV)	K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Referência
WC-10%Co	6,1	887	14,10	Rodrigues, 2006
WC-10%Co	6,1	755	10,50	Rodrigues, 2006
WC-10%Co	< 1	1440	12,95	Langa <i>et al.</i> , 2018
WC-10%Co	< 1	1325	12,97	Langa <i>et al.</i> , 2018
WC-10% AISI 304	9,1	1502	10,90	Fernandes <i>et al.</i> , 2014
WC-10%AISI 304	1	1691	7,80	Fernandes <i>et al.</i> , 2018
WC-10%(Fe-Ni-Co)	0,6	1271	12,20	Shubert <i>et al.</i> , 2015
WC-10%(Fe-Ni-Nb)	5,65	1360	10,41	Este trabalho
WC-10%(Fe-Ni-Nb)	5,65	1513	11,22	Este trabalho

Fonte: Autora.

4.2.8 Ensaio de compressão

A Figura 58 exibe os resultados obtidos, via ensaio de compressão diametral, do módulo de elasticidade dos compósitos em função da variação da temperatura de sinterização.

Figura 58 - Módulo de elasticidade das amostras em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

A partir da análise do gráfico, é possível observar que houve um aumento nos módulos de elasticidade (E) conforme a temperatura de sinterização foi incrementada de 1100 °C para 1300 °C, elevando de 310 ± 115 GPa para 657 ± 135 GPa. Ou seja, há um ganho significativo de rigidez com a elevação da temperatura.

Como esperado, na temperatura mais baixa de sinterização, em 1100 °C, os valores não foram satisfatórios. Tal evento está relacionado a ocorrência da sinterização incompleta nesta temperatura e portanto grande quantidade de poros existentes, que causa redução na resistência do compósito.

Nota-se que a rigidez do sistema com Co foi maior, 728 ± 50 GPa, o que pode ser atribuído a maior sinterabilidade do ligante Co, que molha melhor as partículas de WC e por isso confere maior rigidez.

Considerando os desvios, as amostras sinterizadas com ligante Fe-Ni-Nb a 1300 °C apresentaram valores próximos de módulo de elasticidade quando comparadas ao compósito WC-%10Co em 1200 °C, indicando que o ligante alternativo estudado no presente trabalho confere uma boa rigidez ao sistema.

Trabalhos atuais com uso de ligante alternativo como o de Fernandes e seus colaboradores (2018), revelaram valores de módulo de elasticidade para WC-10%SS304L na faixa de 560 ± 9 GPa. Adicionalmente, conforme exposto na seção 2.6, em conformidade com Prakash (2014) e Fang *et al.* (2014), o módulo de elasticidade dos metais duros se encontram no intervalo de 400 a 680 GPa. Considerando os desvios, os resultados obtidos neste trabalho referentes aos compósitos sinterizados em 1200 °C e 1300 °C estão congruentes com os encontrados na literatura.

4.2.9 Ensaio de nanodureza vickers (HV)

Os resultados de nanodureza vickers e módulo de elasticidade dos compósitos sinterizados em função da temperatura, estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 - Nanodureza Vickers e Módulo de elasticidade das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização.

Compósito	Temperatura (°C)	Nanodureza (HV)	Nanodureza (GPa)	Módulo E (GPa)
WC-10% Fe-Ni-Nb	1100	$611,16 \pm 51,21$	$5,99 \pm 0,50$	$252,75 \pm 19,65$
	1200	$1576,25 \pm 96,51$	$15,46 \pm 0,95$	$591,75 \pm 47,29$
	1300	$2168,95 \pm 163,04$	$21,27 \pm 1,60$	$677,00 \pm 87,31$
WC-10%Co	1200	$2077,09 \pm 126,34$	$20,37 \pm 1,24$	$691,93 \pm 90,87$

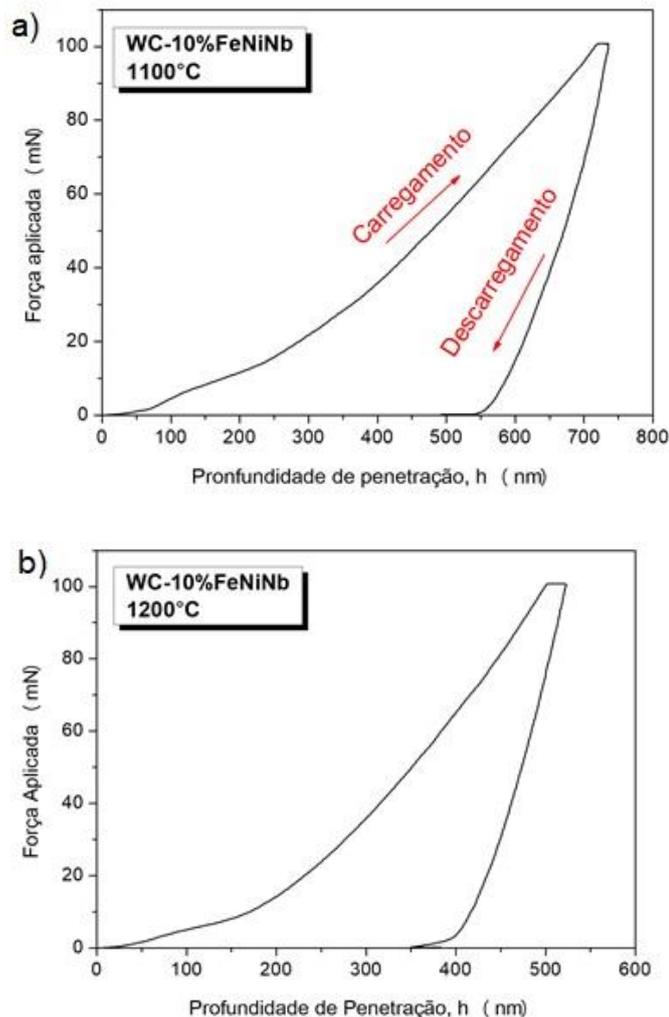
Fonte: Autora.

Foram realizadas dez indentações, de modo que os resultados apresentados correspondem à média aritmética dessas medidas. Segundo Roa *et al.* (2015), quando os testes são realizados em altas profundidades de penetração, a resposta

mecânica corresponde à média de todas as diferentes fases presentes no compósito WC-Co. Como este é o caso do presente trabalho, os resultados de nanodureza e módulo de elasticidade aqui obtidos são referentes ao compósito como um todo: WC-Fe-Ni-Nb e WC-Co.

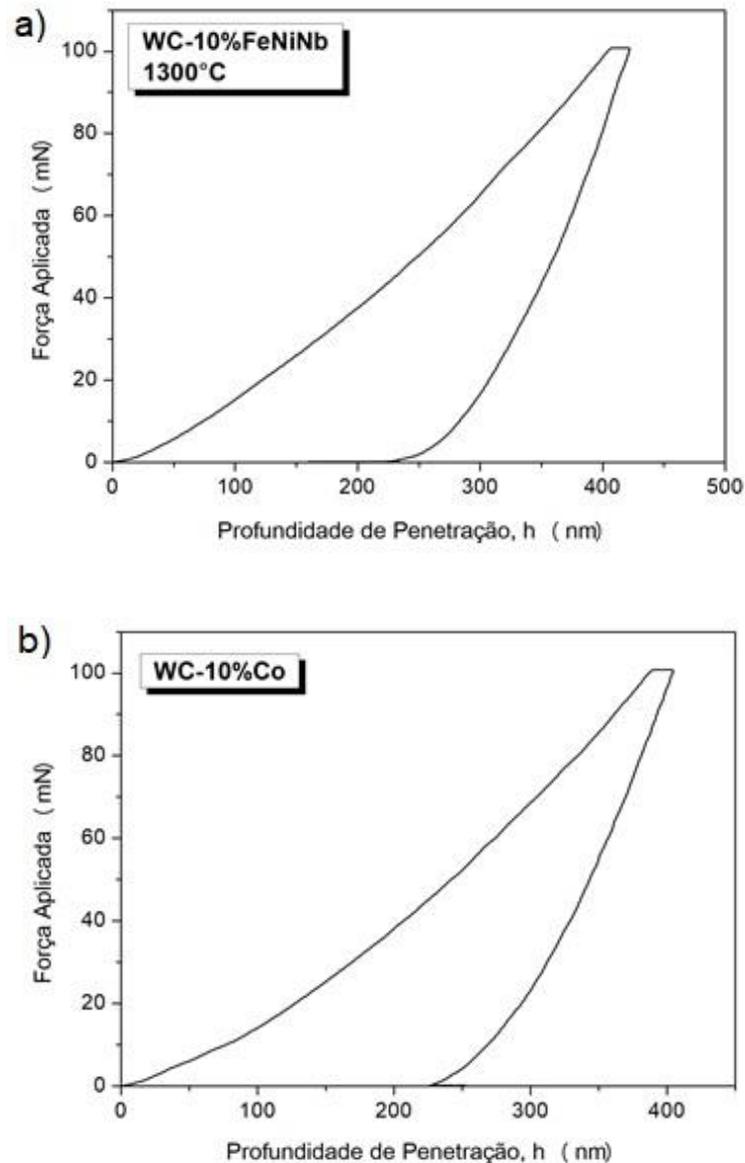
Foi possível constatar que as amostras sinterizadas obtiveram ganho de dureza e módulo de elasticidade conforme a temperatura de sinterização aumentou. Os valores de módulo de elasticidade foram consistentes e similares ao resultados de módulo de elasticidade do “bulk” (vide seção 4.2.8, Figura 58). Adicionalmente, as Figuras 59 e 60 retratam a evolução da carga com a profundidade de indentação durante o ensaio de nanodureza.

Figura 59 - Curva típica de carga-profundidade durante a nanoindentação dos compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb: a) 1100 °C; b) 1200 °C.



Fonte: Autora.

Figura 60 - Curva típica de carga-profundidade durante a nanoindentação dos compósitos: a) WC-10%Fe-Ni-Nb em 1300 °C; b) WC-10%Co em 1200 °C.



Fonte: Autora.

Através da análise dos gráficos apresentados nas figuras anteriores, observou-se que o indentador penetra aproximadamente 730 nm na amostra sinterizada em 1100 °C, diferentemente das amostras sinterizadas a partir de 1200 °C as quais as profundidades de indentação foram muito menores. Para o compósito WC-Fe-Ni-Nb a 1200 °C a profundidade foi por volta de 520 nm e, tanto para mesmo material sinterizado em 1300 °C quanto para o WC-10%Co a profundidade foi de aproximadamente 400 nm. Isto quer dizer que, condizente com o que foi visto

anteriormente, temperaturas maiores possibilitaram sinterização mais efetiva, e curvas com menor profundidade de penetração são atribuídas às amostras mais duras e mais rígidas. Nota-se que os resultados do compósito com ligante Fe-Ni-Nb a 1300 °C e WC-Co a 1200 °C foram muito próximos, apresentando menor profundidade de indentação (cerca de 400 nm) e conseqüentemente maiores valores de dureza e módulo de elasticidade.

De forma qualitativa, o comportamento dos valores de nanodureza em função da temperatura de sinterização foi semelhante ao apresentado no ensaio de dureza vickers (vide seção 4.2.6), ou seja, aumento da dureza do material com a elevação da temperatura pela mesma razão já explicada anteriormente, em que as amostras sinterizadas a partir de 1200 °C foram as mais densas, menos porosas e conseqüentemente mais duras.

Quantitativamente, ao comparar os valores obtidos de nanodureza com relação aos valores de dureza vickers, como esperado, resultados elevados de dureza para carga menores são observados, pois a probabilidade de atingir uma quantidade maior de grãos com poros interfaciais e dentro dos grãos é bem menor, ao contrário do que acontece com o uso de cargas maiores. Além disso, os altos valores de nanodureza alcançados pelas amostras WC-Fe-Ni-Nb sinterizadas em 1300 °C e WC-Co em 1200 °C, podem estar relacionadas a indentações em partículas isoladas de WC.

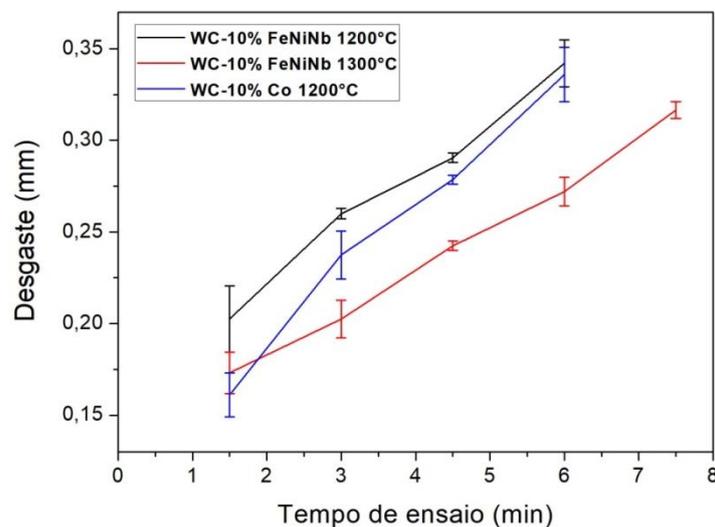
Os resultados aqui obtidos são inferiores aos valores apresentados por Shi *et al.* (2008), onde a nanodureza das amostras de WC-Co variou de 28,3 GPa a 78,3 GPa. No entanto, cabe destacar que o autor além de usar cargas muito menores, variando de 0,1 a 10 mN, têm utilizado WC ultrafino. Ademais, sabe-se que a dureza aumenta com a redução da carga aplicada e diminuição do tamanho de grão, o que explica os resultados inferiores quando comparados ao encontrados por Shi e seus colaboradores.

4.2.10 Análise da resistência ao desgaste via torneamento cilíndrico

O ensaio de desgaste teve como objetivo avaliar o desempenho dos compósitos em processo de torneamento. É importante lembrar que este ensaio não se trata de usinagem com ferramentas e sim um teste comparativo entre as amostras sinterizadas sob mesmas condições. Adotou-se como critério de fim de vida o desgaste máximo de 0,3 mm ou falha catastrófica da amostra durante o ensaio. Foram selecionadas as amostras sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C. A escolha se justifica pois entre as avaliadas, estas foram as que alcançaram relação satisfatória entre as propriedades ensaiadas.

A Figura 61 exibe o comportamento da curva de desgaste em função do tempo de ensaio das amostras.

Figura 61 - Curva de desgaste em função do tempo de ensaio das amostras sinterizadas.



Fonte: Autora.

Observando o comportamento das pastilhas sinterizadas com ligante Fe-Ni-Nb, sinterizadas em 1200 °C e 1300 °C, verifica-se que o critério de vida do compósito sinterizado em 1200 °C foi alcançado a partir de 6 minutos. Já a amostra sinterizada em 1300°C só atingiu o fim de vida útil no tempo de 7,5 minutos,

mostrando-se mais resistente ao desgaste, com um ganho em torno de aproximadamente 25% em tempo de vida para o critério de desgaste de 0,30 mm. Isso confirma os resultados das análises anteriores que mostram que as amostras sinterizadas em temperaturas maiores apresentaram menor quantidade de poros existentes e portanto, melhor densificação e sinterização mais efetiva.

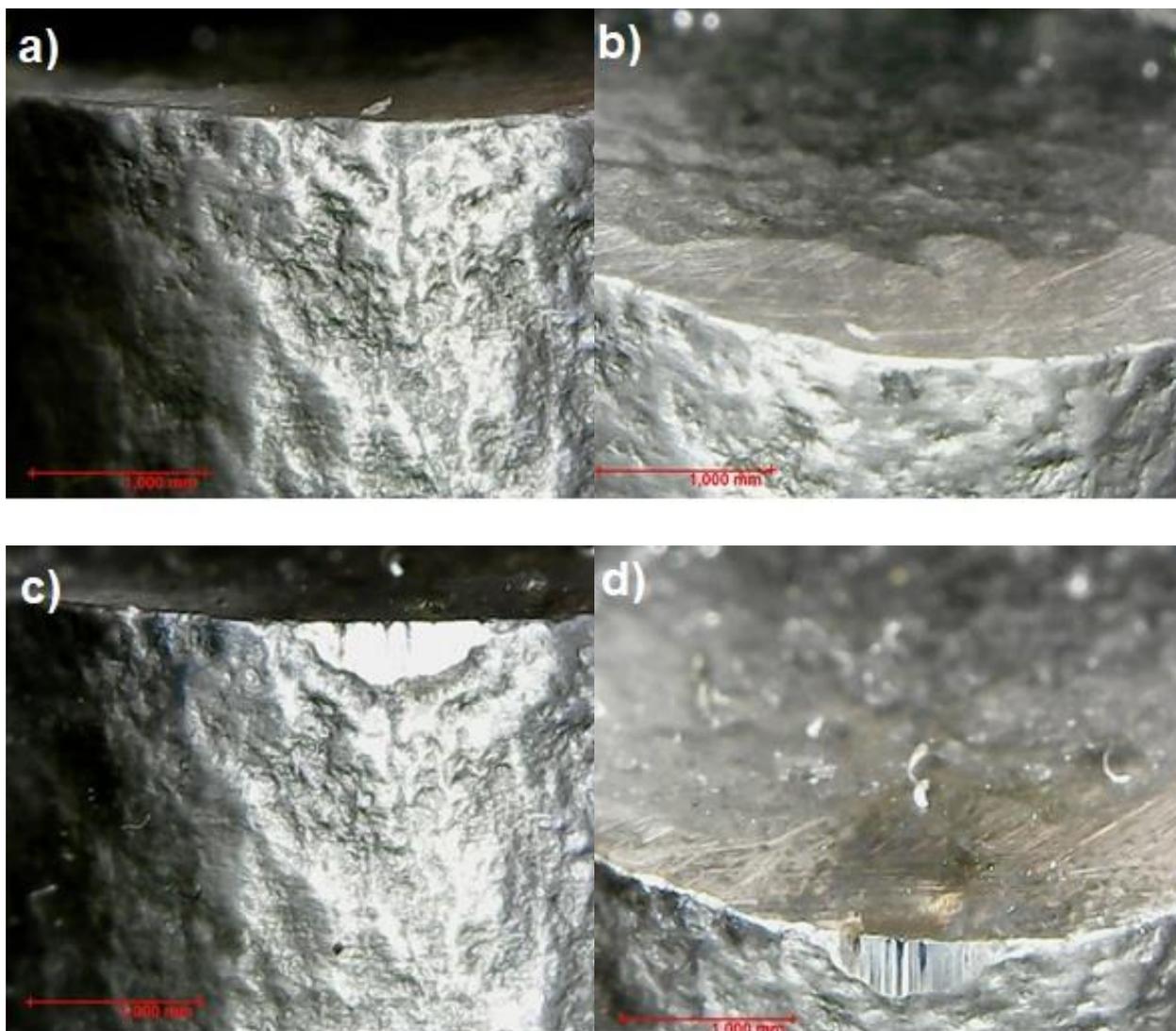
Analisando os resultados para os diferentes ligantes, constata-se que a amostra sinterizada com ligante Fe-Ni-Nb em 1300 °C, obteve resistência ao desgaste um pouco maior do que compósito WC-10%Co. No entanto, a amostra com ligante Co apresentou um comportamento à resistência ao desgaste superior à amostra com ligante alternativo sinterizada em 1200 °C, pois ainda que ambas tenham alcançado o critério de vida no mesmo tempo de ensaio (6 min), ao longo desse tempo a amostra de WC-10%Co apresentou valores menores de desgaste.

Observa-se que somente neste ensaio os resultados diferem um pouco dos encontrados nas análises anteriores já que foi visto que WC com ligante Fe-Ni-Nb sinterizado a 1300 °C apresentou resultados comparáveis ao WC-10%Co sinterizado em 1200 °C.

No geral, os resultados de desgaste foram satisfatórios uma vez que são ensaios de curta duração onde as amostras foram testadas sem nenhuma refrigeração ou revestimento. Não é possível comparar os resultados dos compósitos sinterizados com ferramentas industriais visto que este ensaio foi realizado em amostras sem revestimentos e com geometria fora do padrão exigido.

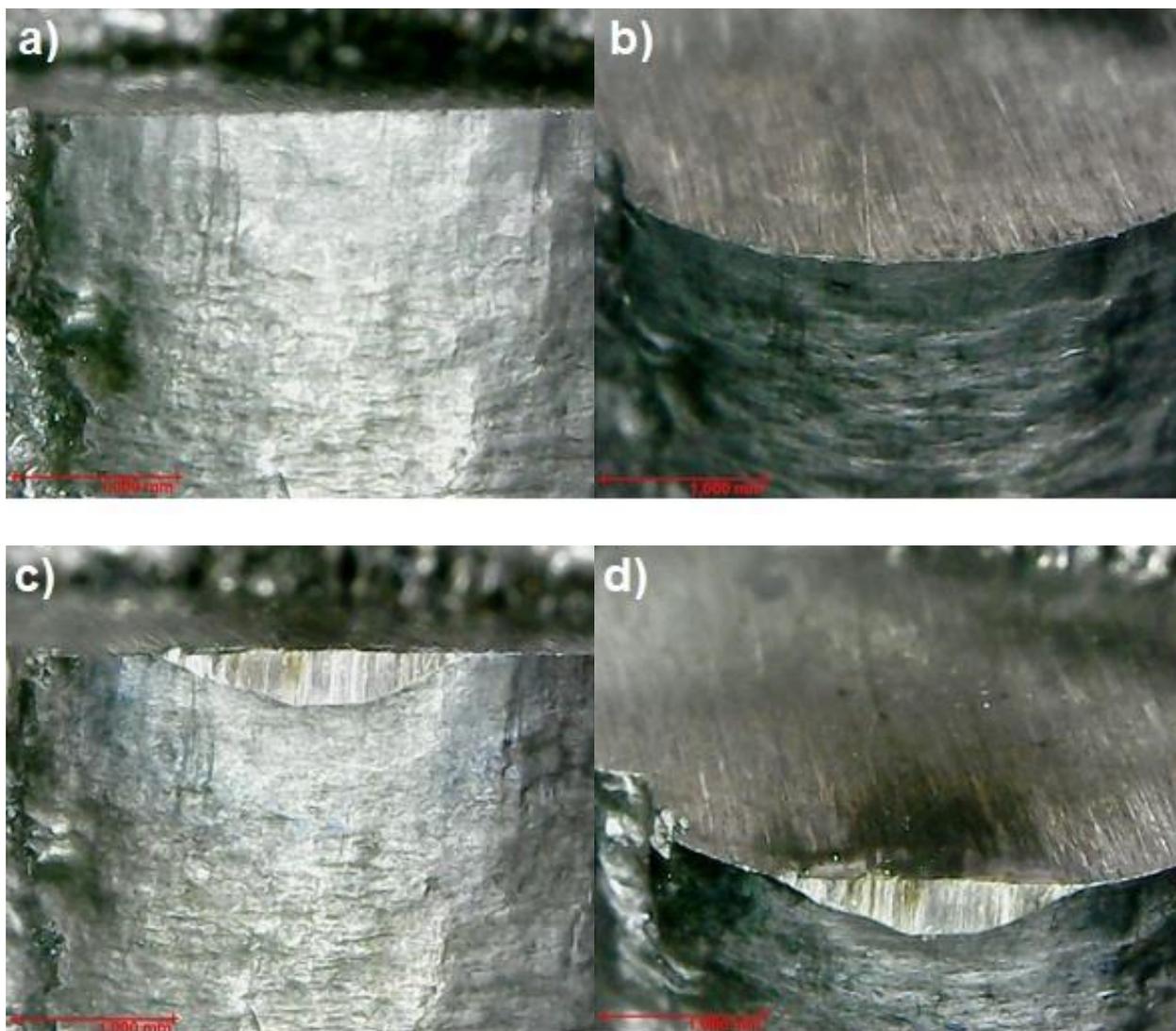
As Figuras 62 e 63 mostram o desgaste da amostra de WC-%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1300 °C e do compósito WC-Co em 1200 °C, antes e depois do ensaio de desgaste.

Figura 62 - Desgaste do compósito WC-Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C:
a e b) superfícies antes do ensaio; c e d) superfícies depois de 7,5 minutos de
desgaste.



Fonte: Autora.

Figura 63 - Desgaste do compósito WC-Co sinterizado em 1200 °C:
a e b) superfícies antes do ensaio; c e d) superfícies depois de 6 minutos de
desgaste.



Fonte: Autora.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o uso do ligante Fe-36%Ni-15%Nb em WC sinterizado via plasma pulsado foi satisfatório a partir da temperatura de 1200 °C.

Pela análise de difração de raios X, fases fragilizantes foram identificadas em quantidade significativa na amostra de WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizada em 1100 °C. No entanto, conforme aumentou a temperatura de sinterização houve rápida difusão do carbono livre no material. Dessa forma, nenhuma fase eta foi identificada na amostra sinterizada em 1300 °C. Já o compósito WC-10%Co sinterizado em 1200 °C apresentou picos de baixa intensidade referentes à fase fragilizante $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

As microestruturas das amostras analisadas em microscopia eletrônica de varredura demonstraram que o aumento da temperatura de sinterização ocasionou melhor homogeneidade de sinterização e densificação devido à diminuição de porosidade. Essas constatações indicam que nas temperaturas de 1200 °C e 1300 °C ocorreu formação de fase líquida em quantidades consideráveis, que permitiram melhor acomodação das partículas promovendo sinterização mais efetiva.

As curvas de deslocamento dos pistões da SPS, de temperatura e de contração linear da amostra, indicaram que a taxa de contração depende de como a temperatura do processo varia e que a taxa de contração é maior durante a rampa de aquecimento. A taxa de contração aumenta conforme a temperatura de sinterização aumenta em decorrência do mecanismo de densificação que é favorecida com o aumento da temperatura de sinterização. Maiores taxas de contração foram alcançadas pelos compósitos WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizados em 1300 °C (cerca de $0,52 \pm 0,05$ mm/min) e WC-10%Co em 1200 °C (cerca de $53 \pm 0,03$ mm/min).

Pela análise das micrografias feitas no confocal a laser, inferiu-se que as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200 °C e 1300 °C evidenciaram menor quantidade de poros quando comparadas às sinterizadas em 1100 °C, indicando melhor sinterização quanto maior a temperatura.

Os valores de dureza e densidade relativa em ambos os métodos de densidade demonstraram o mesmo comportamento, apresentando os melhores resultados para o compósito WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizado em 1300 °C.

De forma geral, as amostras de WC-10%Fe-Ni-Nb sinterizadas em 1300 °C apresentaram propriedades satisfatórias e próximas do compósito WC-10%Co sinterizado a 1200 °C. Essa faixa de temperatura (1300 °C) proporcionou valores de dureza próximas a 14, 84 ± 0,96 GPa, tenacidade à fratura (11,22 ± 0,26 MPa.m^{1/2}), módulo de elasticidade (657 ± 135 GPa) e desgaste máximo (0,32 mm em 7,5 minutos).

Portanto, este trabalho aponta a possibilidade do uso de Fe-36%Ni-15%Nb como ligante alternativo ao Co na produção de metal duro, via plasma pulsado, a depender do tipo de aplicação requerida.

CAPÍTULO 6 : SUGESTÕES

1. Realizar análises de difração de raios X assistida pelo método de refinamento de Rietveld com o propósito de determinar com maior precisão as fases fragilizantes formadas;
2. Estudar a influência dos parâmetros tais como taxa de aquecimento, pressão, patamar isotérmico e quantidade de ligante;
3. Utilizar carbeto de tungstênio na escala nano ou ultrafino a fim de garantir melhoria das propriedades mecânicas;
4. Produzir ferramenta de corte (como *insert*) no intuito de testá-los frente aos *inserts* comerciais de WC-Co, assim como estudar a viabilidade técnica e econômica via processamento SPS.

REFERÊNCIAS

ADORJAN, A., ET AL. **WC grain growth during the early stages of sintering.** International Journal of Refractory Metals and Hard Metals, p.365 -373, 2006.

ARAUJO, C. M. de. **Produção de pós de uma nova liga invar (Fe-36%Ni) com adições de nióbio por mecano-síntese.** Dissertação de Mestrado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2018.

ASM INTERNATIONAL, Asm Handbook: **Powder metal technologies and applications.** 2ª ed, vol 7. Ohio: Metals Park, Editor by: Peter W. Lee, 1998.

ASM ALLOY PHASE DIAGRAM DATABASE, disponível em <<https://matdata-asminternational-org.proxy.dotlib.com.br/apd/index.aspx>>. Acesso em 15 de junho de 2019.

AZARNIYA., A. ET AL. **Physicomechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites.** Progress in Materials Science, p.276-324, 2017.

BOLCAVAGE, A., KATTNER, U.R. **A reassessment of the calculated Ni-Nb phase diagram.** Journal of Phase Equilibria. p.92-93, 1995.

BROOKES, K. J. A. **Half a century of hardmetals.** Metal Powder Reporter, p. 22-28, 1995.

BROOKES, K. J. A. **There's more to hard materials than tungsten carbide alone.** Metal Powder Reporter, p. 36-45, 2011.

CACCIAMANI, G., ET AL. **The Fe-Ni system: thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations.** Intermetallics, p.1148-1162, 2010.

CASTANHO, J.M., ET AL. **Coated WC powders by sputtered nanostructured Ni and stainless steel.** Vacuum, p.1404-1406, 2008.

CHANG, S.H, ET AL. **Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC-15 wt% (Fe-Ni-Co) and WC-15 wt% Co hard metal alloys.** Journal of Alloys and Compounds, p. 89-95, 2015.

CHA, S. I., ET AL. **Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders.** Materials Science and Engineering A, 351, pp. 31-38, 2003.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: 4.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2001.

COMPREHENSIVE HARD MATERIALS., Editor by: Daniele Mari, Luis Llanes, Christopher. Elsevier, 2014.

CORRÊA, B. S. **Sinterização do sistema Nb – Ni – C por alta pressão.** Dissertação de Mestrado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2018.

DA SILVA, A. G. P. **Study on sintering and grain growth of WC-based hardmetals.** Tese de Doutorado. Viena, Áustria: Universidade Técnica de Viena, 1996.

DOPITA, M., SRIRAM, C. R., CHMELLK D., SALOMON, A., SEIFERT, H. J. **Spark plasma sintering of nanocrystalline binderless WC hard metals.** In: Internacional Conference on Nanomaterials – Research and Application, 2, Olomouc, 2010.

EL-ESKANDARANY., M.S. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**, Second edition, Elsevier, 2015.

ETTMAYER, P., KOLASKA, H., & ORTNER, H. M. **History of hardmetals.** Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive Hard Metals, 2014.

FANG, Z.Z., KOOPMAN, M.C., WANG, H., **Cemented tungsten carbide hardmetal: an introduction.** Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive hard materials, 2014.

FERNANDES, C.M & SENOS, A.M.R. **Cemented carbides phase diagrams: a review.** International Journal of Refractory Metals and Hard metals, p.405-418, 2011.

FERNANDES, C.M., ET AL. **Mechanical characterization of WC–10wt%AISI 304 cemented carbides.** Materials Science & Engineering A, p.629-636, 2014.

FERNANDES, C.M., ET AL. **WC-stainless steel hardmetals.** International Journal of Refractory Metals and Hard metals, p.21-26, 2018.

FURUSHIMA, R., ET AL. **Control of WC grain sizes and mechanical properties in WC-FeAl composite fabricated from vacuum sintering technique.** International Journal of Refractory Metals and Hard metals, p.16-22, 2015.

GAO, Y., ET AL. **Mechanical properties and microstructure of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering.** Vacuum, p.271-282, 2017.

GARCÍA, J., ET AL. **Cemented carbide microstructures: a review.** International Journal of Refractory Metals and Hard metals, p.40-68, 2019.

GERMAN, R. M. **An powder metallurgy science.** Metal Powder Industries Federation, 2^o ed., Princeton, New Jersey, 1994.

GERMAN, R.M. **Principles ogf Powder Mettallurgy.** MPIF. New Jersey, 1992.

GERMAN, R.M., SURI, P., PARK, S.J. **Review: liquid phase sintering.** Journal of Materials Science, 2009.

GERMAN, R. M. **Consolidation techniques.** Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive hard materials, 2014.

GHASALI, E., ET AL. **Spark plasma sintering of WC-based cermets/titanium and vanadium added composites: a comparative study on the microstructure and mechanical properties.** Ceramics International, p.10646-10656, 2018.

GUO, Z.X., ET AL. **Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder.** International Journal of Refractory Metals and Hard Metals, p. 238-242, 2010.

HANYALOGLU, C., ET AL. **Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt bonded hardmentals.** Materials Characterization. 47, p.315-322, 2001.

INFOMINE, Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/>>. Acesso em: 23 de Junho de 2019.

JINAN, B., ET AL. **Thermal expansion in ferromagnetic Fe-Ni invar alloy.** International Journal of Engineering and Science, p.48-51, 2012.

LANGA, T., ET AL. **Densification and structural transformation during spark plasma sintering of WC-Co-YSZ-cBN systems.** International Journal and Refractory Metals & Hard Materials, p.341-348, 2018.

LASSNER, E., SHUBERT, W. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds.** Springer Science, New York, 1999.

LAY, S., MISSIAEN, J. **Microstructure and morphology of hardmetals.** Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive hard materials, 2014.

LI, H., ET AL. **Determination of tensile elastic parameters from brazilian tensile test:theory and experiments.** Rock Mechanics and Rock Engineering. Springer, 2019.

LI, K.W., ET AL. **Halo formation in binary Fe-Nb off-eutectic alloys.** High Temperature Materials and Processes,p.479-485, 2014.

LUGON, R.D. **Estudo exploratório da síntese de diamantes via spark plasma sintering (SPS).** Dissertação de Mestrado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2018.

LUO, B.H., ET AL. **Mechanical properties and microstructure of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering.** Vacuum, p.271-282, 2017.

MASHHADIKARIMI, M. **Obtaining triple layer polycrystalline diamond compact by HPHT method.** Tese de Doutorado: Natal, RN, Brasil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MEHROTRA, P.K. **Powder processing and green shaping.** Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, Comprehensive hard materials, 2014.

METALARY, Disponível em: <<https://www.metalary.com/>>. Acesso em: 23 de Junho de 2019.

NORGREN, S., GARCÍA, J., BLOMQUIST, A., YIN, L. **Trends in the P/M hard metal industry.** Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials, p.31-45, 2015.

NORTH, B., PFOUTS, W.R., GREENFIELD, M.S. **Pressure sinter and HIP on cemented carbides,** Metal Powder Report. PM Special Feature, pp. 40-45, 1991.

OLIVEIRA, H. C. P. DE. **Influência de adições de nióbio no sistema ferro-cobre para atuar como matriz ligante em ferramentas diamantadas.** Tese de Doutorado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2010.

PETERSSON, A. **Cemented carbide sintering: constitutive relations and microstructural evolution.** Tese de Doutorado. Stockholm, Suécia: Royal Institute of Technology. Dep. Materials Science and Engineering, 2004.

PIERSON, H. O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics and applications.** 1ª ed. Nova Jersey: Noyes Publications, 362 p, 1996.

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

RAGULYA, A. V. **Fundamentals of spark plasma sintering.** Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2010.

RAIHANUZZAMAN, R. M., ET AL. **Microstructure and mechanical properties and of pulse plasma compacted WC – Co.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, p.58-67, 2016.

ROA, J. J., ET AL. **Intrinsic hardness of constitutive phases in WC–Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder.** Journal of the European Ceramic Society, p.3419-3425, 2015.

RODRIGUES, M. F. **Sinterização termobárica da liga de metal duro WC-10%pCo.** Dissertação de Mestrado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.

ROEBUCK, B., GREE, M., BENNETT, E.G., MORRELL, R. **Mechanical tests for hardmetals**, Centre for Materials Measurements and Technology, National Physical Laboratory-NPL, 2009.

SANTOS, A. A. DOS, **Estudo da sinterização de carbeto de tungstênio utilizando ligantes alternativos 316l e FeNi com adição de cromo**. Tese de Doutorado: Natal, RN, Brasil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

SANTOS, A. C. **Estudo da cinética de sinterização em estado sólido de ligas de metal duro WC-Co e WC-Fe-Ni-Co via plasma pulsado**. Tese de Doutorado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2016.

SANTOS, A. C., SKURY, A. L. D., SILVA, A. G. P. **Spark plasma sintering of a hard metal powder obtained from hard metal scrap**. Journal Materials Research, 2017.

SELLO, M.P., STUMPF, W.E. **Laves phase precipitation and its transformation kinetics in the ferritic stainless steel type AISI 441**. Materials Science and Engineering A., p.1840-1847, 2011.

SHI, X. L., ET AL. **Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder** Materials Science and Engineering A. v. 392, p. 335-339, 2005.

SHI, X., ET AL. **Nanoindentation study of ultrafine WC-10Co cemented carbide**. Materials Characterization, p.374-379, 2008.

SHUBERT, W.D., ET AL. **Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, p.110-123, 2015.

SIVAPRAHASAM, D., ET AL. **Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering**. International Journal of Refractory & Hard Materials, p.144-152, 2007.

SIWAK, P., GARBIEC, D., **Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering**. Science Direct, pp. 2641-2646, 2016.

SUÁREZ, M., ET AL. **Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials**. Sintering Applications. 1. ed. Intech, p. 319-342, 2013.

SUN, L., ET AL. **A research on the grain growth of WC–Co cemented carbide**. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, p.121-124, 2007.

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

TARRASTE, M., ET AL. **Ferritic chromium steel as binder metal for WC cemented carbides**. International Journal of Refractory Metals and Hard Metals, p.183-191, 2018.

TOKITA, M. **Mechanism of spark plasma sintering**. Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical. Processing of Advanced Materials, pp. 69-76,1997.

TORRES, C.D.S., SCHAEFFER L. **Sinterização do compósito metal duro WC-Co**. Revista eletrônica de materiais e processos, v. 4, n. 3, pp. 58-63, 2009.

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

TRADING ECONOMICS, Disponível em: < <https://tradingeconomics.com/>>. Acesso em: 23 de Junho de 2019.

UPADHYAYA, G. S., **Cemented tungsten carbides: production, properties and testing**. 1 ed. Indian Institute, Kanpur, IN, 1998.

VOB, S., ET AL. **Phase equilibria in the Fe-Nb System**. Journal of Phase Equilibria, p.97-104, 2011.

WEI, C.B., ET AL. **Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides—Differences in spark plasma sintering and sinter-HIP**. Materials Science and Engineering A, p. 427-433, 2012.

ZHANG, F. L., WANG C. Y., ZHUM M., **Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling.** Scripta Materialia, p. 1123-1128, 2003.