

ESTUDO EXPERIMENTAL DE UM NOVO MÉTODO PARA AVALIAR A
TENACIDADE À FRATURA NO METAL DURO WC-10%Co POR
MODIFICAÇÃO DO TESTE PALMQVIST

DANIEL WILLEMAM TRINDADE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO – 2020

ESTUDO EXPERIMENTAL DE UM NOVO MÉTODO PARA AVALIAR A
TENACIDADE À FRATURA NO METAL DURO WC-10%Co POR
MODIFICAÇÃO DO TESTE PALMQVIST

DANIEL WILLEMAM TRINDADE

“Dissertação de Mestrado apresentado 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

JUNHO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

T833 Trindade, Daniel Willemam.

Estudo experimental de um novo método para avaliar a tenacidade à fratura no metal duro WC-10%Co por modificação do teste Palmqvist / Daniel Willemam Trindade. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

125 f. : il.

Bibliografia: 115 - 125.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2020.

Orientador: Marcello Filgueira.

1. Metal Duro. 2. Tenacidade à Fratura. 3. Indentação Vickers. 4. Sinterização por Plasma Pulsado. 5. WC-10%Co. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

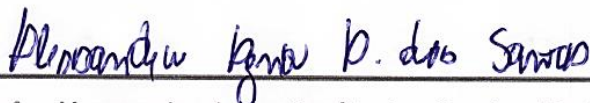
ESTUDO EXPERIMENTAL DE UM NOVO MÉTODO PARA AVALIAR A
TENACIDADE À FRATURA NO METAL DURO WC-10%Co POR
MODIFICAÇÃO DO TESTE PALMQVIST

DANIEL WILLEMAM TRINDADE

“Dissertação de Mestrado apresentado 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”.

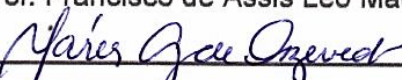
Aprovado em 26 de Junho de 2020

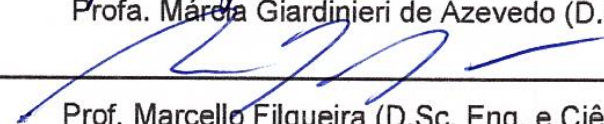
Comissão Examinadora:



Prof. Alessandra Agna Araújo dos Santos (D. Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF


Prof. Francisco de Assis Léo Machado (D. Sc. Ciência Naturais) - UCAM


Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc. Eng. Química) - UENF


Prof. Marcelo Figueira (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF

ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo Seu infinito amor, por estar sempre comigo, por me dar paz, por me dar uma razão para viver e forças para enfrentar todas as adversidades da vida.

Agradeço a minha esposa, Gabriella Cantarino Nogueira Willemam, pelo seu amor, carinho, cuidado, por me motivar e ajudar em todos os momentos. Você é fundamental em minha vida. Obrigado por tudo.

Aos meus pais, Marco Aurélio F. Trindade e Jocinéa W. B. Trindade, e meu irmão Jônatas W. Trindade, pelo amor, por tudo que fizeram e fazem por mim, e por me tornar quem eu sou hoje.

Aos meus avós Israel Trindade, Ruth Figueiredo, José Braga (em memória) e Wilma Willemam por sempre me incentivarem e apoiarem em tudo.

À toda minha família que sempre me apoia e torce por mim.

Ao Professor e orientador, Marcello Filgueira, pela confiança depositada em mim, pela disponibilidade, conselhos e boa convivência. Sua orientação, ensino e incentivo durante a realização deste trabalho foi essencial.

Aos meus colegas de pesquisa, Rafael Lugon, Layzza Tardin, Getúlio Abreu, Joice Rosa, Victor Chagas, Gabriel Aquino, Hadassa Matos, Thaynara Ramos, Manu Gonçalves, Alessandra Agna, Ryan Camilo, Hyago Afonso, Erijânio Silva, pelos estudos compartilhados e por toda ajuda.

Ao técnico Renan Guimarães, por toda ajuda no laboratório, ensino e convivência. Foi de suma importância para conclusão deste trabalho.

Ao técnico Ricardo Salvador Boldrini, pela realização de parte das análises no Setor de Tecnologia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santos - IFES.

Aos meus amigos Bruno Silvano, Elias Júnior Gonçalves, Virgínia Siqueira, Luís Antônio Maciel, Matheus Oliveira e Emanuel Pessanha. Obrigado pela amizade, trabalhos, horas de estudo e por tornarem essa fase mais divertida e prazerosa.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela confiança e pelo oferecimento do fomento e pela infraestrutura para que esta pesquisa pudesse ser realizada e concluída.

À Capes e CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos meus professores e a todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão e desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os metais duros são amplamente utilizados como ferramentas de corte, usinagem e perfuração de rochas devido às suas excelentes propriedades de dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, em uma ampla faixa de temperatura. A tenacidade à fratura é uma propriedade importante que influencia a resistência dos metais duros. Existem vários métodos para sua determinação, no entanto, nenhum deles é padronizado. Este estudo propôs avaliar a tenacidade à fratura do metal duro WC-10%Co, sinterizado via Sinterização por Plasma Pulsado (SPS) à 1200 °C, com pressão de 40 MPa, e taxa de aquecimento de 65 °C/min por 5 min, através de medidas de indentação Vickers, utilizando uma modificação do teste Palmqvist, amplamente utilizado para avaliar a tenacidade dos carbonetos cementados, e comparar esse resultado com seis diferentes modelos convencionais utilizados, Shetty, Niihara, Laugier, ISO 28079, Hanyaloglu e Lankford. Foram utilizadas cargas de 2 kgf, 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf para medição da dureza. O modelo para avaliar a tenacidade proposta neste estudo mostrou semelhança com o teste Palmqvist. No entanto, houve diferenças consideráveis nos valores de K_{Ic} através de diferentes modelos, como valores de $13,36 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $4,44 \text{ MPa m}^{1/2}$ para mesma carga de aplicação. Comparando valores da tenacidade à fratura convencional e tenacidade à fratura proposta, a maior diferença de valores, entre as tenacidades, foi encontrada na equação de Lankford, variando 14,74%, com diferença de $10,72 \text{ MPa m}^{1/2}$ para $9,14 \text{ MPa m}^{1/2}$. A equação de Hanyaloglu apresentou menores diferenças entre os valores da tenacidade à fratura, com maior variação de 3,61%, com diferença de $11,37 \text{ MPa m}^{1/2}$ para $10,96 \text{ MPa m}^{1/2}$, e menor variação de 1,54%, variando de $11,05 \text{ MPa m}^{1/2}$ para $10,88 \text{ MPa m}^{1/2}$. Foram obtidos resultados adequados de dureza, máxima de $20,93 \pm 0,25 \text{ GPa}$ e mínima de $15,76 \pm 0,63 \text{ GPa}$, e densificação de $99,14 \pm 0,47 \text{ g/cm}^3$.

Palavras-chaves: Metal duro. Tenacidade à fratura. Indentação Vickers. Sinterização por plasma pulsado. WC-10%Co.

ABSTRACT

Hardmetals are widely used as cutting, machining and drilling tools for rocks due to their excellent properties of hardness, fracture toughness and wear resistance over a wide temperature range. Fracture toughness is an important property that influences strength of cemented carbides. There are several methods for the measurement of it, however, none of which are standardized. This study proposed to evaluate the fracture toughness of WC-10% Co carbide, sintered via Pulsed Plasma Sintering (SPS) at 1200 °C, with a pressure of 40 MPa, and a heating rate of 65 ° C / min for 5 min, through Vickers indentation measures, using a modification of the Palmqvist test, widely used to assess the toughness of cemented carbides, and compare this result with six different conventional models used, Shetty, Niihara, Laugier, ISO 28079, Hanyaloglu and Lankford. Loads of 2 kgf, 15 kgf, 30 kgf and 45 kgf were used to measure the hardness. The model for assess the toughness propose in this study showed similarity with the Palmqvist test. However, there were considerable differences in K_{IC} values through different models, such as values of $13.36 \text{ MPa m}^{1/2}$ and $4.44 \text{ MPa m}^{1/2}$, for the same application load. Comparing values of conventional fracture toughness and proposed fracture toughness, the greatest difference in values between fracture toughness was found in the Lankford equation, varying 14.74%, with a difference of $10.72 \text{ MPa m}^{1/2}$ para $9.14 \text{ MPa m}^{1/2}$. The Hanyaloglu equation showed a smaller difference between the values of fracture toughness, with a greater variation of 3.61%, varying $11.37 \text{ MPa m}^{1/2}$ to $10.96 \text{ MPa m}^{1/2}$, and lower variation of 1.54%, varying $11.05 \text{ MPa m}^{1/2}$ to $10.88 \text{ MPa m}^{1/2}$. Adequate results of hardness were obtained, maximum of $20.93 \pm 0.25 \text{ GPa}$ and minimum of $15.76 \pm 0.63 \text{ GPa}$, and densification of $99.14 \pm 0.47 \text{ g/cm}^3$.

Key-words: Hardmetal. Fracture toughness. Vickers indentation. Spark plasma sintering. WC-10%Co.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	16
1.1 Aspectos Gerais	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivos específicos.....	17
1.3 Justificativas	18
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 Metal Duro.....	20
2.2 Produção do Metal Duro (WC-Co)	21
2.2.1 Ligante Co no metal duro	23
2.3 Aplicações do metal duro	24
2.4 Propriedades do Metal Duro.....	27
2.4.1 Dureza do metal duro	32
2.4.2 Tenacidade à fratura do metal duro	34
2.4.2.1 Cálculo da Tenacidade à Fratura	38
2.4.3 Dureza x Tenacidade à fratura	46
2.5 Termodinâmica do Sistema.....	47
2.5.1 Sistema W-C-Co	47
2.6 Moagem de Alta Energia – MAE	50
2.7 Sinterização.....	53
2.7.1 Sinterização Convencional do metal duro	55
2.8 Sinterização por plasma pulsado	57
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Materiais Utilizados	61
3.2 Mistura dos pós via MAE.....	62
3.3 Caracterização dos Pós	63
3.4 Determinação da Densidade Teórica das Misturas e Massa dos Pós	63
3.5 Processo de Sinterização SPS.....	64
3.6 Densificação das Pastilhas Sinterizadas	66
3.7 Preparação Metalográfica	67
3.8 Ensaio de Compressão	68
3.9 Ensaio de Dureza Vickers	68
3.10 Tenacidade à Fratura	69

3.11 Microscopia Confocal a Laser	73
3.12 Análise microestrutural e química semiquantativa	73
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Caracterização dos Pós	75
4.1.1 Análise do pó de WC.....	75
4.1.2 Análise do pó de Co	76
4.1.3 Análise da mistura WC-10%Co	77
4.2 Caracterização das amostras sinterizadas.....	78
4.3 Análise de densidade	82
4.4 Ensaio de Compressão	83
4.5 Análise da Dureza Vickers	83
4.6 Análise do comportamento das trincas	87
4.7 Análise da Tenacidade à Fratura	93
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	113
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
REFERÊNCIAS	115

ÍNICE DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo esquemático da produção de metal duro WC-Co.....	22
Figura 2 - Diagrama de Fases Pseudo - Binário WC-Co.....	23
Figura 3 - Uma série de ferramentas de metal duro	27
Figura 4 - Relação entre dureza, ductilidade e resistência à flexão, comparando ligas metálicas, cerâmicas e WC-Co	31
Figura 5 – Relação entre Tenacidade à fratura, K_{IC} versus ductilidade comparando cerâmica, WC-Co e ligas metálicas.....	31
Figura 6 - Esquema representativo de aplicação do método de indentação Vickers. (a) Indentação Vickers. (b) Medidas das diagonais de endentação	33
Figura 7 - Diagrama esquemático das características de indentação Palmqvist.....	35
Figura 8 - Modos básicos de solicitação da trinca	36
Figura 9 - Ilustração esquemática dos quatro modos de fratura em carbonetos cementados.....	37
Figura 10 - Ilustração esquemática das trincas radiais. (a) trincas Palmqvist (b) trincas medianas (c) trinca Palmqvist em vista superior e transversal (d) trinca mediana em vista superior e transversal.....	39
Figura 11 - Tenacidade à fratura versus dureza para uma gama de composições de metal duro	46
Figura 12 - Seção isotérmica do Diagrama de Fase Ternário W-C-Co em 1350°C .	48
Figura 13 - Diagrama de Fases do sistema WC–Co com variação do teor de carbono	49
Figura 14 - Seção vertical do diagrama de fases W-C-Co calculado em 10% em peso de Co.....	49
Figura 15 - (a) Colisão esfera-pó-esfera da mistura dos pós durante a MAE, (b) Colisão esfera-pó-esfera com maior resolução, (c) Colisão esfera-pó-parede do recipiente durante a MAE	51
Figura 16 - A parte superior mostra o processo de fechamento do canal poroso. A parte inferior mostra a formação de uma junção tripla, onde três fronteiras de grãos se encontram	54
Figura 17 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinterização por fase líquida.....	56
Figura 18 - Diagrama esquemático de um sistema SPS	58
Figura 19 - (a) Configuração da amostra na matriz de compactação (b) matriz na prensa de sinterização	58
Figura 20 - Dissipação de energia nos pontos de contato de partículas de pó na escala microscópica	59
Figura 21 - Fluxograma da Metodologia Proposta.....	61
Figura 22 - Moinho de Alta energia e jarra de metal duro com esferas de metal duro	62
Figura 23 - Montagem da matriz para sinterização via SPS.....	64
Figura 24 - Equipamento Spark Plasma Sintering.....	65

Figura 25 - Amostra sinterizada desembutida e embutida	68
Figura 26 – Modelo representativo de uma indentação Vickers com medição de trincas convencional.....	69
Figura 27 - Modelo representativo de uma indentação Vickers com medição proposta das trincas.....	70
Figura 28 - Equipamento Confocal a Laser Olympus LEXT OLS4000	73
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura no pó de WC. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x	75
Figura 30 - Mapeamento por área com espectro por EDS do pó de WC	76
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura no pó de Co. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x	76
Figura 32 – Mapeamento por área com espectro por EDS do pó de Co.....	77
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura na mistura WC-10%Co. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x.....	77
Figura 34 - Mapeamento por área com espectro por EDS na mistura WC-10%Co..	78
Figura 35 - Amostra de WC-10%Co sinterizada via SPS à 1200°C. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x.....	79
Figura 36 - Mapeamento por área com espectro por EDS na amostra WC-10%Co sinterizada via SPS à 1200°C	79
Figura 37 - Região da amostra sinterizada (WC-10%Co) analisada com EDS pontual	80
Figura 38 - Espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do compósito WC-10%Co sinterizado a 1200°C via SPS	81
Figura 39 - Amostras sinterizadas WC+10%Co indentadas. (a) carga de 2kgf (b) carga de 15kgf (c) carga de 30kgf (d) carga de 45kgf.....	84
Figura 40 – Esquema de medição das profundidades das indentações via microscopia confocal a laser (a) vista superior isométrica (b) vista frontal.....	85
Figura 41 – Relação entre Dureza x Carga x Profundidade da Indentação na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS à 1200°C.....	86
Figura 42 - EDS pontual em uma amostra trincada com carga de 45kgf	87
Figura 43 – Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 15kgf.....	88
Figura 44 - Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 30kgf	88
Figura 45 - Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 45kgf	89
Figura 46 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 15 kgf, com aumento de 10000x.....	90
Figura 47 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 30 kgf, com aumento de 5000x.....	90
Figura 48 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 45 kgf, com aumento de 5000x.....	91
Figura 49 - EDS pontual no final de uma trinca com carga aplicada de 15kgf	92
Figura 50 - EDS pontual no final de uma trinca com carga aplicada de 30kgf	93
Figura 51 - Tipo de medição da trinca. (a) trinca gerada com 15kgf (b) medição linear convencional (c) medição proposta.....	94
Figura 52 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 15kgf	95

Figura 53 - Trinca <i>l1</i> gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	96
Figura 54 - Trinca <i>l2</i> gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	96
Figura 55 - Trinca <i>l3</i> gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	97
Figura 56 - Trinca <i>l4</i> gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	97
Figura 57 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 30kgf	99
Figura 58 - Trinca <i>l1</i> gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	100
Figura 59 - Trinca <i>l2</i> gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	100
Figura 60 - Trinca <i>l3</i> gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição propost.....	101
Figura 61 - Trinca <i>l4</i> gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	101
Figura 62 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 45 kgf	103
Figura 63 - Trinca <i>l1</i> gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	104
Figura 64 - Trinca <i>l2</i> gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	104
Figura 65 - Trinca <i>l3</i> gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	105
Figura 66 - Trinca <i>l4</i> gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta.....	105
Figura 67 - Comprimento médio total das trincas, com as diferentes cargas de aplicação utilizadas	107
Figura 68 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 15 kgf	109
Figura 69 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 30 kgf	110
Figura 70 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 45 kgf	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades básicas das principais composições de metal duro	24
Tabela 2 - Propriedades Mecânicas do WC e outros materiais duros comuns.....	29
Tabela 3 - Classificação do tamanho de grão do WC.....	30
Tabela 4 - Equações utilizadas na avaliação da tenacidade à fratura do tipo Palmqvist	45
Tabela 5 - Capacidades típicas de diferentes tipos de moinhos	53
Tabela 6 - Velocidade da esfera de moagem, Energia Cinética, Freqüência de Impacto e Energia de impacto de diferentes tipos de moinhos.....	53
Tabela 7 - Especificações dos pós utilizados neste trabalho	61
Tabela 8 – Parâmetros do processo de mistura dos pós de WC + 10%Co	63
Tabela 9 - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização via SPS	65
Tabela 10 - Análise semiquantitativa dos elementos presentes na mistura WC-10%Co	78
Tabela 11 - Análise semiquantitativa dos elementos presentes na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS à 1200°C.....	80
Tabela 12 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, dos elementos presentes na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS a 1200°C.....	82
Tabela 13 - Densidade das amostras sinterizadas WC+10%Co	82
Tabela 14 - Dureza das amostras sinterizadas WC-10%Co em função das cargas aplicadas	85
Tabela 15 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, dos elementos presentes amostra sinterizada, trincada com carga de 45kgf.....	87
Tabela 16 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, do final da trinca gerada com carga aplicada de 15 kgf	92
Tabela 17 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, do final da trinca gerada com carga aplicada de 30 kgf.	93
Tabela 18 – Resultado da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 15 kgf	98
Tabela 19 – Resultados da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 30 kgf	102
Tabela 20 – Resultados da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 45 kgf	106
Tabela 21 - Cálculo da Tenacidade à Fratura na amostra WC-10%Co.....	108
Tabela 22 - Combinação de dureza e tenacidade à fratura obtidas com diferentes métodos de sinterização.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CLPS	<i>Conventional Liquid Phase Sintering</i>
EDS	Espectrômetro por Dispersão de Energia
FIT	Fator de Intensidade de Tensão
HFIHFS	<i>High Frequency Induction Heated Sintering</i>
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
HP	<i>Hot Press</i>
HPHT	<i>High Pressure High Temperature</i>
HRA	<i>Hardness Rockwell A</i>
HV	Dureza Vickers
IFT	<i>Indentation Fracture Toughness</i>
ISO	Organização Internacional de Padronização
LPS	<i>Liquid Phase Sintering</i>
K_I	Fator de intensidade de tensão no modo I
K_{IC}	Tenacidade à fratura
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFLE	Mecânica de fratura linear elástica
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> (Sinterização por Plasma Pulsado)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de Alumínio
C	Carbono
°C	graus Celsius
C_6H_{12}	Ciclohexano
cm	centímetro
Co	Cobalto
g	grama
GPa	Giga Pascal
K	graus Kelvin
kgf	quilograma-força
kN	Quilo Newton
Hz	Hertz
m	metro
mm	milímetro
MN	Mega Newton
Mo	Molibidênio
MPa	Mega Pascal
Nb	Nióbio
nm	nanômetro
SiC	Carbeto de Silício
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
μm	micrômetro
ν	Coefficiente de Poisson
W	Tungstênio
W	Watts
WC	Carboneto de Tungstênio
Ω	ohm

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Dureza.....	33
Equação 2 - Diâmetro médio.....	33
Equação 3 - Equação de Shetty.....	45
Equação 4 - Equação de Niihara.....	45
Equação 5 - Equação de Laugier.....	45
Equação 6 - Equação da ISO 28079.....	45
Equação 7 - Equação de Hanyaloglu.....	45
Equação 8 - Equação de Lankford.....	45
Equação 9 - Volume do cilindro.....	63
Equação 10 - Densidade teórica da mistura.....	63
Equação 11 - Massa total.....	64
Equação 12 - Densidade geométrica.....	66
Equação 13 - Densidade aparente.....	66
Equação 14 - Densificação geométrica.....	67
Equação 15 - Densificação aparente.....	67
Equação 16 - Fator de conversão HV para GPa.....	69
Equação 17 - Dureza de Indentação de Palmqvist.....	71

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Os carbonetos cementados WC-Co são amplamente utilizados como ferramentas de corte, usinagem e perfuração de rochas devido às suas excelentes propriedades, como dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste em uma ampla faixa de temperatura. Tornou-se a principal escolha para aplicações de metal duro hoje com 98% de componentes de metal duro feitos de WC-Co (Li *et al.*, 2019).

A tenacidade à fratura é um dos parâmetros mais importantes para aplicações de projeto e avaliação de desempenho de carbonetos cementados. Manter a tenacidade à fratura e maximizar a dureza é a principal preocupação da indústria de metal duro (SHEIKH *et al.*, 2015).

Muitos componentes de metal duro dependem da dureza do material e, embora várias propriedades relevantes da aplicação, como resistência ao desgaste, módulo de elasticidade e dureza sejam relativamente fáceis de se medir, a tenacidade à fratura, exige um esforço considerável, particularmente em materiais frágeis. Especificamente, a pré-trinca das amostras permaneceu um sério obstáculo (JINDAL, 2018).

O método de avaliação da tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos envolve o uso de um penetrador de diamante Vickers para induzir trincas radiais no material. Este método tem sido considerado um método atrativo devido à facilidade e baixo custo de condução de experimentos (KARIMI *et al.*, 2017).

Convencionalmente, existem poucos métodos para medir a tenacidade à fratura de material WC-Co homogêneo. Palmqvist, em 1957, demonstrou a significância potencial do trincamento indentado por indentação para caracterizar a dureza de materiais frágeis. Desde então, a determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) tem sido um foco de pesquisa de metal duro (KARIMI *et al.*, 2017).

Há uma diversidade de equações que foram e tem sido desenvolvidas para determinação da tenacidade à fratura. A análise do comprimento das trincas, convencionalmente, se dá de forma linear. Todavia, à temperatura ambiente, os metais duros exibem um comportamento de fratura frágil no nível macro, mas no nível micro são observadas a fratura frágil da fase de carboneto e a fratura dúctil da fase

de ligante, onde a trinca se propaga de forma não linear (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2014).

O processo de sinterização comumente utilizado para a produção de metais duros é a sinterização convencional por fase líquida sob altas temperaturas de sinterização. A técnica de sinterização por plasma pulsado (Spark Plasma Sintering - SPS), comparada ao processo convencional de sinterização e outros métodos, possui vantagens exclusivas, como alta taxa de aquecimento e temperatura de sinterização, pressão aplicada, condição de vácuo, comportamento de densificação monitorada. Além de possibilitar obtenção de estruturas altamente densificadas através da aplicação simultânea de pressão e aquecimento rápido, sinterizar estrutura em tempos menores e temperaturas inferiores (GHASALI *et al.*, 2018).

Devido a importância dessa propriedade para todas as aplicações do metal duro, o presente trabalho consistiu na avaliação da tenacidade à fratura do metal duro à base de WC com 10% de ligante cobalto, sinterizado via SPS, através de medidas de indentação Vickers, utilizando alternativamente uma modificação da metodologia de medição do comprimento das trincas.

1.2 Objetivos

O objetivo central desta pesquisa consiste na avaliação da tenacidade à fratura do metal duro à base de WC com 10% de ligante cobalto, sinterizado via plasma pulsado, através de medidas de indentação Vickers, apresentando uma modificação na metodologia de medição dos caminhos das trincas geradas.

1.2.1 Objetivos específicos

- Produzir pastilhas de metal duro convencional (WC-10%Co) através da sinterização por plasma pulsado e analisá-las quanto a sua tenacidade à fratura, de modo convencional, e de forma alternativa, mediante medições precisas dos reais comprimentos de trincas via microscopia confocal a laser.
- Comparar os resultados da tenacidade à fratura do modo convencional de Palmqvist com o método alternativo utilizado.

- Analisar a dureza Vickers das amostras com diferentes carregamentos, 2-15-30-45 kgf.
- Utilizar as equações de Shetty, Niihara, Laugier, ISO 28079, Hanyaloglu e Lankford, pra determinar a tenacidade à fratura.
- Verificar equivalência entre as equações utilizadas para cálculo da tenacidade à fratura.
- Analisar a microestrutura das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), possibilitando acompanhar as mudanças morfológicas, homogeneidade e efetividade da sinterização.
- Analisar o caminho percorrido pelas trincas e o motivo da sua sinuosidade via microscopia eletrônica de varredura.
- Utilizar o microscópio confocal a laser para medir o comprimentos das trincas de forma convencional e proposta neste trabalho.

1.3 Justificativas

O WC-Co mostra-se difícil de ser analisado através de ensaios mecânicos convencionais, principalmente para avaliação de sua tenacidade à fratura, devido a diversidade de equações encontradas na literatura e ao surgimento do campo de tensões residuais superficiais oriundas da preparação da amostra. Por isso, nas duas últimas décadas alguns trabalhos foram desenvolvidos para avaliar a tenacidade à fratura do WC-Co a partir dos ensaios de indentação Vickers.

A tenacidade à fratura, pode ser definida como a resistência que o material oferece ao surgimento e crescimento de uma trinca. A todo instante o metal duro está submetido a carregamentos, muitas vezes, cíclicos, o que leva a um desgaste na ferramenta de corte. As ferramentas de corte tem um custo bem elevado, e o seu mau funcionamento, ou uma falha ocorrida na indústria, gera um enorme prejuízo.

As trincas geradas no metal duro através da indentação Vickers, quando analisadas no nível micro, nota-se uma grande sinuosidade em seu percurso, causada por grãos duros de WC, fase dúctil do ligante e porosidade. Contudo esse caminho não é considerado pelo método convencional de medição.

A maioria dos estudos anteriores de tenacidade à fratura e suas conclusões são baseadas no método convencional de sinterização dos metais duros WC-Co. O método de sinterização por plasma pulsado, permite em tempos curtos, alcançar

densificação significativa em temperaturas inferiores de sinterização quando comparadas às técnicas convencionais.

Tal estudo é de interesse científico, pois propõe analisar a tenacidade à fratura do metal duro convencional WC-Co, com uma modificação da metodologia de análise das trincas, geradas pelo indentador Vickers, e utilização de uma técnica de sinterização por plasma pulsado. Além de não haver literatura explorando os resultados de K_{IC} conforme proposto neste trabalho.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metal Duro

Os metais duros ou carbonetos cementados, descobertos por Karl Schröter em 1922, são um dos produtos de metalurgia do pó mais difundidos em todo o mundo. A razão para isso é a excelente combinação de dureza e tenacidade à fratura em comparação com outros materiais de corte, como aços diamantados ou de alta velocidade (GARCÍA *et al.*, 2018).

Definido como um compósito que consiste em uma fase dura e uma fase ligante, sinterizados em pós metálicos em fase líquida (SU *et al.*, 2014). A fase dura é composta por grãos de carbeto de tungstênio (WC), sendo o elemento principal, e em algumas aplicações, é também composto 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, consiste de cobalto ou níquel, podendo também ser substituída por ferro, proporciona tenacidade e plasticidade ao material (PRAKASH, 2014).

Composto das sílabas “cer” da cerâmica e “met” do metal, o nome “cermet” foi introduzido nos anos após a Segunda Guerra Mundial. Originalmente, essa nova expressão deveria descrever materiais que combinam as propriedades favoráveis dos materiais cerâmicos (dureza e resistência ao desgaste) com os dos metais (especialmente tenacidade). Os termos “metal duro” e “carbonetos cementados” são completamente equivalentes. No entanto, os “metais duros” são preferencialmente usados na Europa (em alemão, a palavra “Hartmetall” é usada), enquanto nos EUA e na literatura inglesa, “carbonetos cementados” é usado (ETTMAYER; KOLASKA; ORTNER, 2014).

O desenvolvimento do metal duro teve início na Alemanha na década de 1920, por Karl Schröter, nos laboratórios de pesquisa de Osram em Berlim, por meio da sinterização de carboneto de tungstênio com ligante cobalto em fase líquida (BROOKES, 1995).

O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da OSRAM tentou reduzir a fragilidade do WC adicionando ferro ou níquel para sinterizá-lo em um material dúctil, da mesma forma que foi realizado com o tungstênio antes da introdução do Processo *Coolidge*. Inicialmente não funcionou de todo. Seu trabalho quase foi abandonado quando um

colega de trabalho com o nome Matthieu propôs misturar pó de ferro com o pó de WC da mesma forma que foi feito para o tungstênio antes da introdução do processo de Coolidge. Os primeiros experimentos de Schröter para sinterizar WC com adições de Ni produziram resultados variados. Assim, as adições de Fe e Ni foram então substituídas por pó de cobalto e o resultado foi surpreendente, este material metal-cerâmico era de fato adequado para a produção de matrizes de desenho para fios de tungstênio relativamente grosseiros. Esta composição original perdurou na década de 1990 como padrão na indústria e permanece até os dias atuais (ORTNER *et al.*, 2015).

O sucesso do metal duro deve-se às suas propriedades mecânicas excepcionais, e às condições termodinâmicas favoráveis no processamento de materiais por sinterização em fase líquida. A sua produção mundial tem aumentado impressionantemente para as diversas áreas de aplicação. A indústria automobilística, em particular, pela necessidade de fabricação de partes metálicas com geometrias complexas e uma produção em maior escala, tem ajudado de forma significativa o avanço das tecnologias de fabricação do metal duro (MARI, 2016).

2.2 Produção do Metal Duro (WC-Co)

A produção do metal duro é um processo metalúrgico de pó que envolve algumas etapas. Os pós de metal e cerâmicos são misturados e depois moídos em moinhos de alta ou baixa energia conforme os tipos ou classes dos mesmos. Após a moagem úmida, o pó é secado para remover o líquido de moagem. Após, a prensagem (compactação) e conformação são feitas para consolidar os pós soltos em um corpo compactado com uma forma específica. E por fim, é realizado o processo de sinterização (MARI, 2016).

A Figura 1 apresenta um processo de produção de metal duro WC-Co.

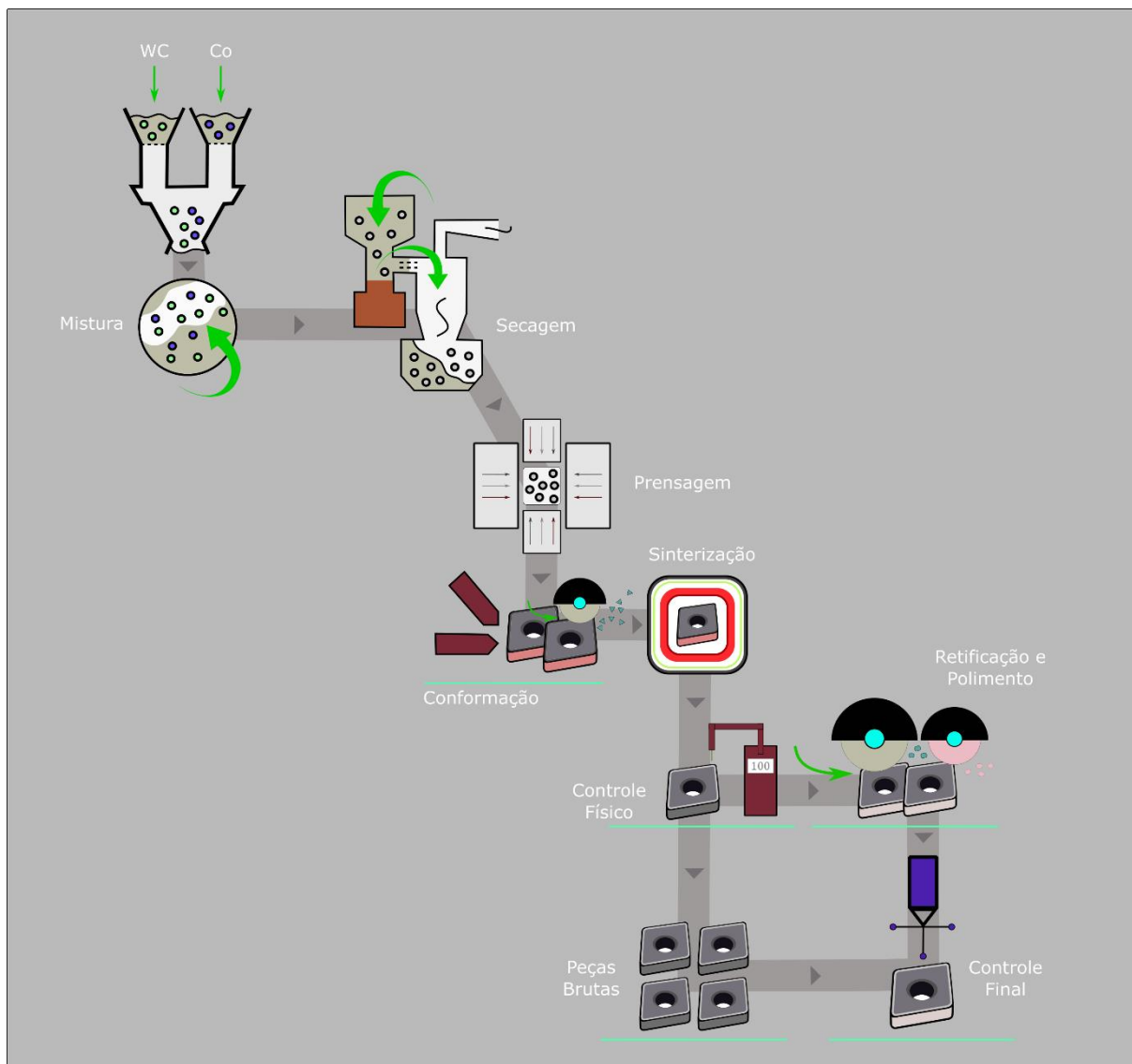


Figura 1 - Modelo esquemático da produção de metal duro WC-Co (Elaboração própria).

Para obtenção do metal duro WC-Co o processo utilizado pela indústria é o da sinterização por fase líquida do pó de carbeto de tungstênio com o pó de cobalto, na temperatura de aproximadamente 1500°C (TORRES, 2009).

O diagrama de fases pseudo-binário para o sistema WC-Co, apresentado na Figura 2, refere-se ao equilíbrio de fases de ligas estequiométricas das composições WC_xCo. Como mostrado no diagrama, o líquido eutético (ponto onde o equilíbrio é invariante, o equilíbrio entre três fases ocorre a uma determinada temperatura e as composições das três fases são fixas) surge a partir de 1320°C RAUTALA; NORTON, 1952). A partir desta temperatura o cobalto sofre fusão e se difunde entre os grãos de carbeto de tungstênio, ocasionando assim uma contração linear de 25 a 30% possibilitando atingir a densidade desejada (SANDS & SHAKESPERE, 1966).

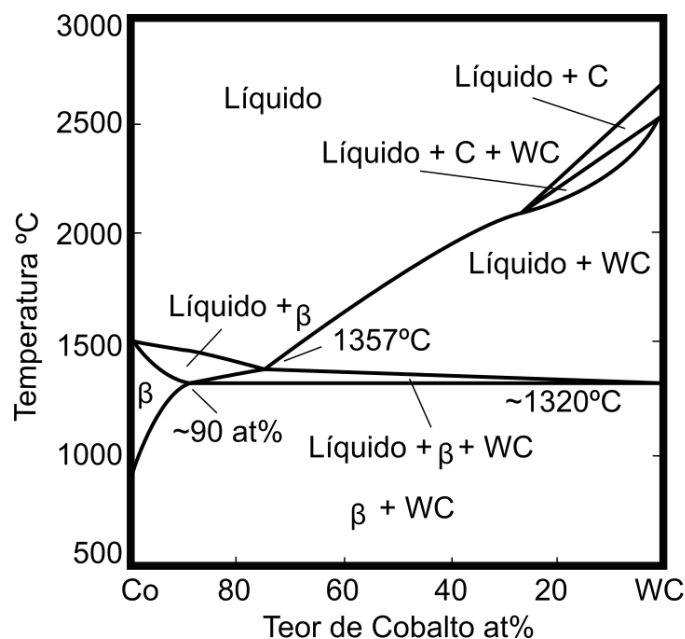


Figura 2 - Diagrama de Fases Pseudo - Binário WC-Co (Adaptado de RAUTALA; NORTON, 1952).

2.2.1 Ligante Co no metal duro

Em geral, a indústria de metal duro usa o cobalto como matéria-prima para a produção do metal duro WC-Co (PASQUAZZI *et al.*, 2018).

Desde a primeira comercialização do metal duro em 1926, uma extensa pesquisa foi realizada para os sistemas WC-Co. A adição de Co leva a excelente molhabilidade e adesão ao carboneto de tungstênio e exibe uma solubilidade dependente da temperatura que ajuda a sinterização resultando em produtos com ductilidade excelentes. Além disso, a resistência ao desgaste e a tenacidade à fratura, da mesma forma, podem ser aprimoradas significativamente pela adição de Co (ZHANG; HASSAN SAEED; LI, 2018).

Quando há aumento na quantidade de ligante Co e/ou tamanho de grão WC a tenacidade à fratura aumenta e há redução na dureza do material. Essa é a razão do metal duro WC-Co com 5% - 10% de Co ser um material promissor, visto que oferece um bom equilíbrio de dureza e tenacidade à fratura (SIWAK; GARBIEC, 2016). As propriedades básicas das principais composições de metal duro WC-Co e WC-Co com carbetos auxiliares são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades básicas das principais composições de metal duro (Adaptado de ZHENGUI, 1998)

Propriedades	Composição			
	WC-3Co	WC-10Co	WC-20Co	WC-10Co-22(Ti, Ta, Nb, Mo)C
Dureza (<i>HV</i>)	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.m ^{1/2})	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

2.3 Aplicações do metal duro

Desde a sua descoberta, os metais duros continuam sendo os melhores materiais para aplicações caracterizadas por desgaste e abrasão intensivos, cargas de alto impacto, choques térmicos, altas cargas de flexão e compressão, temperaturas elevadas e fadiga severa (KONYASHIN *et al.*, 2018).

Os produtos de metal duro ajudam a aumentar o desempenho, a produtividade e a vida útil e, como tal, ajudam a usar todos os recursos disponíveis com mais eficiência. Sua combinação única de dureza e tenacidade à fratura, em comparação com outros materiais de corte, como aços diamantados ou de alta velocidade, os torna atraentes para muitas aplicações industriais (PRAKASH, 2014).

O carboneto de tungstênio despertou interesse por causa de suas propriedades versáteis na fabricação de ferramentas de corte. Possui uma ampla gama de aplicações para fabricação de bolas de caneta esferográfica, rolamentos, bicos, joias, munições, ferramentas de corte e perfuração e equipamentos eletrônicos e de

mineração. Devido à sua alta dureza, mais da metade do WC produzido anualmente é usado na fabricação de ferramentas de corte (ZHANG; HASSAN SAEED; LI, 2018).

Constantemente, as peças de desgaste de metal duro estão sujeitas a ambientes críticos. Por conseguinte, é um desafio prolongar a vida útil das peças de metal duro, pois sua resistência ao desgaste e dureza precisam ser melhoradas sem minimizar a tenacidade à fratura (KONYASHIN *et al.*, 2018).

Por esta razão, há um crescimento contínuo em inovações para aplicações de metal duro com a intenção de combater o desgaste em diversos setores que podem ser citados como agricultura, aeroespacial, metal, construção, mineração, transporte, entre outros, em alguns tipos de ferramentas a base de metal duro como, barras, brocas, fresas, limas, pastilhas para usinagem, etc (GARCÍA *et al.*, 2018).

Abaixo estão descritas algumas aplicações do metal duro extraídas da empresa DURIT METAL DURO, 2020:

Empanques mecânicos e controle de fluxo: A utilização de metal duro otimiza a eficiência produtiva, conferindo uma vantagem competitiva notável em elementos como bombas, válvulas, empanques mecânicos, bem como em toda a tecnologia de controle de fluxo.

Petróleo, gás e química: O metal duro é um material utilizado há largos anos nestas indústrias. A razão é a seguinte: em terra ou offshore as condições são extremas. O permanente contato com areia, partículas sólidas e líquidos é altamente desgastante, em todas as fases do processo de extração.

Indústrias farmacêutica e química: Grandes lotes de produção causam desgastes excessivos no que tange às ferramentas para as indústrias farmacêuticas e químicas, sendo necessárias ferramentas de prensagem de pós altamente resistentes ao desgaste. Desta forma, o uso de metal duro oferece vantagens únicas. A durabilidade das ferramentas pode atingir até 50 vezes a de uma ferramenta em aço e o tempo de inatividade é reduzido de forma considerável.

Indústria de conformação e corte de chapa: os fabricantes deste setor têm estado sob forte pressão econômica há largos anos, sendo forçados a conceber produtos cada vez mais complexos utilizando diversas tecnologias a baixo custo. O uso de metal duro permite otimizar significativamente a eficiência produtiva e econômica. Aplicações mais comuns onde se encontram ferramentas durit: embalagens metálicas, produção de recipientes metálicos, punçionamento, conformação, entre outros.

Engenharia mecânica e industrial: As exigências são cada vez maiores quanto à eficiência, produtividade e rentabilidade de máquinas e fábricas. Tendo estes fatores em consideração, os componentes utilizados devem cumprir com requisitos de dureza, resistência mecânica e precisão dimensional.

Indústria de processamento de papel: O metal duro garante resultados de excelência e um aumento de produtividade no processamento de papel, cartão e pastas celulósicas especiais. Comparado ao aço temperado, o metal duro apresenta resistência à compressão e ao desgaste significativamente superior. Outra característica fundamental do metal duro é a sua estabilidade dimensional, permitindo um aumento da precisão dimensional. Estes fatores aliados a um acabamento superficial fino traduzem-se numa excelente performance de corte.

Indústria de processamento de pós: Pós e granulados são processados em qualquer setor industrial. No que diz respeito à moagem e mistura de materiais de difícil processamento, indústrias de tinta e revestimentos, por exemplo, o metal duro aumenta a produtividade devido à sua alta resistência ao desgaste.

Moagem e reciclagem: A moagem de materiais recicláveis é extremamente exigente para ferramentas e componentes. Neste campo o metal duro apresenta menos fragilidade que os cerâmicos e uma resistência ao desgaste e à compressão muito superior ao aço e a outros materiais convencionais. Estas são as razões que fazem com que o metal duro seja cada vez mais importante no crescimento da indústria da reciclagem. É particularmente adequado para soluções de mistura e moagem, contribuindo decisivamente para um aumento de produtividade.

Indústria de refratários: As ferramentas para prensagem de pós em metal duro são já amplamente utilizadas dada a sua eficácia em ambientes altamente desgastantes. A escolha adequada de grau de metal duro é fundamental para o correto desempenho e tempo de vida das ferramentas. Matrizes de prensagem, moldes, entre outros, para a indústria dos refratários são habitualmente compostos por segmentos de metal duro, obtendo vantagens consideráveis no que respeite ao desgaste e resistência à compressão. Estes caracterizam-se pela estabilidade e precisão dimensional e qualidade do acabamento superficial.

Industria alimentar: O Metal Duro pode ser usado de forma segura na indústria alimentar e apresenta muitas vantagens. O metal duro apresenta elevada resistência à corrosão, e este aspecto facilita a limpeza dos componentes com solventes quimicamente agressivos, tal como os aços inoxidáveis. Alguns exemplos de

aplicações alimentares com componentes em metal duro são pás de misturadores, réguas de laminação, pinos de homogeneização, entre outros.

A Figura 3 ilustra algumas das ferramentas de metal duro utilizadas pelas indústrias.



Figura 3 - Uma série de ferramentas de metal duro (SUMITOMO, 2020).

2.4 Propriedades do Metal Duro

As boas propriedades do metal duro WC-Co se devem principalmente às propriedades intrínsecas de WC e Co, bem como à excelente molhabilidade entre Co e WC, proporcionando uma boa combinação de alto módulo de Young, alta dureza e tenacidade à fratura moderada. Incluindo alto ponto de fusão (2600-2850 °C), elevada dureza (16-22 GPa 500g de carga Vickers), alta tenacidade à fratura (28 MPa m^{1/2}) e alta condutividade térmicas (PRAT *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019).

A resistência de um metal duro pode ser controlada pelas propriedades da fase dura, do ligante metálico dúctil bem como pelas interfaces de carboneto-carboneto e carboneto-ligante (PRAKASH, 2014).

As propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização, que por sua vez é influenciada pelas

características dos pós iniciais: WC e Co. A quantidade de cobalto está diretamente relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quando a quantidade de cobalto é aumentada a dureza do material diminui e a tenacidade à fratura aumenta. O aumento da dureza sem comprometer a tenacidade à fratura e elevada resistência ao desgaste são as principais propriedades mecânicas desejadas na fabricação desses produtos estruturais (TORRES; SCHAEFFER, 2009).

Abaixo estão descritas algumas propriedades do metal duro segundo Prakash, 2014.

Dureza: Está correlacionada diretamente com a resistência do material da ferramenta de corte. É medida usando um teste de Vickers (HV), ou o teste de Rockwell (HRA). Como muitas outras propriedades do metal duro, existe a flexibilidade de projetar valores de dureza específicos alterando a composição do teor de cobalto e o tamanho do grão do WC.

Tenacidade à fratura - É medida através do teste de indentação Vickers (HV), e quanto maior a tenacidade à fratura de um material, melhor será a resistência ao choque, vibração, desalinhamentos, trincamentos e outras imperfeições no sistema de usinagem. Torna-se difícil a medição devido a dificuldades na introdução de trincas com uma geometria conhecida. Os valores típicos da tenacidade à fratura por tensão no plano estão na faixa de 7 a 25 $\text{MPa}\sqrt{m}$. Valores considerados muito mais altos do que materiais duros similares, como cerâmicas que apresentam tenacidade à fratura de 2 a 8 $\text{MPa}\sqrt{m}$.

Rigidez: É um dos materiais de elevada rigidez, com um módulo de Young cerca de três vezes o do aço e seis vezes o do alumínio.

Densidade: Os metais duros são muito densos se possuem quantidades significativas de WC, é possível alcançar uma densidade de até 15g/cm^3 . Densidades mais baixas podem até ser adaptadas utilizando quantidade mais elevada de Co, de até $4\text{-}5\text{g/cm}^3$. A alta densidade confere ao metal duro uma impressão bastante adequada ao manipular produtos, entretanto, quando há exigência de propriedades específicas, torna-se desvantajoso.

Resistência à compressão: Os valores de resistência à compressão de 4 a 8 kNmm^{-2} tornam os metais duros um dos materiais mais resistentes disponíveis, testificando seu uso na fabricação de diamantes como bigornas e em rolos quentes para materiais metálicos.

Resistência à tração: É medida usualmente por um teste de flexão. Possui um valor menor comparada a resistência à compressão, com $2,4 \text{ kN mm}^{-2}$. Porém, é muito mais forte que a maioria dos outros materiais.

Resistência ao desgaste: O desgaste da ferramenta de corte é resultado de fenômenos físicos, químicos e termomecânicos. Isso ocorre devido a operação de mecanismos simples de desgaste tais como difusão, abrasão, adesão, oxidação, entre outros, juntamente com uma ação predominante de um ou mais deles em circunstâncias diferentes. O WC-Co vem sendo escolhido para a maioria das aplicações por demonstrar uma excelente resistência ao desgaste.

Resistência à abrasão e à erosão: o metal duro possui uma combinação única de resistência, dureza e tenacidade à fratura em comparação com outros materiais duros. Em função dessa ótima combinação, é o material mais resistente ao desgaste disponível para utilização em ambientes críticos de abrasão e erosão.

Expansão térmica e condutividade – A condutividade térmica dos metais duros apresenta valores variáveis, entre 70 e $120 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, dependendo de fatores como teor de cobalto, tamanho de grão do carboneto de tungstênio e presença de fases secundárias de metal duro. Sendo, aproximadamente, duas vezes maior que a do aço rápido (FERNANDES *et al.*, 2018).

As propriedades físicas e mecânicas básicas do WC incluem alto módulo de elasticidade, alta dureza e alta condutividade térmica. A Tabela 2 compara os valores dessas propriedades básicas, juntamente com os de vários outros materiais duros comuns (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

Tabela 2 - Propriedades Mecânicas do WC e outros materiais duros comuns (Adaptado de FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

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	1e^{19} - 1e^{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	1e^9 - 1e^{12}
Al_2O_3	343-390	1200-2060	500-2700	26-38,5	1e^{20} - 1e^{22}

O tamanho do grão de metal duro tem uma forte influência nas propriedades do material. O crescimento de grãos de WC é um problema comum na sinterização de metal duro devido aos seus efeitos nas propriedades mecânicas, como a tenacidade à fratura (KARIMI *et al.*, 2017). A tendência de diminuir o tamanho dos grãos da WC e, assim, melhorar as propriedades tem sido um trabalho em andamento nas últimas décadas. A principal vantagem em se utilizar um tamanho submicrométrico é a alta dureza e resistência combinadas com alta resistência à compressão e resistência ao desgaste abrasivo (PRAKASH, 2014).

Nos últimos anos, o metal duro WC-Co de granulação grossa, que oferece propriedades de alta tenacidade à fratura sem sacrificar a dureza e resistência ao desgaste, tem sido amplamente aplicado em condições extremas: perfuração, mineração, corte e usinagem. Geralmente, a dureza do carboneto cementado WC-Co de granulação grossa é menor que a da granulação fina. Mas o metal duro de grão grosso pode efetivamente evitar a extensão de pequena trinca que pode existir na interface de WC-WC e WC-Co, onde a trinca precisa de mais energia para contornar ou passar. Contudo, ainda é difícil sintetizar carboneto cementado de granulação grossa em boa combinação de alta resistência ao desgaste, dureza e tenacidade à fratura (HE *et al.*, 2018). A Tabela 3 apresenta a classificação dos tamanhos de grão do WC.

Tabela 3 - Classificação do tamanho de grão do WC (Adaptado de LIU, 2014).

Tamanho de Grão (µm)	Designação
< 0,2	Nano
0,2 – 0,5	Ultrafino
0,5 – 0,8	Submicrométrico
0,8 – 1,3	Fino
1,3 – 2,5	Médio
2,5 – 3,5	Grosso médio
3,5 – 6,0	Grosso
> 6,0	Extra grosso

O desempenho do metal duro é determinado por uma combinação de propriedades mecânicas que o diferenciam de ligas metálicas e cerâmicas. A Figura 4 mostra que WC-Co é equivalente a materiais cerâmicos em termos de dureza. No entanto, tem uma resistência à flexão e ductilidade muito maior do que os materiais cerâmicos tradicionais. Em contrapartida, não possui a ductilidade excepcional das ligas metálicas, mas possui dureza e resistência muito maiores. Portanto, WC-Co é um material que abrange uma faixa de propriedades mecânicas entre cerâmica e metais. A Figura 5 mostra ainda a posição única do WC-Co em relação aos metais e cerâmicos quando se considera a ductilidade e tenacidade à fratura (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014). Este material abrange uma gama de aplicações que não podem ser combinadas ou substituídas por qualquer metal ou material cerâmico conhecido atualmente.

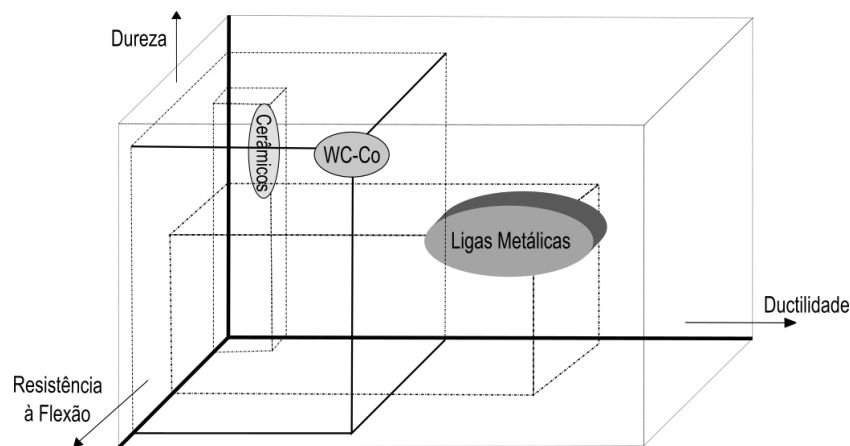


Figura 4 - Relação entre dureza, ductilidade e resistência à flexão, comparando ligas metálicas, cerâmicas e WC-Co (Adaptado de FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

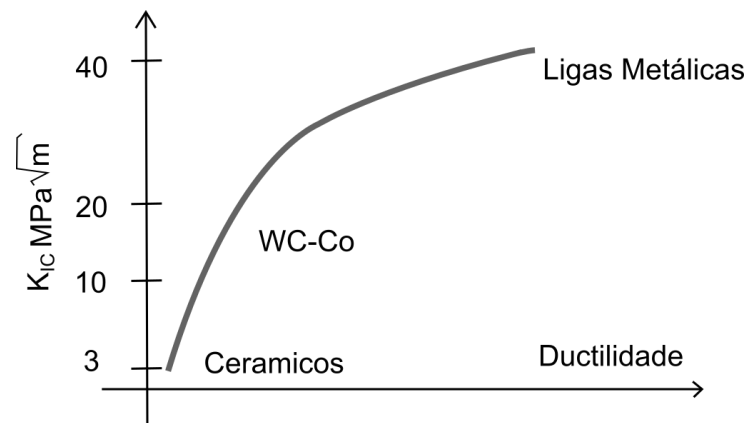


Figura 5 – Relação entre Tenacidade à fratura, K_{IC} versus ductilidade comparando cerâmica, WC-Co e ligas metálicas (Adaptado de FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

2.4.1 Dureza do metal duro

Dureza é a capacidade do material em resistir à deformação plástica localizada e é uma das propriedades mais críticas para aplicações de metal duro (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2014a).

Existe uma ligação geral entre a dureza e a natureza da composição e da microestrutura dos carbonetos cementados do tipo WC, que varia de acordo com o tamanho do grão do WC e o conteúdo e a distribuição do ligante (LIU, 2014).

O teste de dureza Vickers (HV), de acordo com a norma ISO 3878, ASTM E 92-82, é o mais comum para metal duro, seguido de popularidade pela dureza Rockwell do teste de escala A (ISO 3738, ASTM B294). O teste de dureza Knoop (HK) (ISO 22394) também é usado quando a anisotropia do material é de interesse, como é o caso em cristais WC (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2014b).

A dureza do metal duro pode variar a medida que se altera o teor de cobalto, o tamanho do grão do WC e condições de processamento. A flexibilidade permite projetar valores de dureza específicos alterando a composição. Comparado a maioria dos materiais cerâmicos, os carbonetos cementados são muito mais duros (LIU, 2014).

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. A carga é aplicada normalmente durante um determinado tempo. A Figura 6 demonstra um esquema representativo de aplicação do método de indentação Vickers.

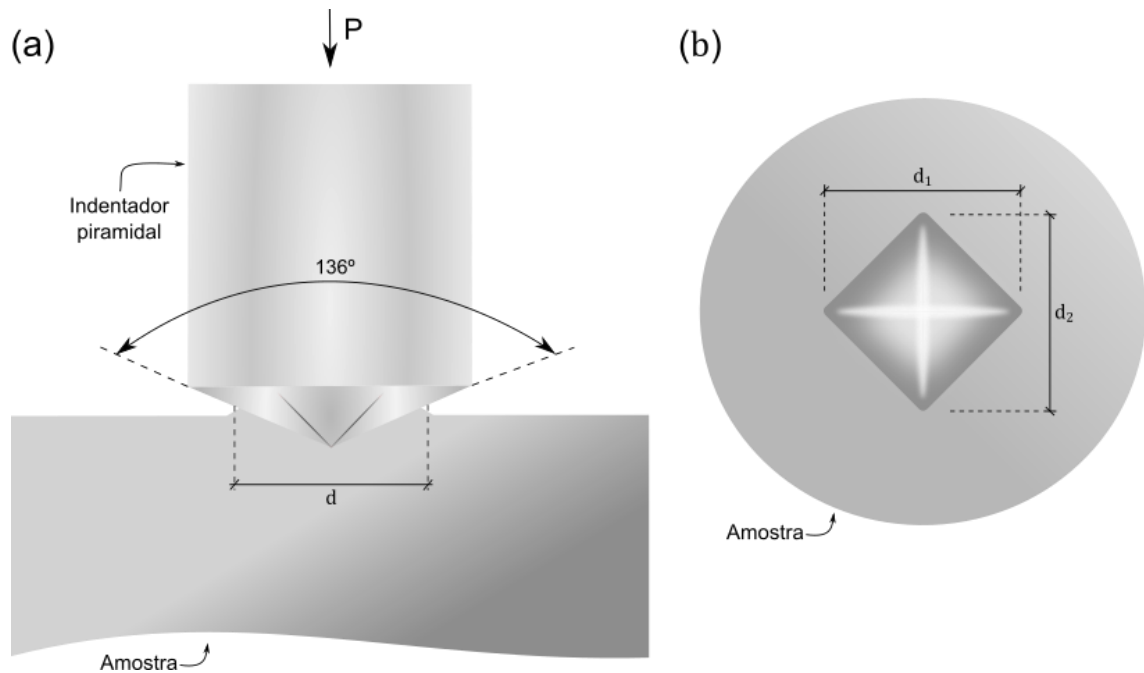


Figura 6 - Esquema representativo de aplicação do método de indentação Vickers. (a) Indentação Vickers. (b) Medidas das diagonais de indentação (Elaboração própria).

O ensaio de dureza Vickers possui inúmeras vantagens com relação aos processos Rockwell e Brinell, tais como: fornecer uma escala contínua de dureza, medindo todas as gamas de valores de dureza numa única escala; produzir impressões extremamente pequenas e, que na maioria dos casos, não comprometem funcionalmente as peças, mesmo as acabadas; o penetrador, por ser de diamante, é praticamente indeformável. Aplica-se a materiais de qualquer espessura, e pode também ser usado para medir micro dureza (PODCHIBIAKIN, 2003).

De acordo com a norma ASTM E 92-82, pode-se determinar a dureza com a equação 1:

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2} \quad (1)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2)$$

Onde HV é a dureza (kgf/mm^2), P é a carga (Kgf) e d é o diâmetro médio das diagonais (mm).

2.4.2 Tenacidade à fratura do metal duro

A tenacidade à fratura é uma medida da resistência dos materiais à propagação de trinca (HARTMETALLE *et al.*, 1983). A tenacidade, pode ser definida como a medida da capacidade de um material absorver energia até que fracture. Em certos casos, ela pode ser entendida como uma propriedade que indica a resistência do material à fratura quando uma trinca se faz presente (CALLISTER, 2000).

O metal duro é geralmente considerado um material frágil, quando observado no nível macro, e o principal modo de falha para a maioria das aplicações de ferramentas envolve trincar ou fraturar. A fim de minimizar e eliminar a possibilidade de falha catastrófica durante o serviço, a tenacidade à fratura (K_{IC}) do WC-Co deve ser considerada uma propriedade mecânica fundamental (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

O WC-Co tem a maior tenacidade à fratura de todas as combinações possíveis de metais ligantes de grupos de carboneto de metal de transição devido relativamente à alta resistência à fratura de WC em comparação com outros carbonetos. Isso foi confirmado pela alta resistência à fratura do WC (50 J/m^2) em comparação com a energia superficial de aproximadamente $2\text{--}3 \text{ J/m}^2$ (CHIPISE; JAIN; CORNISH, 2018).

O teste de tenacidade à fratura por indentação tem sido considerado um método atrativo para avaliar a tenacidade dos materiais cerâmicos devido à facilidade e baixo custo de condução experimentais. O método predominante até hoje envolveu o uso de um penetrador de diamante Vickers para induzir trincas radiais no material (KARIMI *et al.*, 2017).

A quantificação da tenacidade à fratura foi reconhecida por Palmqvist, em termos empíricos, muito antes dos métodos mecânicos de fratura analítica serem desenvolvidos. Palmqvist trabalhou com carbonetos metálicos e usou um penetrador piramidal de diamante Vickers para produzir os padrões de trinca. Com uma visão considerável, ele conseguiu estabelecer algumas das variáveis mais importantes no processo de fratura, incluindo a dureza (ANSTIS GR, 1981).

A tenacidade à fratura de Palmqvist pode ser deduzida a partir do comprimento total das trincas produzidas nos cantos opostos de uma indentação de Vickers e da dureza do corpo de prova. A indentação e a medida do comprimento da trinca são a distância entre o início da trinca e onde a trinca termina, para ambas as direções

diagonais. O comprimento total da trinca é a soma de ambos os valores menos a soma das diagonais de indentação (KARIMI *et al.*, 2017).

A Figura 7 mostra um diagrama esquemático das características de indentação Palmqvist, onde l_n é o comprimento da trinca, d_1 e d_2 são valores individuais das diagonais do indentador, a é a metade da impressão da diagonal do indentador ($d/2$) e c é o tamanho da trinca somado a metade da diagonal da indentação ($c = l + a$).

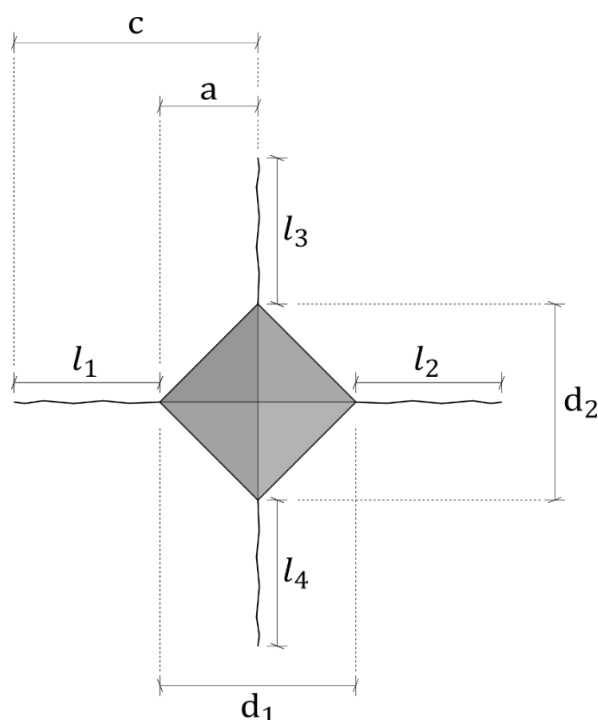


Figura 7 - Diagrama esquemático das características de indentação Palmqvist (Elaboração própria).

Os métodos de teste convencionais adotados para a determinação da tenacidade à fratura exigem amostras grandes para satisfazer a condição de tensão plana. Desde que a Palmqvist inicialmente demonstrou a significância potencial do trincamento induzido para caracterizar a tenacidade à fratura de materiais frágeis, o teste de tenacidade à fratura por indentação (IFT) na determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) de materiais frágeis em pequenas escalas tem sido o foco de pesquisa há meio século passado. Devido aos requisitos do tamanho e forma da amostra no teste de fratura convencional, há poucas escolhas diferentes de IFT quando a amostra de teste é pequena (KARIMI *et al.*, 2017).

O conceito de K_I é derivado da mecânica de fratura linear elástica (MFLE). É uma medida da magnitude do campo de tensão na região da ponta da trinca,

conhecido como Fator de Intensidade de Tensão (FIT). Quando o algarismo romano “I” é fixado em K como um subscrito, ele se refere à condição de falha de modo de tração ou abertura. Assim, a quantidade conhecida como tenacidade à fratura, K_{IC} , refere-se ao valor crítico do fator de intensidade de tensão no modo de abertura quando a fratura inicia e ocorre propagação instável de trinca. Uma parte dessa definição é o sub-script “c”, pois considera-se que se refere à propagação de trincas críticas ou catastróficas. Como tal, é geralmente referido à condição particular de crescimento de trincas que se processa de forma rápida e completa através da amostra de teste. De fato, vários testes padronizados de tenacidade à fratura apresentam exatamente uma fratura catastrófica com a única pré-trinca se propagando completamente através da amostra de teste, uma vez que o K_{IC} é atingido na ponta da trinca durante o carregamento (HAAG, 2015; QUINN; BRADT, 2007).

A trinca em uma placa plana pode ser solicitada conforme os três modos básicos, apresentados na Figura 8. Sendo, modo I, abertura, no qual os deslocamentos das superfícies da trinca são perpendiculares ao plano da trinca; modo II, cisalhamento no plano ou deslizamento, ocorrem deslocamentos relativos, no plano da trinca, entre os pontos das duas faces, sendo os deslocamentos relativos na direção perpendicular à frente de trinca; modo III, rasgamento, é causado pelo cisalhamento fora do plano da chapa, onde os deslocamentos relativos entre os pontos da superfície ocorrem no plano da trinca, na direção paralela à frente de trinca.

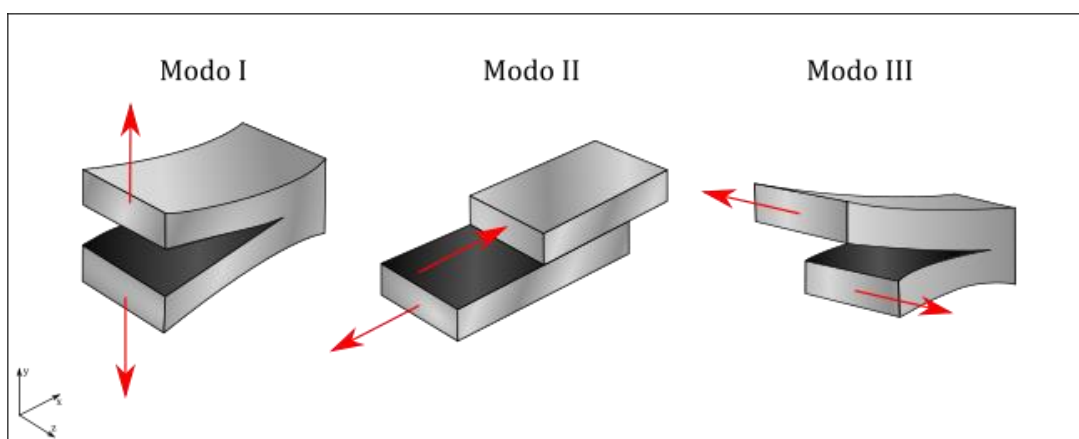


Figura 8 - Modos básicos de sollicitação da trinca (Elaboração própria).

O modo I é considerado o mais importante, com inúmeras aplicações práticas nos projetos de engenharia, sendo, portanto, o mais estudado. As formulações e abordagens do modo I podem ser estendidas aos modos II e III. A superposição dos

três modos descreve o modo geral de sollicitação de uma trinca, denominado modo misto ou combinado (BORGES, 2010).

A tenacidade à fratura calculada convencionalmente, considera as trincas de forma linear, desconsiderando a sinuosidade do caminho percorrido pela mesma. À temperatura ambiente, os metais duros exibem um comportamento de fratura frágil no nível macro, mas no nível micro são observadas a fratura frágil da fase de carboneto e a fratura dúctil da fase de ligante. Os carbonetos cementados em duas fases têm os quatro modos de fratura a seguir, mostradas na Figura 9 (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2014).

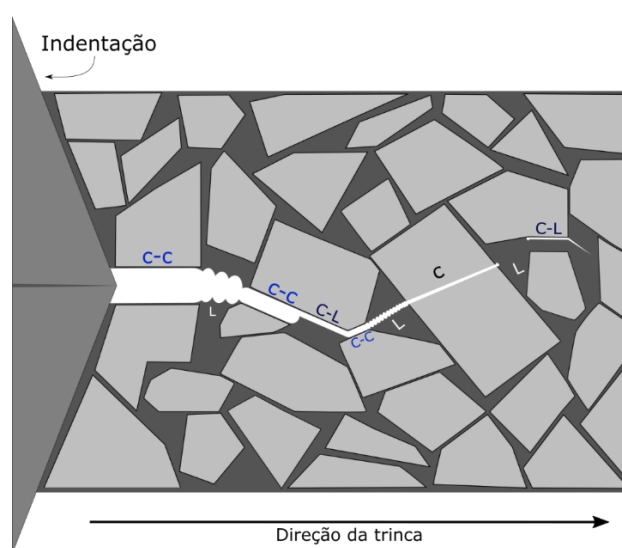


Figura 9 - Ilustração esquemática dos quatro modos de fratura em carbonetos cementados (Elaboração própria).

Onde:

C: fratura transgranular através dos grãos de carboneto.

C-C: fratura intergranular da fase de carboneto ao longo dos limites de carboneto-carboneto.

C-L: fratura ao longo ou perto das interfaces carboneto-ligante.

L: fratura dúctil através da fase ligante.

2.4.2.1 Cálculo da Tenacidade à Fratura

A técnica de indentação de Vickers foi introduzida na comunidade de fraturas cerâmicas por Evans e Charles há aproximadamente 45 anos atrás. Surgiu em um período na qual uma atenção considerável estava centralizada na natureza da deformação e da trinca em torno das indentações Vickers, um campo que ficou conhecido como mecânica de indentação. A explanação de Evans e Charles não era muito extensa em nenhuma medida, mas inegavelmente sugeriu que se pudesse utilizar as trincas que emanam dos cantos de uma indentação de micro dureza Vickers de alta carga de teste para determinar a tenacidade à fratura de materiais frágeis. Eles apresentaram uma equação generalizada e uma curva de calibração normalizada que pareciam se aplicar a diversos materiais, alguns com trincas Palmqvist e outros com trincas medianas. Parecia que essa técnica poderia ser um teste universal de tenacidade à fratura. De certa forma, foi muito conveniente (EVANS; CHARLES, 1976).

A posteriori, vários outros autores usaram métodos semelhantes de ajuste de curva e análises dimensionais para relacionar os comprimentos de trinca gerados a partir de uma indentação Vickers com a tenacidade à fratura para as misturas de trincas Palmqvist e medianas, e para cada tipo de trinca independentemente. Muitos dos pesquisadores ficaram intrigados com os resultados, o que levou a uma proliferação de inúmeras modificações de equações para satisfazer esses pesquisadores na busca por um valor satisfatório da tenacidade à fratura (QUINN; BRADT, 2007).

As principais dificuldades na determinação precisa dos valores de tenacidade à fratura são: identificação do tipo de trincas formadas (demonstrada na Figura 10), medições precisas do comprimento da trinca e aplicação de uma equação adequada do modelo de trincas (ĆORIĆ; MAJIĆ RENJO; ĆURKOVIĆ, 2017).

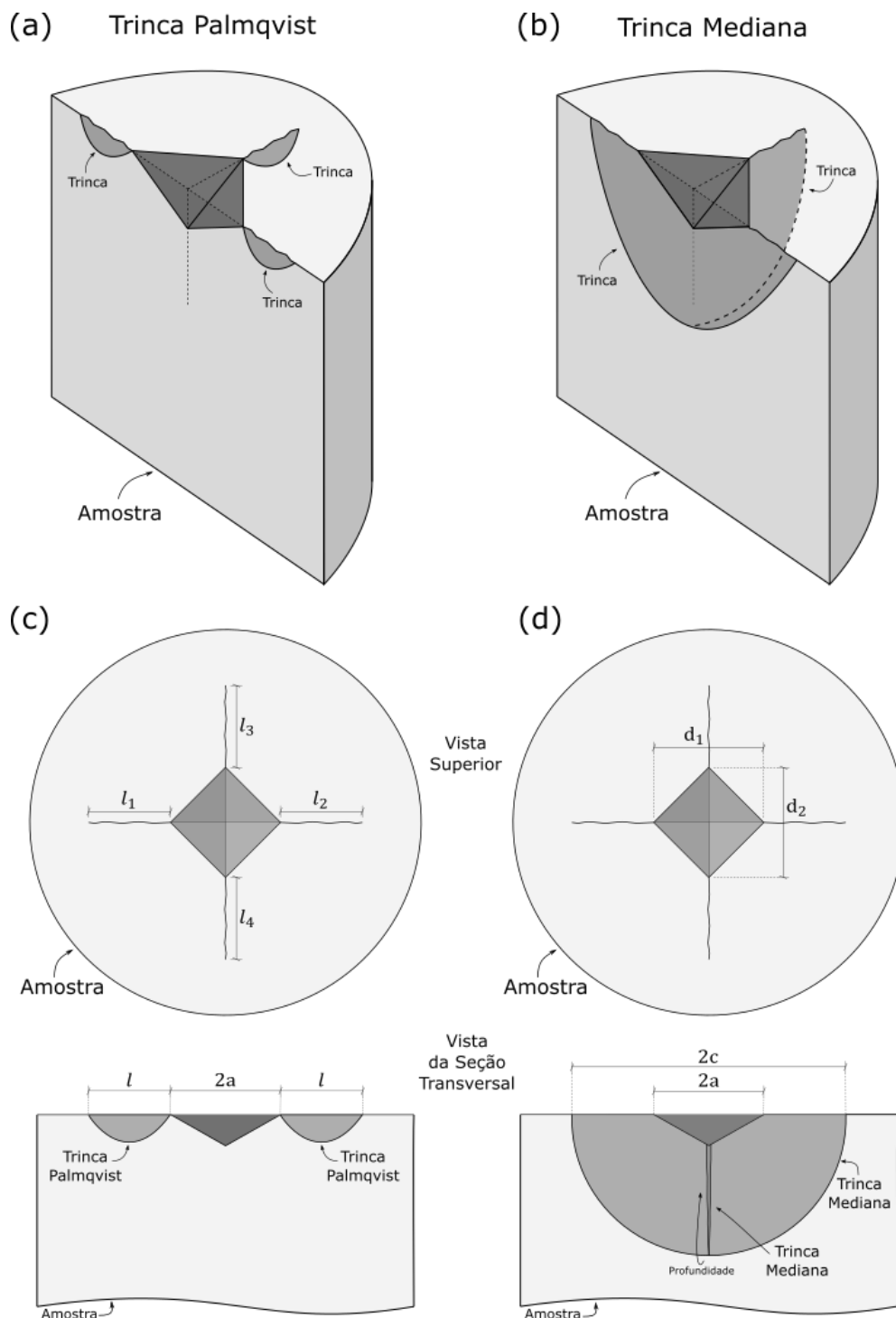


Figura 10 - Ilustração esquemática das trincas radiais. (a) trincas Palmqvist (b) trincas medianas (c) trinca Palmqvist em vista superior e transversal (d) trinca mediana em vista superior e transversal (Elaboração própria).

Numerosas equações de diferentes autores foram resumidas de várias formas em diferentes publicações. Não basta dizer simplesmente que nenhum deles se baseia na teoria exata. Muitas equações são produtos de análises dimensionais modificadas com fatores de calibração derivados experimentalmente, com alusões

vagas ocasionais a uma base teórica. Muitas são apenas a manipulação de equações anteriores com novas constantes de calibração, na tentativa de atingir valores razoavelmente corretos da tenacidade à fratura do material sob investigação (QUINN; BRADT, 2007)

Existe um corpo considerável de literatura científica preocupada com os testes de tenacidade à fratura de Palmqvist há quase 50 anos. A seguir é apresentada uma breve e sucinta literatura do ponto de vista de questões relacionadas ao método de medição de Palmqvist. Estes modelos semi-empíricos também foram baseados nos conceitos da Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE).

Palmqvist, em 1957 e 1962, desenvolveu a abordagem experimental original para medir o comprimento da trinca como um parâmetro correspondente à tenacidade à fratura. Ainda reconheceu a importância da preparação da superfície (PALMQVIST, 1957; PALMQVIST, 1962).

Exner, em 1969, propôs o uso de um parâmetro, W (P/l), isto é, inclinação do gráfico de carga/comprimento da trinca), para uma medida da tenacidade à fratura de Palmqvist. O trabalho de Exner despertou interesse no teste Palmqvist, não apenas porque ele definiu W , mas principalmente porque ele estabeleceu as condições sob as quais o comprimento da trinca Palmqvist é reproduzível. Ele provou que as trincas do Palmqvist têm um comprimento constante em uma determinada carga e em um determinado material somente se as tensões de compressão introduzidas pela indentação forem completamente removidas da superfície a ser indentada, seja por polimento prolongado ou por recozimento.

Ele demonstrou que a preparação da superfície é crítica na produção de valores repetíveis para a tenacidade Palmqvist. Ele mostrou que as tensões residuais de compressão são introduzidas pelo polimento, que são maiores para as rodas de SiC do que para os diamantes. Essas tensões de compressão resultam em altos valores aparentes da tenacidade do tipo Palmqvist. O recozimento a 800°C ou polimento prolongado remove as tensões residuais e fornece valores mais representativos da tenacidade Palmqvist. Exner também revisou trabalhos anteriores que mostraram igualmente a variabilidade nos resultados que poderiam ocorrer a partir de diferentes técnicas de preparação de superfície.

Assim como, concluiu que o método ideal de medição envolvia fazer medições do comprimento da trinca em diferentes cargas e o inverso da inclinação do gráfico do comprimento da trinca/carga era uma medida de tenacidade à fratura. O que evitou a

padronização de cargas específicas nas quais o teste é realizado, pois alguns tipos de metal duro exigem cargas mais altas para produzir trincas significativas (EXNER, 1969).

Perrot, em 1997, realizou investigações metalográficas, as quais mostraram que as trincas Palmqvist são nucleadas logo abaixo dos cantos das indentações de Vickers. No WC-Co, sua profundidade é aproximadamente igual à profundidade da indentação, enquanto seu comprimento (isto é, o comprimento dos traços das trincas na superfície indentada) pode ser muito maior que o comprimento das diagonais da indentação. As trincas estão nos planos definidos pelas diagonais e pelo ápice da indentação e propagam-se inteiramente dentro da região deformada plasticamente ao redor da indentação (PERROTT, 1977) .

Almond e Roebuck, em 1979, observaram via MEV o processo de indentação e mostraram que pelo menos 50% das trincas geradas surgem durante a descarga do indentador. Este trabalho também mostrou que o trincamento durante o recuo é um evento contínuo. É formada uma trinca que se move à frente do indentador quando ele empurra o material e é fechada atrás na raiz da trinca, à medida que o indentador se move sobre a região trincada (ALMOND; ROEBUCK, 1979).

Peters, em 1979, verificou que o coeficiente de variação do comprimento da trinca varia de 3,5 a 8,5%. Uma rotina de polimento muito extensa foi usada para preparar superfícies sem estresse, envolvendo 2h de polimento com diferentes graus de pasta de diamante, sucessivamente com granulometria mais fina (PETERS, 1979).

Warren e Matzke, em 1981, ofereceram uma derivação para a expressão usada para calcular um valor K_{IC} a partir da dureza e um valor de P/l . Os valores de P/l foram obtidos em geral a partir de testes de carga única com $P > 20 \text{ kg}$. Nenhum dos materiais foi recozido. Todos foram polidos com $1 \mu\text{m}$ de diamante (WARREN; MATZKE, 1981).

Anstis, em 1981, desenvolveu por ajuste empírico uma equação para determinar tenacidade à fratura de uma variedade de materiais cerâmicos. Posteriormente, outros pesquisadores constataram que a fórmula de Anstis também poderia ser usada para obter valores de tenacidade para cerâmica em condições de baixa carga, onde são formadas trincas do tipo Palmqvist, em concordância com resultados nos mesmos materiais obtidos em cargas mais altas, onde ocorrem trincas radiais medianas. Resultados semelhantes foram encontrados para o WC-Co, onde as trincas são sempre do tipo Palmqvist e não são observadas trincas medianas. A

descoberta de Anstis foi de suma importância para desenvolvimento de novas equações para o composto WC-Co (ANSTIS GR, 1981).

Niihara, Morena e Hasselman, em 1982, estabeleceram uma correlação entre um parâmetro de tenacidade/dureza normalizado e o comprimento relativo das trincas do Palmqvist e o tamanho da indentação.

Trataram as trincas do Palmqvist como quatro trincas de superfície semi-elípticas independentes. Sua análise, no entanto, não levou em consideração uma alteração na proporção da trinca elíptica. Logo, é questionável que uma trinca elíptica da mesma forma possa exibir uma dependência linear de tamanho da carga de indentação. Em outras palavras, uma trinca elíptica interna carregada também deve exibir uma dependência de energia de $2/3$, algo análogo ao das trincas medianas.

As fórmulas de trincas medianas para o cálculo dos valores de K_{IC} não eram apropriadas para uso com trincas de indentação em metais duros, porque as trincas são do tipo Palmqvist. Então eles desenvolveram uma nova abordagem para calcular a tenacidade à fratura Palmqvist (NIIHARA; MORENA; HASSELMAN, 1982).

Lankford, em 1982, argumentou que as trincas Palmqvist se comportam de maneira idêntica às trincas medianas totalmente desenvolvidas. As trincas medianas são normalmente observadas em cerâmicas frágeis com altas cargas de indentação.

O argumento de Lankford era que as trincas do tipo Palmqvist, apesar de sua forma e orientação geométricas diferentes em relação às zonas plásticas, exibiam a relação entre carga de indentação, comprimento da trinca e a tenacidade à fratura característica das trincas medianas totalmente desenvolvidas. Desenvolveu uma equação geral para atender os dois tipos de trincas, Palmqvist e mediana (LANKFORD, 1982).

Shetty, em 1985, verificou se os carbonetos cementados com conteúdo de ligante suficientemente baixo (baixa tenacidade à fratura) apresentariam trincas radiais-medianas totalmente desenvolvidas com altas cargas de indentação. Concluiu que as trincas do indentador Vickers são do tipo Palmqvist por natureza, mesmo com a utilização de alta carga de indentação, assim como as ligas típicas de WC-Co (teor de Co de 5% ou mais) não apresentam trincas medianas, e as trincas do indentador permanecem radiais Palmqvist por natureza. Mostrou também a importância da preparação metalográfica da amostra para os testes de dureza (SHETTY *et al.*, 1985).

Laugier, em 1985, observou que, para alguns graus de metal duro, as trincas dos cantos são muito curtas em comparação com a diagonal de indentação. Ele

recomendou que testes válidos a partir de medições confiáveis do comprimento da trinca exigissem que $(d + 2l)/d > 1,3$, em que l seja o comprimento de uma trinca de canto e d seja a diagonal de indentação. Considerou que as trincas superficiais Palmqvist teriam uma geometria final semicircular, e apresentou uma equação para avaliar o fator de intensidade de tensões associado com o desenvolvimento da trinca Palmqvist (LAUGIER, 1985).

Schubert, Neumeister, Kingler e Lux, em 1997, realizaram uma investigação minuciosa do uso do método de teste Palmqvist para medir a tenacidade à fratura de metais duros e com granulação muito fina. Eles desenvolveram uma rotina de polimento (sem usar um estágio de recozimento) para preparar superfícies sem estresse. Contudo, para a medição da dureza e do comprimento da trinca houve um grau de incerteza. Com uma rotina de polimento a dureza varia entre $\pm 20 HV30$ e $\pm 20 \mu m$ para o comprimento das trincas. Sem uma rotina de polimento varia $\pm 30 - 50 HV30$ e $\pm 20 \mu m$ para o comprimento das trincas. Correlacionaram a dureza com a tenacidade à fratura a partir dos ensaios de indentação para vários WC-Co, comerciais e sinterizados em laboratório. Também avaliaram a influência da composição, microestrutura (tamanho de grão e adição de inibidores de nucleação de trincas) e parâmetros do processo de sinterização na dureza e tenacidade à fratura de sessenta e cinco diferentes WC-Co. Foram levantadas as dificuldades e particularidades dos processos de indentação para avaliação da tenacidade à fratura destes materiais (SCHUBERT *et al.*, 1998).

Hanyaloglu, em 2001, identificou que na liga de WC-Fe-Mn trincas do tipo Palmqvist de comprimentos quase idênticos se formaram nos quatro cantos do indentador. Observou que essa liga possui valores de tenacidade à fratura mais altos do que as ligas de WC-Co se as equações desenvolvidas especificamente para as ligas de WC-Co forem usadas. Portanto, novas equações empíricas (denominadas Alper) foram derivadas para o sistema de metal duro WC-Fe-Mn, para ligantes com 15% em peso e ligantes com 25% em peso. Estando em concordância com os testes de flexão de quatro pontos.

A relação do comprimento da trinca da carga de indentação foi investigada apenas para ligas metálicas de ligantes de duas fases do WC. Nas ligas de ligantes de 15% e 25% em peso, o comprimento da trinca aumentou linearmente à medida que a carga de indentação aumentou. Essa observação, da dependência linear do

comprimento da trinca na carga de indentação, está alinhada com a observada por outros pesquisadores em ligas WC-Co (HANYALOGLU; AKSAKAL; BOLTON, 2001).

Roebuck, Hamann e Bennett, em 2005, realizaram uma avaliação do método Palmqvist para metais duros, limitações e imagens de trincas curtas em materiais com tamanho de grão grosso (ROEBUCK; HAMANN; BENNETT, 2005).

ISO 28079: 2009, especifica um método para medir a tenacidade Palmqvist de metais duros à temperatura ambiente por um método de indentação. A ISO 28079:2009 (Organização Internacional de Padronização) aplica-se a uma medição de tenacidade, denominada tenacidade Palmqvist, calculada a partir do comprimento total de trincas que emanam dos cantos das diagonais de um indentador de dureza Vickers, e destina-se ao uso dos metais duros. Os procedimentos de teste propostos destinam-se ao uso em temperaturas ambientes, e também ao uso em um ambiente normal de laboratório e ar. Eles não se destinam ao uso em ambientes corrosivos, como ácidos fortes ou água do mar.

A ISO é uma federação mundial de organismos nacionais de padrões (organismos membros da ISO). O trabalho de elaboração de normas internacionais é normalmente realizado por meio de comitês técnicos da ISO. A principal tarefa dos comitês técnicos é preparar normas internacionais. Os projetos de normas internacionais adotados pelos comitês técnicos são distribuídos aos órgãos membros para votação. A publicação como Padrão Internacional requer aprovação de pelo menos 75% dos órgãos membros que votam.

A ISO 28079 foi preparada pelo Comitê Técnico ISO/TC 119, Metalurgia do pó, Subcomitê SC 4, Amostragem e métodos de teste para metais duros (ISO 28079, 2009).

Na Tabela 4 estão listadas algumas das equações mais utilizadas para cálculo da tenacidade à fratura em metal duro.

Tabela 4 - Equações utilizadas na avaliação da tenacidade à fratura do tipo Palmqvist (Adaptado de SHETTY, 1985; NIIHARA, 1983; LAUGIER, 1985; HANYALOGLU *et al.*, 2001; LANKFORD, 1982; ROEBUCK *et al.*, 2008).

<i>Nº eq#</i>	<i>Autor</i>	<i>Equação</i>	<i>Tipo de trinca</i>
<i>Eq. 3</i>	<i>Shetty</i>	$K_{IC} = 0,0889 (HW)^{\frac{1}{2}}$	<i>Palmqvist</i>
<i>Eq. 4</i>	<i>Niihara et. al.</i>	$K_{IC} = 0,0246 \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{5}} (HW)^{\frac{1}{2}}$	<i>Palmqvist</i>
<i>Eq. 5</i>	<i>Laugier</i>	$K_{IC} = 0,015 \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{a}{l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}\right)$	<i>Palmqvist</i>
<i>Eq. 6</i>	<i>ISO 28079</i>	$K_{IC} = 0,0028 \sqrt{H_v W_G}$	<i>Palmqvist</i>
<i>Eq. 7</i>	<i>Hanyaloglu et. al.</i>	$K_{IC} = 1,705 (WH_V)^{0,16}$	<i>Palmqvist</i>
<i>Eq. 8</i>	<i>Lankford</i>	$K_{IC} = 0,0782 \left(H a^{\frac{1}{2}}\right) \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$	<i>Palmqvist / Radial Mediana</i>

Dentre todas as equações descritas, o modelo de Shetty tornou-se um modelo aceito para avaliar a tenacidade à fratura de metais duros e está sendo amplamente utilizado pela indústria de metal duro para esse fim. Os valores de tenacidade à fratura têm uma boa relação linear com os valores de K_{IC} determinados pelos procedimentos convencionais de mecânica de fratura linear elástica para valores até $\sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (JINDAL, 2018).

A abordagem de Shetty permite uma extração rápida de números de tenacidade à fratura razoavelmente precisos dos metais duros WC-Co a partir de apenas algumas indentações. É, portanto, uma ferramenta atraente para a triagem de vários tipos de carbonetos cementados. (SIGL, 1990).

Além disso, o fator constante β adimensional de 0,0889 para ligas WC-Co é derivado da geometria do indentador piramidal Vickers (ângulo de 136°) e da razão do coeficiente de Poisson do material ($\nu = 0,22$ típico para ligas de WC) ao invés de ser determinado a partir das experiências, como em outras equações (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2014).

A fórmula de Shetty não apenas prevê a relação correta entre as propriedades dos materiais, mas também fornece um acordo quantitativo (sem nenhum parâmetro ajustável arbitrário, como o módulo de elasticidade) com um grande corpo de dados de indentação (SHETTY *et al.*, 1985).

2.4.3 Dureza x Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é inversamente proporcional à dureza do material, como mostrado na Figura 11. Tanto a dureza quanto a tenacidade à fratura estão em funções do conteúdo de cobalto e tamanho de grão do material. Para um dado tamanho de grão, o K_{IC} aumenta com o teor de cobalto e, para uma dada porcentagem de Co, o K_{IC} aumenta à medida que o tamanho do grão aumenta (LUYCKX; SACKS; LOVE, 2007).

A dureza e a tenacidade à fratura influenciam parâmetros relevantes ao processo de ferramentas de corte, como a velocidade de corte e a taxa de alimentação. Respectivamente, são opostas, ou seja, uma propriedade só pode ser melhorada ao prejudicar a outra (KRESSE *et al.*, 2018).

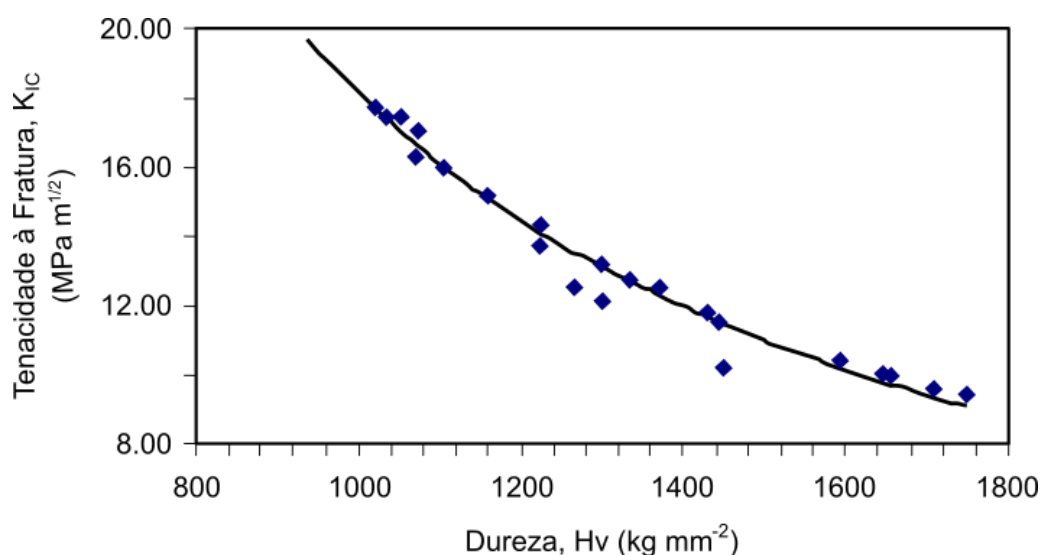


Figura 11 - Tenacidade à fratura versus dureza para uma gama de composições de metal duro (Adaptado de FANG; KOOPMAN; WANG, 2014).

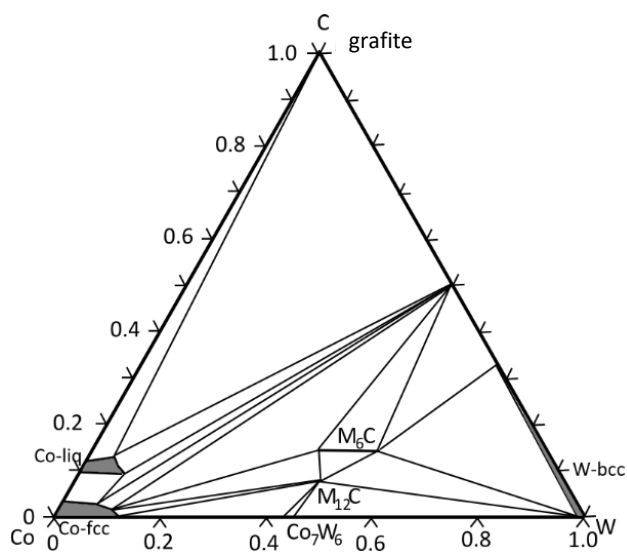
2.5 Termodinâmica do Sistema

O conhecimento do diagrama de equilíbrio de fases é uma ferramenta importante para prever as fases após a etapa de sinterização. O equilíbrio de fases dos carbonetos cementados é caracterizado pela existência de uma região de duas fases entre a fase de metal duro e a fase de metal ligante (FERNANDES; SENOS, 2011).

2.5.1 Sistema W-C-Co

O cobalto tem sido a tradicional escolha como ligante para produção de metal duro desde o primeiro metal duro comercializável (WC-6%Co), produzido em 1926 com o nome de “WIDIA-N”. Atualmente, mais de 90% de todos os metais duros utilizam Co como o ligante preferido com teor entre 3 e 30 wt%. A aparente superioridade do Co em relação com outros ligantes é devida a melhores características de cominuição na moagem, superior molhabilidade no WC, maior solubilidade do WC no cobalto à temperatura de sinterização e excelentes propriedades (GARCÍA *et al.*, 2018).

O sistema W-C-Co é importantíssimo para a produção de carbonetos cementados. A solubilidade dos átomos de W e C no metal ligante cobalto dependem tanto da temperatura, quanto da quantidade total de carbono no material. É mostrado, na Figura 12, a seção isotérmica do diagrama de fases ternário W-C-Co a 1350°C calculado por Petersson (2004), onde as composições são dadas em frações atômicas. Durante a sinterização em fase líquida, as fases desejadas são WC e a fase líquida rica em Co. Havendo, mesmo que pequenos desvios na quantidade de carbono, fases indesejáveis tais como as fases eta (η) e grafite podem ser formadas. Caso haja excesso de carbono, tem-se precipitação de grafite na microestrutura. Se houver carência de carbono, ocorre precipitação da fase eta (η) (PETERSSON, 2004).



**Figura 12 - Seção isotérmica do Diagrama de Fase Ternário W-C-Co em 1350°C
(Adaptado de PETERSSON, 2004).**

O teor de carbono tem um forte efeito nas propriedades mecânicas. Quando o teor de carbono é muito baixo, o material formará a fase eta, que pode ser carbonetos complexos de W-Co-C. A fase eta é caracterizada como frágil e, conseqüentemente, prejudicial às propriedades mecânicas. Quando o teor de carbono é muito alto, forma uma fase de grafite livre na microestrutura, consideradas também indesejáveis do ponto de vista da resistência mecânica. Mesmo quando o conteúdo de carbono está dentro do campo de duas fases de WC e Co, ele ainda tem um efeito significativo sobre propriedades mecânicas. Quando o teor de carbono é menor do que o conteúdo estequiométrico de 5,5% em peso para WC com 10% em peso de Co (mostrado pela linha vertical azul), e maior que o nível que induziria a fase eta, a densidade e dureza dos carbonetos cementados aumentam quando o nível de carbono diminui. Nesta região do diagrama de fases, um nível mais baixo de carbono induz mais solução de W na fase de Co, e não apenas aumenta a densidade da fase de cobalto, como também retarda o processo de solução e reprecipitação durante a sinterização e, assim, resulta em um menor tamanho de grão e maior dureza nas partes sinterizadas (FANG; KOOPMAN; WANG, 2014). A Figura 13 mostra um diagrama de fases do sistema WC-Co com 10% em peso de Co, variando o teor de carbono.

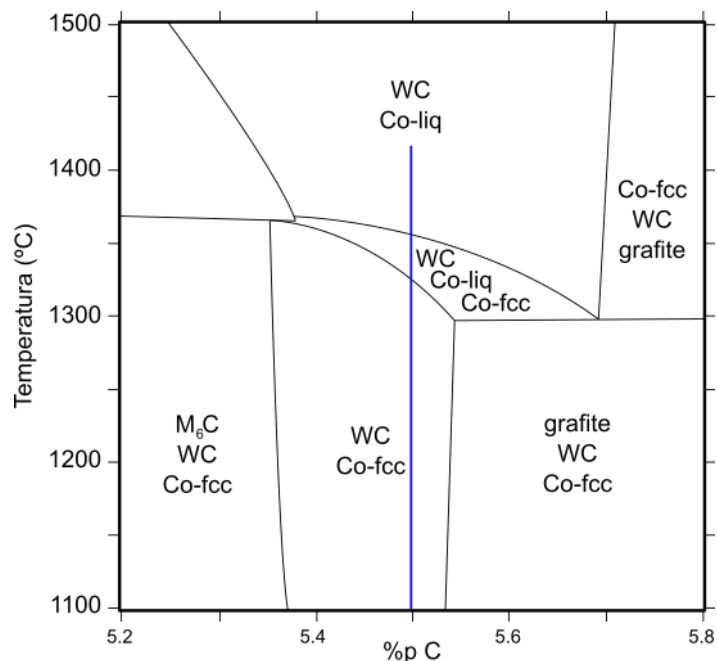


Figura 13 - Diagrama de Fases do sistema WC–Co com variação do de teor de carbono (Adaptado de PETERSSON, 2004).

A Figura 14 apresenta o diagrama de fase W-C-Co, calculado com 10%p Co. Os círculos vermelhos definem a região favorável de teor de carbono, onde há ausência de grafite ou fase η em compósitos sinterizados em condições de não equilíbrio. Essa região, é conhecida como janela de carbono a qual contém uma mistura de apenas WC + Co. O asterístico azul indica o valor estequiométrico de carbono (5,5% em peso de C) (SCHUBERT *et al.*, 2015).

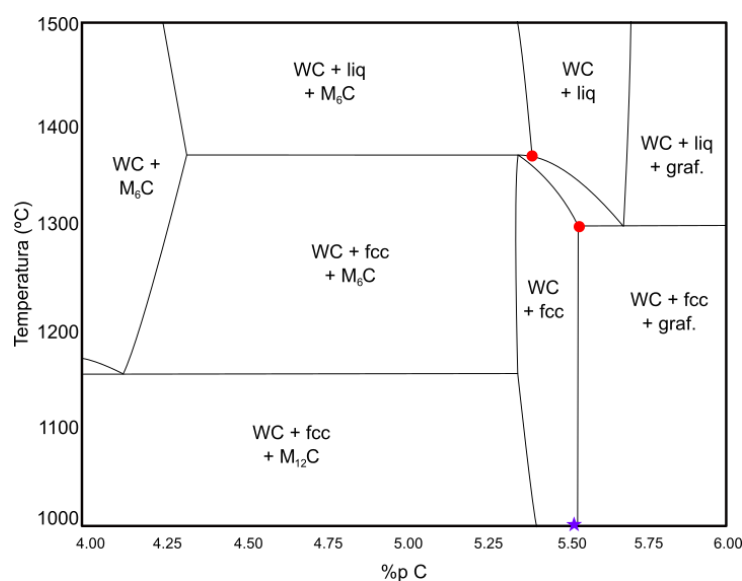


Figura 14 - Seção vertical do diagrama de fases W-C-Co calculado em 10% em peso de Co (Adaptado de SCHUBERT *et al.*, 2015).

No sistema WC-Co o líquido eutético se forma em aproximadamente 1320°C. A temperatura de sinterização para o metal duro (WC-10%Co) é em torno de 1400°C. A essa temperatura, a fase líquida corresponde a 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 maioria dos casos, o WC é precipitado na superfície do carboneto não dissolvido, causando crescimento do grão. A fase líquida solidifica em torno de 20-25% de WC em solução sólida, entretanto, a solubilidade é reduzida com uma diminuição de temperatura e, por certo, 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 ocorrem várias mudanças. Mesmo a baixas temperaturas, o cobalto se espalha pelas superfícies e/ou difunde-se em interfaces entre partículas de carboneto. De forma com que a temperatura aumenta, o Co dissolve o carboneto das superfícies de partículas adjacentes, auxiliando a suavizar a superfície e, em último caso, facilita o deslizamento das partículas de WC, propiciando o mecanismo de rearranjo na fase sólida e empacotamento mais denso (UPADHYAYA, 1998).

2.6 Moagem de Alta Energia – MAE

O termo moagem pode ser referido como a quebra de materiais relativamente grosseiros para a finura final. Definido por Benjamin em 1970, o processo de moagem de alta energia (MAE) ficou conhecido como um método para produzir pós metálicos com microestrutura fina controlada decorrente da fratura repetida e re-soldagem de uma mistura de partículas de pós em um moinho de bolas altamente energético (EL-ESKANDARANY, 2015).

A moagem do pó tem por objetivo promover a desaglomeração, mistura uniforme de vários pós componentes, além de reduzir o tamanho das partículas para um valor desejado, de maneira que os processos pospositivos de consolidação e sinterização do corpo verde sejam realizados com êxito. A uniformidade da mistura é crítica, visto que determina a confiabilidade e repetição das propriedades e desempenho alcançado. Nos metais duros uma mistura insuficiente pode acarretar uma variedade de defeitos, como porosidade, lagos de metal ligante, regiões de alta concentração de vários componentes, entre outros. Assim como uma mistura inadequada pode gerar

outros tipos de problemas, como uma distribuição não uniforme do ligante, e por esse motivo, causa vazios na microestrutura e controle deficiente dos processos posteriores e propriedades (MEHROTRA, 2014).

A preparação dos pós que serão processados por MAE se inicia com a composição da mistura de partida, ou seja, uma mistura dos pós usados como matéria prima na proporção desejada. Subseqüentemente, ocorre o carregamento dessa mistura, juntamente com os corpos de moagem (esferas de moagem), em um moinho de alta energia, capaz de impelir estes corpos e a mistura de pós com alta energia e velocidade, visando proporcionar transformações que não são possíveis em um moinho comum. As esferas chocam-se com a parede do recipiente por vibração ou rotação, levando a uma prensagem do pó a cada impacto. Essa mistura é então moída durante o tempo necessário, até que se alcance um estado sólido homogêneo, onde as partículas de pó formadas serão compósitos do material desejado (SURYNARAYANA, 2001).

Durante o processo de moagem as partículas dos pós são repetidamente deformadas, soldadas a frio, fraturadas e re-soldadas. Sempre que as esferas colidem, esfera-esfera ou esfera-parede, alguma quantidade de pó está preso entre elas. A força do impacto deforma plasticamente as partículas do pó ocasionando um trabalho de endurecimento e fratura. Devido a isso, as novas superfícies criadas permitem que as partículas se unam e isso leva a um aumento no tamanho das partículas (SURYNARAYANA, 2001). O mecanismo de fratura e solda pode ser observada na Figura 15.

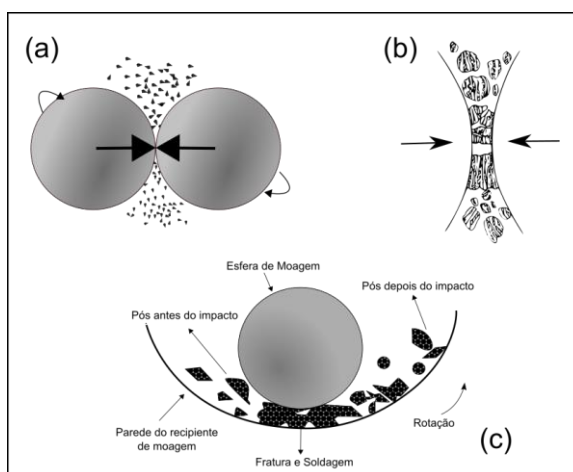


Figura 15 - (a) Colisão esfera-pó-esfera da mistura dos pós durante a MAE, (b) Colisão esfera-pó-esfera com maior resolução, (c) Colisão esfera-pó-parede do recipiente durante a MAE (Adaptado de SURYNARAYANA, 2001; JANOT; GUERARD, 2005).

De forma 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. Com a deformação contínua, 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. Em função do impacto contínuo das esferas de moagem a estrutura das partículas é constantemente reestabelecida, porém o tamanho das partículas continua sendo o mesmo. Por consequência, o espaçamento entre as camadas diminui e o número de camadas na partícula aumenta (SURYANARAYANA, 2001).

No fase final, alcança-se um equilíbrio entre a taxa de soldagem, após moagem por um certo período de tempo. O qual tende a aumentar o tamanho médio das partículas e a taxa de fratura, diminuindo o tamanho médio das partículas compósitas (SURYANARAYANA, 2001).

Devido à alta deformação que é introduzida nos pós, o processo de moagem produz mudanças micro estruturais e morfológicas. Esse fator gera aumento de defeitos cristalinos, como discordâncias, vazios, maclas, falhas de empilhamento, aumento no número de contornos de grãos e refinamento microestrutural em escala manométrica (SURYANARAYANA, 2001).

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são usados para produzir pós de liga mecânica. Eles se diferem na sua capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura de partida. Dependendo do tipo de pó, da quantidade do pó e da constituição necessária, pode ser escolhido um moinho adequado. Comumente, os moinhos vibratórios SPEX são usados para fins de triagem de ligas. Os moinhos de bolas planetários Pulverisette ou os attritors são usados para produzir grandes quantidades do pó moído. Moinhos especialmente designados são usadas para aplicações específicas (JANOT; GUÉRARD, 2005). A Tabela 5 mostra a capacidade de diferentes tipos de moinhos.

Tabela 5 - Capacidades típicas de diferentes tipos de moinhos (Adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

Tipos de Moinho	Peso da amostra
Vibratório	2 - 20g
Planetário	4 - 250g
Atritor	0,5 - 100kg
Uni-ball	4 - 2000g

Um estudo feito por Abdellaoui (1996) e colaboradores, foi capaz de calcular a velocidade das esferas de moagem, a energia cinética por impacto, a frequência dos impactos e a energia do impacto para diferentes tipos de moinhos, mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Velocidade da esfera de moagem, Energia Cinética, Frequência de Impacto e Energia de impacto de diferentes tipos de moinhos (Adaptado de apud ABDELLAOUI *et al*, 1996; SURYANARAYANA, 2001).

Parâmetros	Moinho Attritor	Moinhos Vibratórios		Moinhos de Bola Planetários			Moinho de Rolagem Horizontal
		Pulverisette "O"	SPEX 8000	Pulverisette			
				P5	G7	G5	
Velocidade da esfera (m/s)	0 - 0,8	0,14 - 0,24	< 3,9	2,5 - 4,0	0,24 - 6,58	0,28 - 11,24	0 - 1,25
Energia cinética (10 ⁻³ J/ Impacto)	< 10	3 - 30	< 120	10 - 400	0,4 - 303,2	0,53 - 884	0 - 190
Frequência do impacto (Hz)	> 1000	15 - 50	200	~ 100	5,0 - 92,4 (5 esferas)	4,5 - 90,7 (5 esferas)	0 - 2,4 (1 roda)
Energia do impacto (W/g)	< 0,001	0,005 - 0,14	< 0,24	0,01 - 0,8	0 - 0,56	0 - 1,604	0 - 0,1

2.7 Sinterização

A sinterização pode ser definida como o processo que permite a ligação das partículas de um material em contato, para transformá-lo numa estrutura aglomerada e sólida, através do mecanismo de transporte de matéria. É um tratamento térmico utilizado para unir as partículas de um determinado material, causando a redução da superfície de contato do material e o fortalecimento mecânico do pó. É um processo

de evolução microestrutural, envolvendo a formação de ligações, o crescimento do pescoço, o fechamento do canal de poros, o encolhimento dos poros, a densificação, o engrossamento e o crescimento de grãos (WAKAI; GÓMEZ-GARCIA; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, 2007). A Figura 16 demonstra um fechamento de poros em um processo de sinterização.

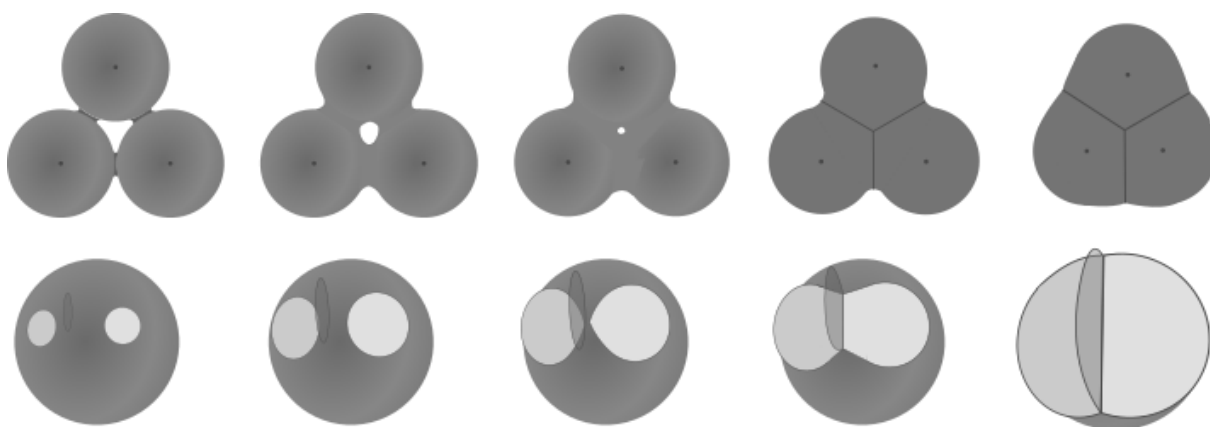


Figura 16 - A parte superior mostra o processo de fechamento do canal poroso. A parte inferior mostra a formação de uma junção tripla, onde três fronteiras de grãos se encontram (Adaptado de WAKAI; GÓMEZ-GARCIA; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, 2007).

Estudos sobre a sinterização começaram na década de 1940, e evoluíram em meados da década de 1980. Anteriormente, as abordagens empíricas desenvolviam muitos produtos e conceitos importantes, desde louça de porcelana até componentes estruturais automotivos, e incluíam cadinhos de platina, filamentos de lâmpada de tungstênio, matrizes de desenho de metal duro, bronzinas de bronze e abrasivos aglutinados (GERMAN, 2013).

Segundo German (1985) a sinterização é definida como um processo de aquecimento abaixo do ponto de fusão do material base. Um processo físico, termicamente ativado, permitindo que um sistema de partículas que estão a princípio em contato mútuo, alcance resistência mecânica. Durante ou após a compactação, o emprego de calor irá aumentar a ligação entre as partículas. Em temperaturas mais elevadas a difusão acelera, manifestando a sinterização pela ligação entre os contatos entre as partículas. O processo de sinterização ocorre em várias temperaturas, porém é acelerado quando as partículas se aproximam de seu intervalo de fusão.

Uma força motora existente no processo de sinterização reduz a energia superficial livre de um sistema de partículas alcançada através da diminuição da

energia total do sistema. Essa redução, em variadas situações, promove a eliminação dos poros existentes entre as partículas do pó, produzindo um corpo rígido e totalmente ou parcialmente denso (GUPTA; BASU, 2018).

Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para isto, o material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. O modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização. Por essa perspectiva a cinética de sinterização difere de forma significativa quando existe ou não um líquido presente na estrutura. Assim sendo, o processo de sinterização é dividido em dois tipos básicos, que são a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser enquadradas dentro destas duas classes básicas. A redução de energia livre superficial do sistema, necessária para ambos os tipos de sinterização, se dá através do desaparecimento da interface material/poro, sendo esta substituída pela interface material/material, ou seja, quando a porosidade desaparece. Na sinterização por fase sólida é possível alcançar uma estrutura com porosidade controlada, entretanto, por fase líquida o fechamento total da porosidade se dá de maneira mais fácil. Ambas tem capacidade de densificar totalmente ou parcialmente a estrutura (JUNIOR, 2013).

2.7.1 Sinterização Convencional do metal duro

A sinterização por fase líquida (*Liquid Phase Sintering* - LPS) é um processo que forma componentes multifásicos de alto desempenho através de pós, envolvendo sinterização sob condições onde os grãos sólidos coexistem com um líquido molhante (GERMAN ; SURI; PARK, 2009).

Muitas variantes do LPS são aplicadas a uma ampla gama de materiais de engenharia. Algumas vantagens do LPS são a cinética de sinterização aprimorada, a capacidade de adaptação adicional das propriedades e a densificação completa sem a necessidade de qualquer pressão externa (MAHI; KWON, 2016).

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).

Para que a sinterização tenha um bom resultado se faz necessário atender a três critérios mínimos, baixa temperatura, boa solubilidade do sólido no líquido e molhamento líquido dos grãos sólidos. Dessa forma o espalhamento do líquido resulta na redução da energia superficial. No sistema WC-Co, a fase líquida produzida ao longo da sinterização atende a todas as condições exigidas para uma sinterização em fase líquida com excelente qualidade (UPADHYAYA, 1998).

German (2009) mostrou um modelo com quatro etapas para sinterização, mostrado na Figura 17. Começando com pós mistos e poros entre as partículas. Durante o aquecimento, as partículas sinterizam, mas quando uma fusão se forma e se espalha, os grãos sólidos se rearranjam. A densificação subsequente é acompanhada por crescimento de grãos. A difusão no líquido acelera as mudanças na forma dos grãos, o que facilita a remoção dos poros.

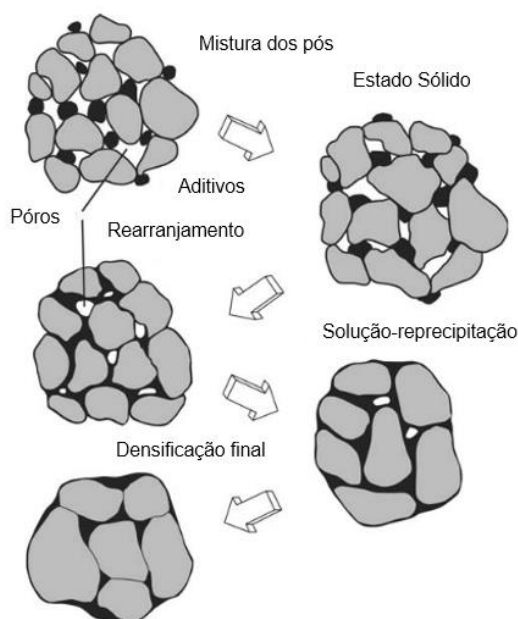


Figura 17 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinterização por fase líquida (Adaptado de GERMAN, R.; SURI; PARK, 2009).

Primeiramente, ocorre a sinterização em estado sólido, durante o aquecimento dos grãos. Dependendo da relação de solubilidade sólido-líquido, são possíveis diferentes caminhos para a evolução da microestrutura. 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 sinterizado e induz o rearranjo dos grãos. Além disto, em virtude da solubilidade do sólido no líquido, o líquido melhora a taxa de transporte responsável pelo crescimento e densificação dos grãos. De forma efetiva, a fase líquida fornece um caminho de transporte rápido que acelera muito a sinterização. A energia superficial associada com os poros leva à sua eliminação. Simultaneamente, ocorre um crescimento progressivo da microestrutura e ligação para aumentar a rigidez (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

Alguns parâmetros do material como fatores termodinâmicos, solubilidade no líquido, tamanho de partícula, e fatores de processamento (temperatura máxima e patamar isotérmico) são essenciais para os detalhes da sinterização (GERMAN, 2014).

2.8 Sinterização por plasma pulsado

A sinterização por plasma pulsado (*Spark Plasma Sintering* - SPS) é uma técnica de sinterização que utiliza força uniaxial e uma corrente elétrica direta pulsada sob baixa pressão atmosférica para realizar a consolidação em alta velocidade do pó (SUÁREZ *et al.*, 2013). Permite a sinterização em temperaturas 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 (TOKITA, 1997).

De forma geral, um sistema SPS é composto de uma máquina vertical de pressurização de eixo único, um par de punções de grafite especialmente projetados trabalhando com o sistema de refrigeração líquida, um gerador fornecendo corrente elétrica direta pulsada e as outras unidades oferecendo atmosfera de trabalho com gás ou ar, ajuste de posição, medições de temperatura e pressão. Um modelo de uma máquina de SPS é mostrada na Figura 18. A SPS possibilita a formação de íntima interação sólido-sólido entre as partículas ativas, um função dos mecanismos únicos de reação durante o processo SPS, através da combinação de corrente, pressão e alta taxa de aquecimento (ZHU; LIU, 2018).

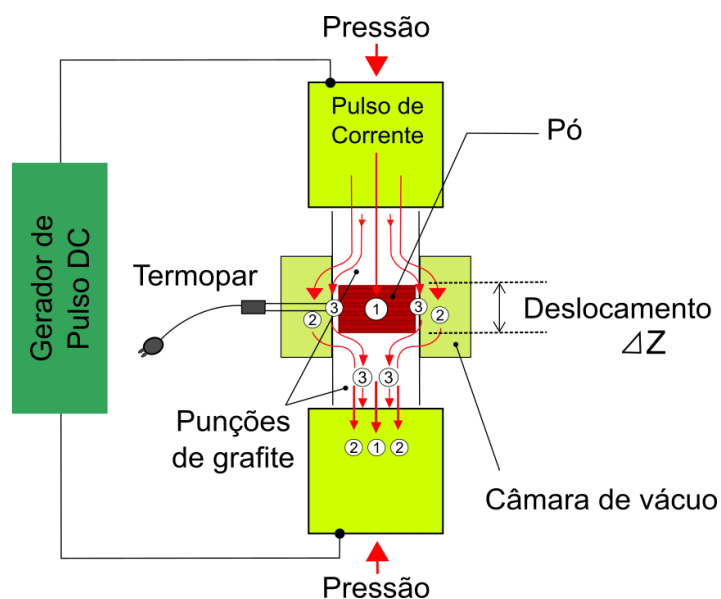


Figura 18 - Diagrama esquemático de um sistema SPS (Adaptado de ZHU; LIU, 2018).

Os pistões também de grafite são colocados sob e sobre a amostra, fechando a cavidade cilíndrica. Através dos pistões a carga é exercida. Matriz e pistões são posicionados na prensa, alinhados por espaçadores de grafite que se mantêm em contato direto com eletrodos (GARAY, 2010). Mostrado de forma ilustrativa na Figura 19.

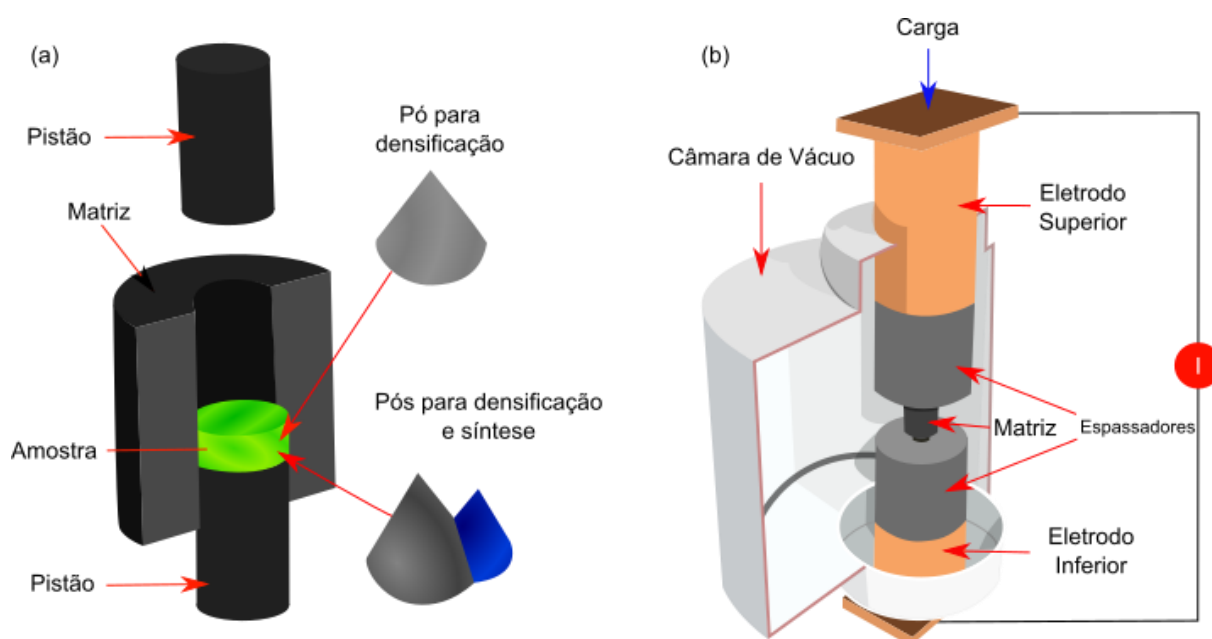


Figura 19 - (a) Configuração da amostra na matriz de compactação (b) matriz na prensa de sinterização (Adaptado de GARAY, 2010).

Durante um processo típico de SPS, a corrente pulsante que passa através das partículas (mostrado na Figura 20), gera a descarga de plasma nos pontos de contato das partículas de pó, aquecendo-as devido ao aquecimento por efeito Joule. Mesmo quando a temperatura de sinterização é menor que a do ponto de fusão dos materiais, as altas temperaturas localizadas na interface entre partículas de pó são capazes de remover gás adsorvente e impurezas nas partículas de pó e derreter os materiais interfaciais entre as partículas. Além disso, a alta pressão de carga, juntamente com as altas temperaturas localizadas, promove o transporte de massa relacionado à difusão e melhora a qualidade das interfaces grão-grão (ZHU; LIU, 2018).

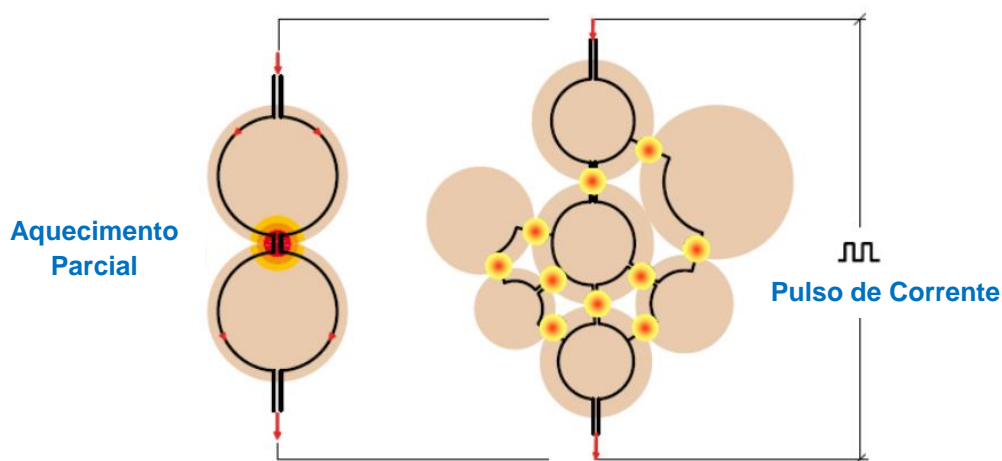


Figura 20 - Dissipação de energia nos pontos de contato de partículas de pó na escala microscópica (Adaptado de SUÁREZ *et al.*, 2013).

Particularmente, quando a pressão aplicada excede a força de escoamento dos materiais em pó, a pressão causará uma densificação imediata pela deformação plástica até que os poros nos materiais fiquem fechados, resultando em alta densidade dos materiais. Além do já exposto, durante o processo de SPS, a alta taxa de aquecimento é benéfica para o aumento da densificação em um curto período (geralmente com tempo de espera de 2 a 10 minutos). O curto tempo de sinterização pode limitar o crescimento de grãos controlados por difusão, e também promover a difusão superficial e a difusão do limite de grão nas interfaces das partículas de pó. No geral, a combinação de corrente elétrica direta, alta pressão e alta taxa de aquecimento no processo SPS resulta em uma maior densidade dos pós através de difusões de superfície e de fronteira dos grãos (ANSELMINI-TAMBURINI; GARAY; MUNIR, 2005).

Em comparação com outros métodos convencionais de sinterização como prensagem uniaxial a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) ou fornos atmosféricos, o SPS confere várias vantagens como interface “limpa” e íntima sólido-sólido, alta densidade (próximo aos seus valores teóricos), processo de sinterização rápida e densificação com temperaturas inferiores. Além disso, o rápido processo de sinterização durante o SPS permite manter as propriedades intrínsecas dos nanomateriais em seus produtos totalmente densos. Como resultado, o SPS tem sido usado extensivamente para preparar uma ampla gama de materiais, incluindo cerâmicas, compósitos, metais e ligas na última década (ZHU; LIU, 2018).

Diante da fundamentação apresentada, este trabalho avalia a tenacidade à fratura do metal duro à base de WC com 10% do ligante Cobalto, sinterizado via SPS, utilizando alternativamente uma modificação da metodologia do método de medição das trincas, por meio do método de indentação Vickers, analisando e medindo-as, considerando toda sua trajetória, via microscopia confocal a laser, sendo calculada por variadas equações encontradas na literatura, equações de Shetty, Niihara, Laugier, ISO 28079, Hanyaloglu e Lankford. Utilizando como cargas de aplicação, forças de 2 kgf, 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf para medição da dureza.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e equipamentos utilizados, assim como a metodologia aplicada ao longo da realização deste trabalho para a análise da tenacidade à fratura das amostras WC-10%Co, à partir de indentações Vickers, sinterizadas através da técnica de sinterização por plasma pulsado. A Figura 21 apresenta um fluxograma contendo as etapas executadas no presente trabalho.

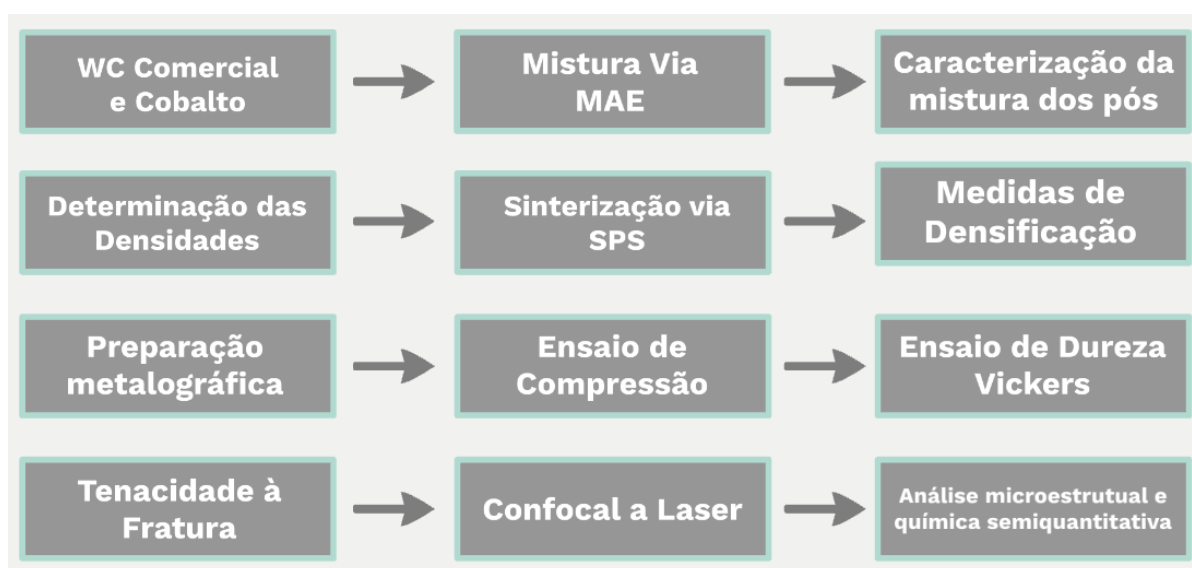


Figura 21 - Fluxograma da Metodologia Proposta (Elaboração Própria).

3.1 Materiais Utilizados

Foram utilizados neste trabalho o metal duro convencional, composto de WC com 90% em peso, e adição do ligante cobalto em 10% em peso.

As especificações desses materiais de partida estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Especificações dos pós utilizados neste trabalho (Elaboração própria).

Materiais	Fornecedor	Qtd.	Especificações
Carbeto de Tungstênio Comercial (WC)	Shanghai Xinglu Chemical CO., LTD.	90%p	Forma: Pó Ultrafino
			Tamanho de Partícula: 300-400nm
			Pureza: 99,9%min
Cobalto (Co)	Umicore	10%p	Forma: Pó Extra Fino Tamanho de Partícula: 1,2µm

3.2 Mistura dos pós via MAE

O processo de mistura dos pós foi realizado em um moinho de alta energia, modelo SPEX 8000 Mixer/Mill, do tipo vibratório, com rotação de 1500 rpm. Equipamento disponível no LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados) - UENF.

Os pós foram pesados e colocados em uma jarra de metal duro, com uma relação entre a massa das esferas e a massa dos pós de 10:1. Durante o processo de mistura, o solvente Ciclohexano P.A. (C_6H_{12}) fornecido pela Neon Comercial foi adicionado com o propósito de evitar a oxidação dos pós e minimizar o aumento da temperatura, uma vez que este processo gera uma energia considerável.

Para que houvesse uma boa e correta homogeneização, além de evitar contaminação durante o processo de mistura, foi deixado um espaço livre de aproximadamente 25% do volume da jarra de metal duro com bolas de WC-Co. Após o processo de mistura, a secagem foi realizada em estufa da marca OLIDEF CZ LINEA a 60°C. A Figura 22 apresenta o moinho de alta energia, a jarra de metal duro e esferas de metal duro.



Figura 22 - Moinho de Alta energia e jarra de metal duro com esferas de metal duro (Elaboração própria).

Os parâmetros do processo de mistura estão demonstrados na Tabela 8. A mistura de WC + 10%Co foi executada durante o período de uma hora, sendo uma primeira batida de trinta minutos, um descanso de dez minutos, e uma segunda batida de trinta minutos.

Tabela 8 – Parâmetros do processo de mistura dos pós de WC + 10%Co (Elaboração própria)

Tempo Total	Mistura de WC + 10%Co	Parada	Mistura de WC + 10%Co
70 min	30min	10min	30min

3.3 Caracterização dos Pós

A caracterização dos pós foi realizada por intermédio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) com o propósito de obter informações sobre a composição química, fases presentes e estrutura do material.

3.4 Determinação da Densidade Teórica das Misturas e Massa dos Pós

Em virtude das amostras serem cilíndricas, foi possível calcular o volume aproximado das mesmas através da equação 9.

$$V = \pi r^2 h \quad (9)$$

Onde:

V = volume do cilindro (cm^3)

r = raio da amostra (cm)

h = altura da amostra (cm)

A densidade teórica do compósito WC-10%Co foi determinada segundo a regra da mistura, demonstrada na equação 10, tendo em posse as densidades teóricas do WC ($\rho_{TWC} = 15,63 \text{ g/cm}^3$) e do Co ($\rho_{TCo} = 8,9 \text{ g/cm}^3$) (CALLISTER, 2010).

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + \dots + m_n}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \dots + \frac{m_n}{\rho_{Tn}}} \quad (10)$$

Onde:

m_A, m_B e m_n = massas dos componentes da mistura (g)

ρ_{TA}, ρ_{TB} e ρ_{Tn} = densidades teóricas dos pós puros (g/cm^3)

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

Desta forma foi possível calcular a porção das misturas e assim calcular a massa total (m_T) e as massas de Co e de WC através da equação 11:

$$m_T = \rho_T \cdot V \quad (11)$$

3.5 Processo de Sinterização SPS

Para a execução do processo de sinterização, foi utilizado uma matriz de grafite cilíndrica, com 40 mm de diâmetro externo, 6 mm de diâmetro interno e altura de 30 mm, e pistões também de grafite, com 5,5 mm de diâmetro e altura de 18 mm. As paredes internas da matriz foram revestidas com uma folha de grafite, assim como tampas de folha de grafite foram colocadas entre o pistão e a mistura, ambas com espessura de 0,25 mm. Em seguida, a mistura WC+10%Co em pó foi colocada no interior dessa matriz. Após a montagem, a matriz foi colocada na câmara à vácuo do equipamento de sinterização SPS. Foram sinterizadas um total de 25 amostras, com diâmetro de 5,5 mm e altura de 5mm. A Figura 23 mostra um desenho esquemático da montagem da matriz para sinterização via SPS.

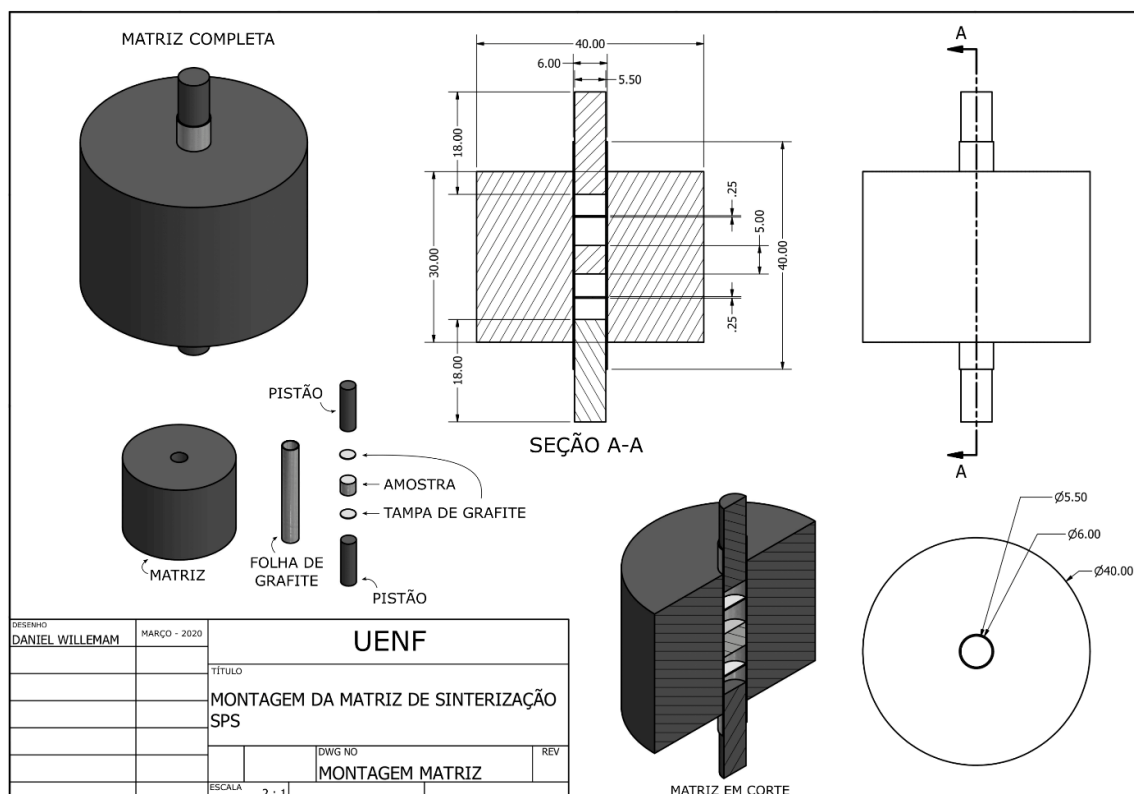


Figura 23 - Montagem da matriz para sinterização via SPS (Elaboração própria).

A Figura 24 apresenta o equipamento SPS, modelo DR. SINTER SPS 211 LX, disponível no LAMAV – UENF, onde foram feitas as sinterizações.



Figura 24 - Equipamento Spark Plasma Sintering (Elaboração própria)

A Tabela 9 exibe os parâmetros que foram utilizados na etapa de sinterização.

Tabela 9 - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização via SPS (Elaboração própria).

Mistura	Temperatura de Sinterização (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (MPa)	Patamar Isotérmico (min)
WC + 10%Co	1200	65	40	5

A temperatura de sinterização adotada (1200 °C), está baseada nos trabalhos os quais obtiveram amostras de WC+10%Co com boas densificações, sinterizadas via SPS a essa temperatura (ROSA, 2019; SANTOS, SKURY, SILVA, 2017).

As amostras sinterizadas foram retiradas da matriz após resfriamento ambiente, utilizando uma prensa de 20 toneladas. As amostras sinterizadas obtiveram um diâmetro de 5,5 mm e altura de 5 mm.

3.6 Densificação das Pastilhas Sinterizadas

Para determinação da densificação das amostras sinterizadas, as densidades geométrica e aparente, foram calculadas.

Para determinar a densidade geométrica as amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica, para aferir a massa das mesmas. O volume foi calculado medindo as amostras com um paquímetro. A densidade geométrica foi então determinada de acordo com a equação 12.

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (12)$$

Onde:

m = massa (g)

V = volume (cm^3)

ρ_g = densidade geométrica (g/cm^3)

A densidade aparente foi determinada por meio da equação 13, utilizando o princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM B962, onde as amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica, secas, úmidas, e imersas em água destilada.

$$\rho_a = \left(\frac{m_s}{m_U - m_I} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (13)$$

Onde:

ρ_a = densidade aparente (g/cm^3)

m_s = massa seca (g)

m_U = massa úmida (g)

m_I = massa imersa (g)

ρ_{H_2O} = densidade da água (g/cm^3)

A massa seca (m_s) é a massa da amostra medida em uma balança de precisão antes de iniciar o ensaio e molhar as amostras. A massa úmida (m_U) é obtida após fervura das amostras em água destilada. A massa imersa (m_I) é a massa da amostra imersa em água destilada.

Em posse da densidade teórica e densidades geométrica e aparente, a densificação ($\rho\%$) foi calculada de acordo com as equações 14 e 15.

$$\rho (\%) = \frac{\rho_g}{\rho_T} \cdot 100 \quad (14)$$

$$\rho (\%) = \frac{\rho_a}{\rho_T} \cdot 100 \quad (15)$$

3.7 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica das amostras sinterizadas tem o objetivo de alcançar superfícies planas e com bom acabamento, livre de tensões residuais, que viabilize a análise microestrutural e forneça resultados confiáveis de medição dos ensaios abordados à frente desse trabalho.

As amostras sinterizadas possuíam uma capa de grafite em seu redor oriunda da folha de grafite posta na matriz para evitar o contato pó-pistão e pó-matriz, o que poderia influenciar na caracterização. Para retirada do grafite, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de SiC de 100 mesh, e em seguida foram dispostas ao ultrassom, modelo Dentsply Ceramco 19H, marca Ney Ultrasonik, durante 40 min em água destilada.

Após a remoção da camada de grafite as amostras foram embutidas à quente, utilizando como material de enchimento a resina baquelítica. Depois de embutida as amostras foram lixadas em uma politriz metalográfica, modelo Arpol 2V, marca Arotec, com lixa de diamante de 40 μm e 10 μm . Seguidamente foi feito o polimento manualmente empregando-se diamantes em suspensão nas granulometrias de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 1/4 μm . O processo de lixamento e polimento foram observados em microscópio ótico Olympus, durante as etapas, para acompanhar a evolução do acabamento superficial, com o intuito de obter uma superfície limpa de arranhões, marcas ou irregularidades. A Figura 25 exhibe uma das amostras sinterizada antes e depois do embutimento.

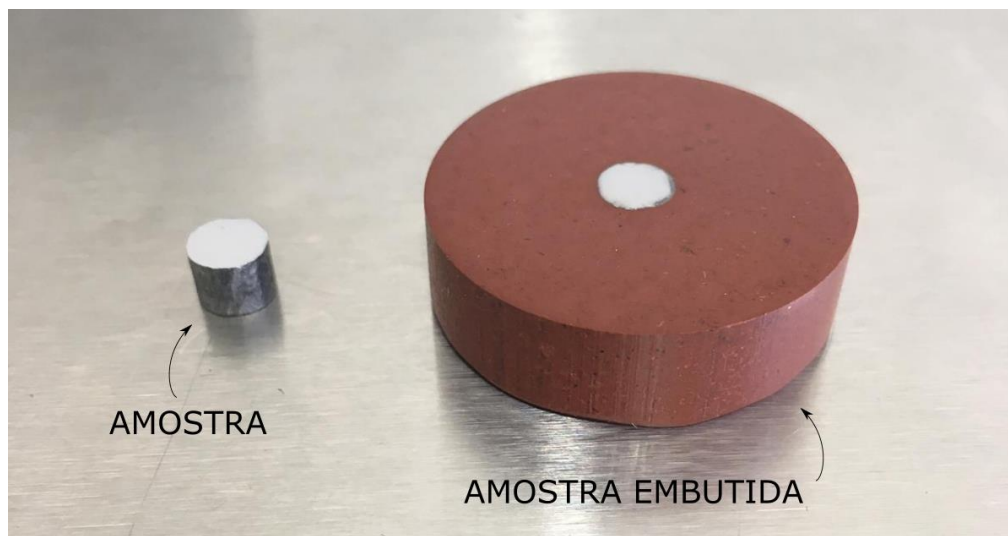


Figura 25 - Amostra sinterizada desembutida e embutida (Elaboração própria).

3.8 Ensaio de Compressão

Os ensaios de compressão foram realizados na Instron-5582, a uma velocidade de 1mm/min, com o objetivo de determinar o módulo de elasticidade, o qual foi utilizado em algumas fórmulas para o cálculo da tenacidade à fratura. O ensaio realizado foi o *Brazilian Disk Test*, cujos parâmetros adotados foram baseados na norma ASTM D-3967-16.

3.9 Ensaio de Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers padronizado pela norma ASTM E-92-82, foi executado nas amostras sinterizadas no microdurômetro Digital Shimadzu, modelo HMV-2T, como a utilização de um carga de 2Kgf com tempo de aplicação de 10 segundos. Também foi feita a medição da dureza com cargas de 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf no durômetro Pantec, modelo RBSM, fabricante Panambra, com tempo de aplicação de 6 segundos. As impressões das cargas foram analisadas e as diagonais medidas no microscópio confocal a laser, tópico 3.11. Foram feitas três identificações em cada amostra. Todos os equipamentos citados estão disponíveis no LAMAV – UENF.

A dureza é calculada de acordo com a equação 1, citada no tópico 2.4.1, cujo valor é dado em kgf/mm^2 . Para conversão dos valores para GPa o fator de conversão segue a equação 16. Assim foi possível calcular a dureza média de cada amostra em GPa.

$$GPa = HV \cdot 0,009807 \quad (16)$$

3.10 Tenacidade à Fratura

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 os valores das cargas aplicadas e módulo de elasticidade obtido no ensaio de compressão.

A tenacidade à fratura foi determinada de forma convencional, visualizando as trincas linearmente, conforme mostrado na Figura 26, onde l_n são os caminhos percorridos pela trinca.

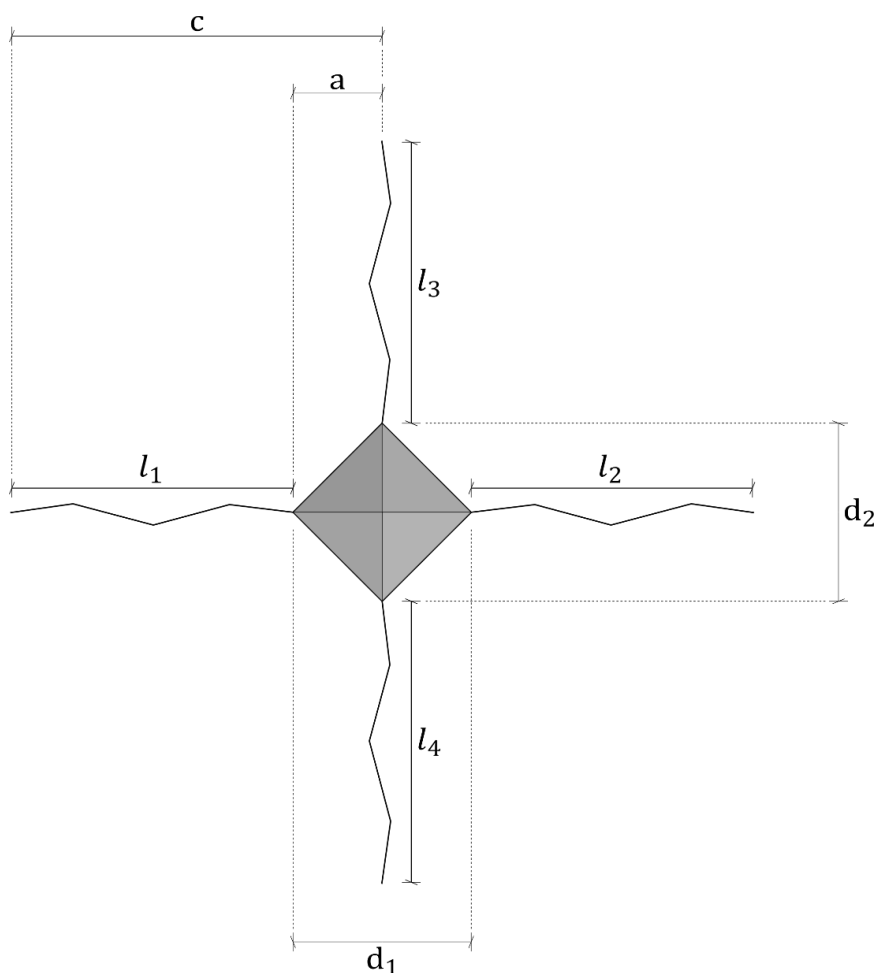


Figura 26 – Modelo representativo de uma indentação Vickers com medição de trincas convencional (Elaboração própria).

E também foi determinada considerando todo o seu percurso, até seu findar, conforme mostrado na Figura 27. Onde l_n se divide, considerando todo caminho o qual a trinca percorreu.

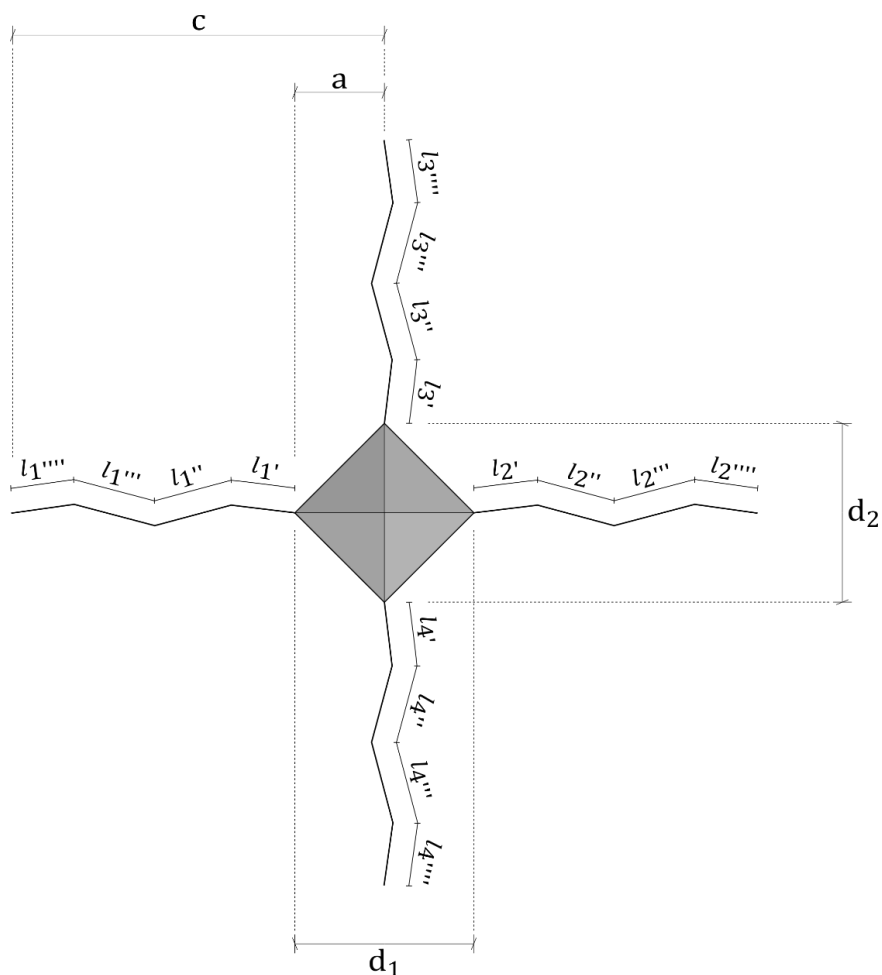


Figura 27 - Modelo representativo de uma indentação Vickers com medição proposta das trincas (Elaboração própria).

A diferença está na forma de medição das trincas. No método proposto, todos os caminhos da trinca são considerados e medidos separadamente. Deixando de ser $l_1 = l_1$ (linear convencional), e tornando-se $l_1 = \sum l_1^{m'} = l_1' + l_1'' + l_1''' + l_1'''' + l_1^{m'}$. De igual forma:

$$l_2 = \sum l_2^{m'} = l_2' + l_2'' + l_2''' + l_2'''' + l_2^{m'}$$

$$l_3 = \sum l_3^{m'} = l_3' + l_3'' + l_3''' + l_3'''' + l_3^{m'}$$

$$l_4 = \sum l_4^{m'} = l_4' + l_4'' + l_4''' + l_4'''' + l_4^{m'}$$

As equações utilizadas para analisar a tenacidade à fratura estão listadas a seguir:

De acordo com Shetty *et al.* (1985), a tenacidade à fratura é calculada pela equação 3, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = \beta (HW)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$W = \frac{P}{L} \quad (17)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H é dureza (GPa), W é a dureza de indentação de Palmqvist, P é carga aplicada (N), L é a soma dos quatro comprimentos de trincas de Palmqvist ($l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) (mm), β é uma constante com o valor de 0,0889.

De acordo com Niihara *et al.* (1983) a tenacidade à fratura é calculada segundo a equação 4, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = A \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{5}} (HW)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H é a dureza (GPa), E é o seu módulo de Young (GPa), W é a dureza de indentação de Palmqvist. P é carga aplicada (N), L é a soma dos quatro comprimentos de trincas de Palmqvist ($l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) (mm). A é uma constante com o valor de 0,0246. Para trincas com $0,25 \leq l/a \leq 2,5$.

De acordo com Lauggier (1985) a tenacidade à fratura é calculada segundo a equação 5, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = A \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{a}{l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^2}\right) \quad (5)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H é a dureza (Kgf/mm^2), P é carga aplicada (N), E é o seu módulo de elasticidade (GPa), a é a metade da impressão da diagonal do indentador ($d/2$) (mm), c é o tamanho da trinca

da superfície, somado a metade da diagonal da indentação (mm), sendo ($c = l + a$), e l é o somatório dos comprimentos das trinca (mm). A é uma constante com o valor de 0,015.

De acordo com a ISO 28079:2009 a tenacidade à fratura é calculada segundo a equação 6, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = A \sqrt{H_v W_G} \quad (6)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H_v é a dureza (MPa), W_G é a dureza de indentação de Palmqvist, P é a carga aplicada (N), L é a soma dos quatro comprimentos de trinca de Palmqvist ($l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) (mm). A é uma constante com o valor de 0,0028.

De acordo com Hanyaloglu *et al.* (2001) a tenacidade à fratura é calculada, para ligantes com até 15%, segundo a equação 7, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = 1,705 (WH_V)^{0,16} \quad (7)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H_V é a dureza (Kgf/mm^2), W é a dureza de indentação de Palmqvist, P é a carga aplicada (Kgf) e L é a soma dos quatro comprimentos de trinca de Palmqvist ($l_1 + l_2 + l_3 + l_4$) (mm).

De acordo com Lankford (1982) a tenacidade à fratura é calculada segundo a equação 8, citada no tópico 2.4.2.1:

$$K_{IC} = 0,0782 \left(H a^{\frac{1}{2}} \right) \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,56} \quad (8)$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($MPa m^{1/2}$), H é a dureza (Kgf/mm^2), E é o seu módulo de elasticidade (GPa), a é a metade da impressão da diagonal do indentador ($d/2$) (mm), c é o tamanho da trinca da superfície somado a metade da diagonal da indentação (mm), sendo ($c = l + a$), e l é o somatório dos comprimentos das trinca (mm).

3.11 Microscopia Confocal a Laser

O equipamento confocal a laser utilizado neste trabalho foi o modelo Lext OLS4000, da marca Olympus, disponível no LAMAV – UENF, mostrado na Figura 28.

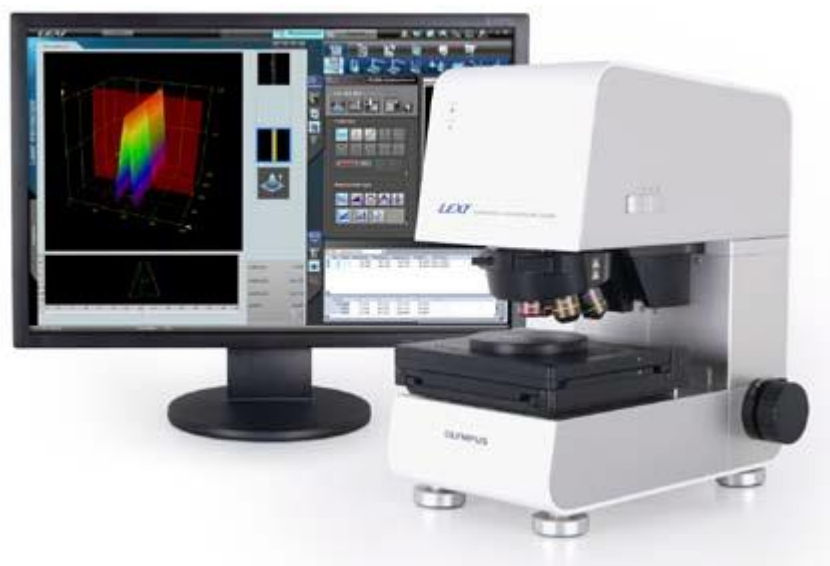


Figura 28 - Equipamento Confocal a Laser Olympus LEXT OLS4000 (AZO Materials, 2020)

Permitiu a análise e medidas das indentações Vickers para determinação da dureza das amostras, análise das trincas, medição do comprimento das trincas e medição das profundidades das indentações. Análises de suma importância para determinação da tenacidade à fratura.

3.12 Análise microestrutural e química semiquantativa

Esta análise foi realizada nos microscópios eletrônicos de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, disponível no LAMAV-UENF, e marca ZEISS, modelo EVO/MA 10, disponível no Setor de Tecnologia Metalúrgica do IFES/Campus Vitória-ES.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) viabilizou obter informações mais detalhadas sobre as características microestruturais dos materiais. Informações tais como: efetividade da sinterização, distribuição das fases presentes, segregação e porosidade na microestrutura. A Espectroscopia por Dispersão de

Energia (EDS), ligado ao MEV permitiu identificar a composição química das amostras em pontos e áreas específicas.

Observou-se também o caminho percorrido pelas trincas, seu comportamento e análise de sua trajetória até seu findar.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute todos os resultados obtidos em todas as etapas realizadas nos pós de WC e Co, assim como nas amostras WC+10%Co, sinterizadas via SPS, referente à obtenção, caracterização e análises de suas propriedades, em especial a tenacidade à fratura.

4.1 Caracterização dos Pós

Esta parte exhibe as análises realizadas nos pós iniciais de WC e Co, assim como na mistura WC-10%Co.

4.1.1 Análise do pó de WC

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura realizada no pó de WC, observa-se sua forma e distribuição do tamanho das partículas. O pó possui uma microestrutura formada por pequenos aglomerados de partículas de WC, apresentada na Figura 29.

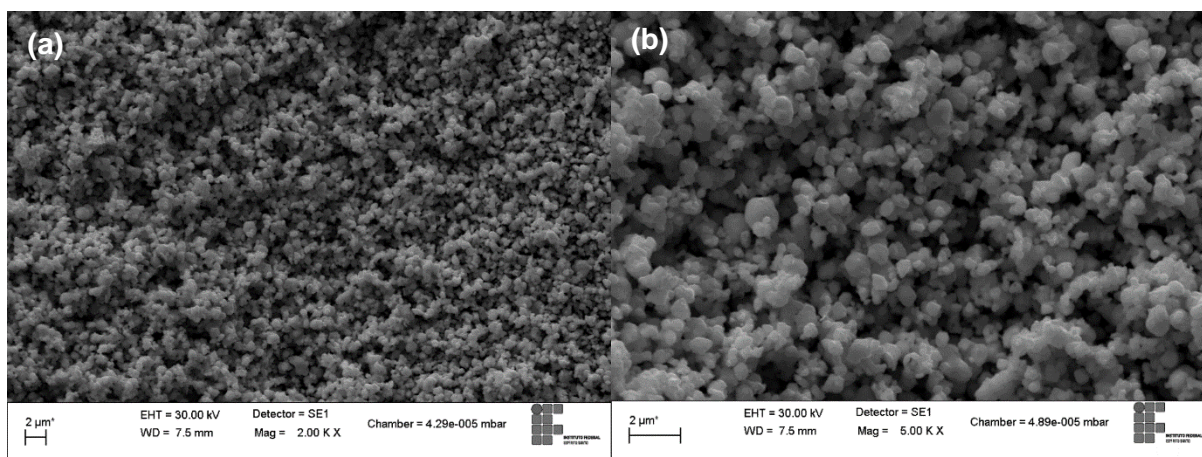


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura no pó de WC. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x (Elaboração própria).

A Figura 30 apresenta uma análise química realizada através de mapeamento por área do pó de WC, com aumento de 2000x, executado pelo MEV juntamente com o EDS, que apresenta a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes.

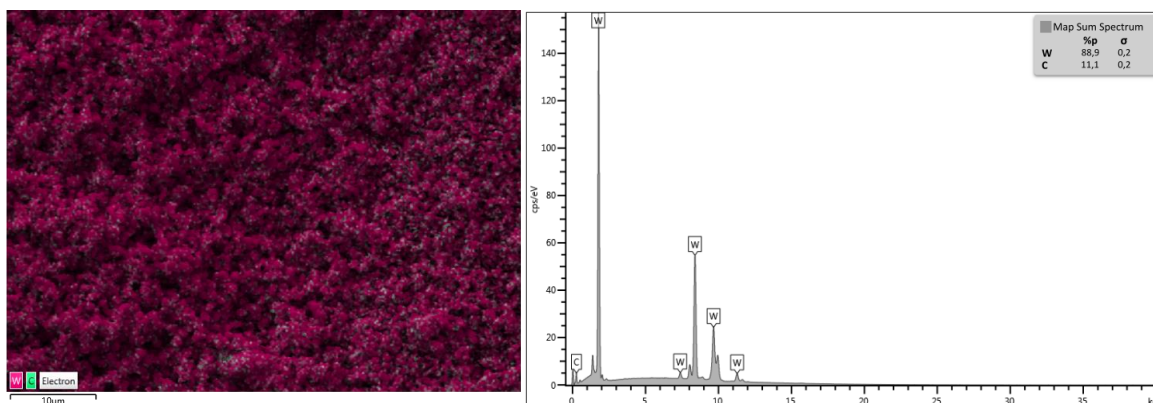


Figura 30 - Mapeamento por área com espectro por EDS do pó de WC (Elaboração própria).

A análise semiquantitativa mostrada na Figura 30, confirma que o pó de WC possui somente os elementos W e C.

4.1.2 Análise do pó de Co

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura realizada no pó de Co, observa-se sua forma e distribuição do tamanho das partículas. O pó possui microestrutura formada por pequenos aglomerados de partículas de Co, apresentada na Figura 31.

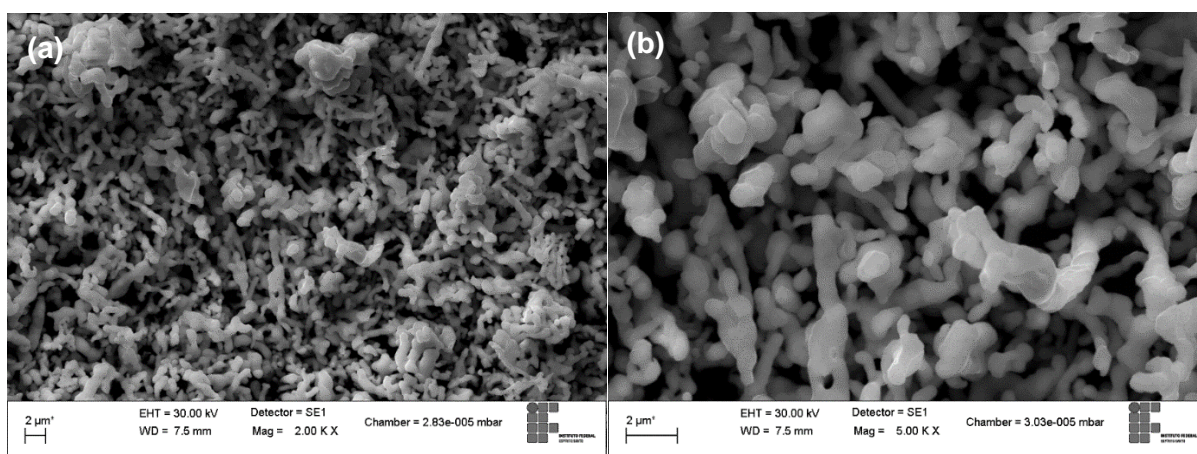


Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura no pó de Co. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x (Elaboração própria).

A Figura 32 apresenta uma análise química realizada por mapeamento por área do pó de Co, com aumento de 2000x, executado pelo MEV juntamente com o EDS, que apresenta a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes.

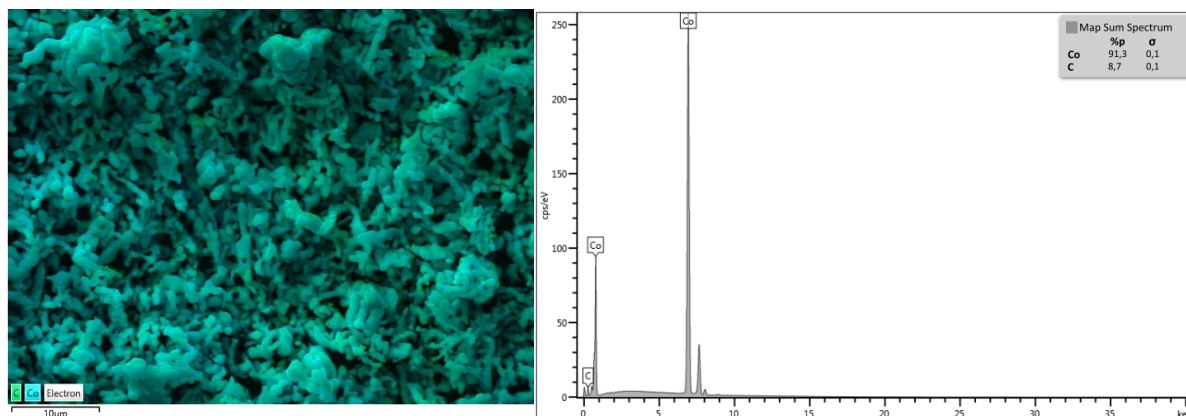


Figura 32 – Mapeamento por área com espectro por EDS do pó de Co (Elaboração própria).

A análise semiquantitativa mostrada na Figura 32, mostra que o pó de Co apresenta uma pequena quantidade de C, possivelmente proveniente da fita utilizada para realização do experimento.

4.1.3 Análise da mistura WC-10%Co

Foi realizada também a análise de microscopia eletrônica de varredura na mistura WC-10%Co, onde observa-se sua forma e distribuição do tamanho das partículas. A mistura apresenta pequenos aglomerados, mostrado na Figura 33.

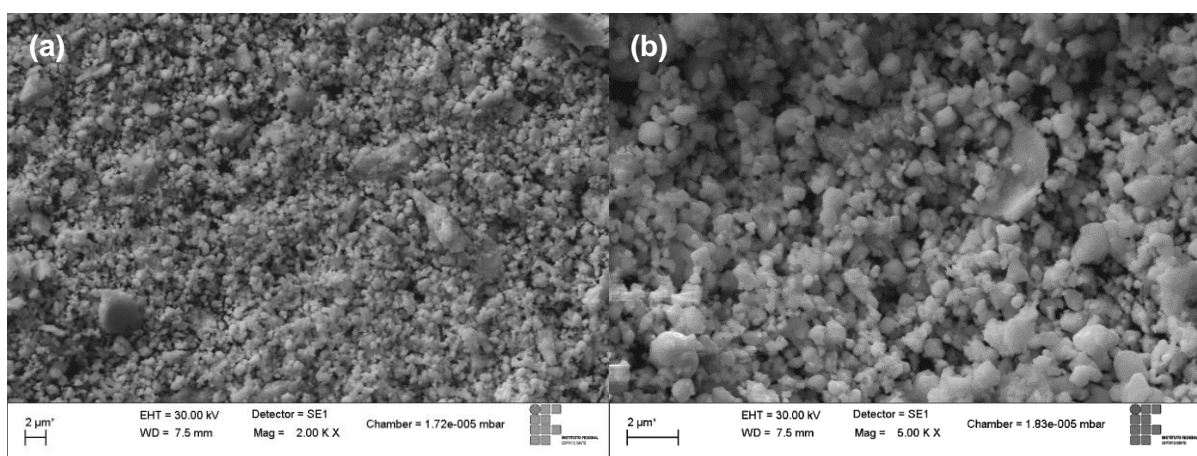


Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura na mistura WC-10%Co. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x (Elaboração própria).

A Figura 34 apresenta uma análise química realizada por mapeamento por área na mistura WC-10%Co, com aumento de 2000x, executado pelo MEV juntamente com

o EDS, que apresenta a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes na mistura.

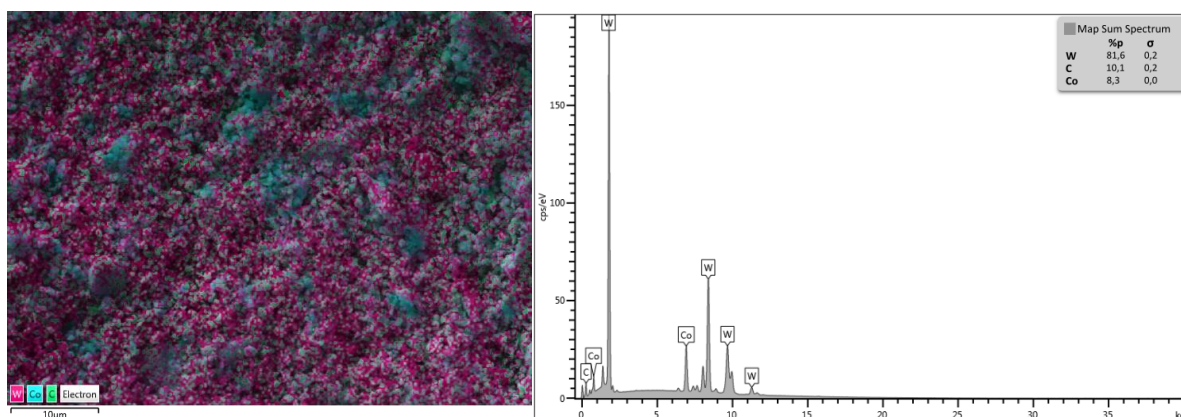


Figura 34 - Mapeamento por área com espectro por EDS na mistura WC-10%Co (Elaboração própria).

Segundo a análise mostrada, após a mistura, se mantiveram apenas os elementos W, C e Co. A Tabela 10 apresenta a análise semiquantitativa na mistura WC-10%Co.

Tabela 10 - Análise semiquantitativa dos elementos presentes na mistura WC-10%Co (Elaboração própria).

<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>C</i>	<i>Co</i>	<i>Total (%)</i>
(%p)	81,6	10,10	8,30	100

4.2 Caracterização das amostras sinterizadas

A Figura 35 apresenta a análise de microscopia eletrônica de varredura feita na amostra sinterizada da mistura de WC-10%Co via SPS, à 1200°C. A qual mostra uma boa distribuição do ligante Co entre as partículas do WC, colaborando para uma boa densificação da estrutura. Sendo as colorações cinza escuro, uma maior quantidade do ligante Co, e as partes cinza mais claro, do WC.

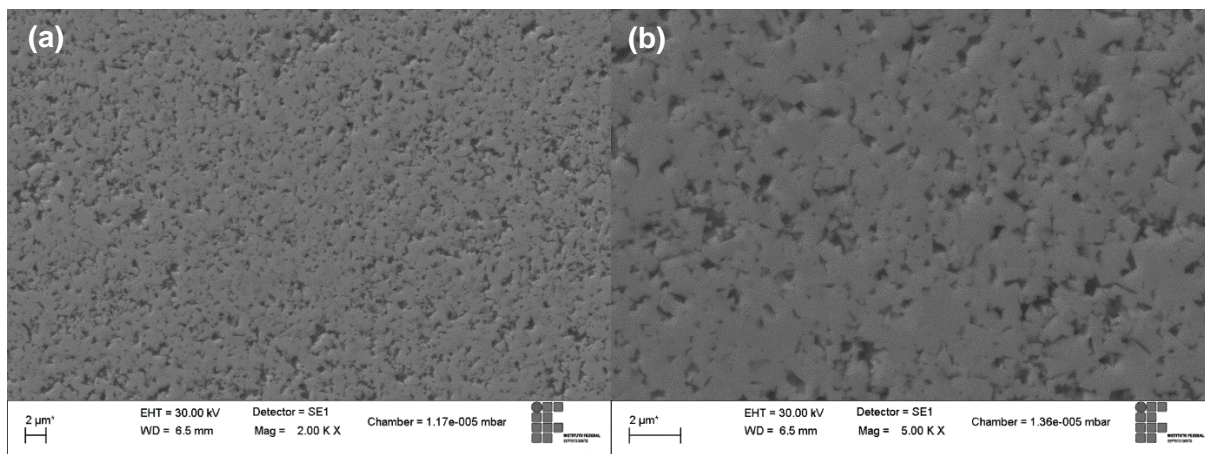


Figura 35 - Amostra de WC-10%Co sinterizada via SPS à 1200°C. (a) aumento de 2000x (b) aumento de 5000x (Elaboração própria).

Foi feita uma análise química por mapeamento por área na amostra sinterizada com aumento de 2000x, executado pelo MEV juntamente com o EDS, mostrada na Figura 36.

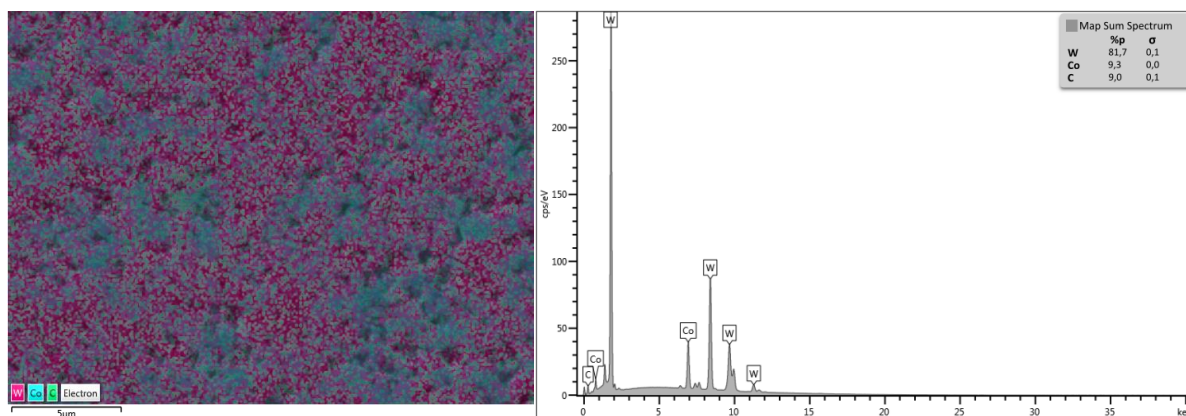


Figura 36 - Mapeamento por área com espectro por EDS na amostra WC-10%Co sinterizada via SPS à 1200°C (Elaboração própria).

De acordo com os dados da análise mostrada na Figura 36, a amostra sinterizada apresenta somente os elementos W, C e Co. A Tabela 11 apresenta uma análise semiquantitativa dos elementos presentes na amostra sinterizada.

Tabela 11 - Análise semiquantitativa dos elementos presentes na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS à 1200°C (Elaboração própria).

	<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Total (%)</i>
<i>Amostra</i>	(%p)	81,70	9,30	9,00	100
WC – 10%Co					

Foi feito um EDS pontual na amostra sinterizada para verificar se havia a presença de alguma fase fragilizante. Contudo, não foi identificado nenhum aparecimento da mesma na região analisada. A Figura 37 mostra a microestrutura da região analisada por EDS pontual obtida via MEV com aumento de 2000x.

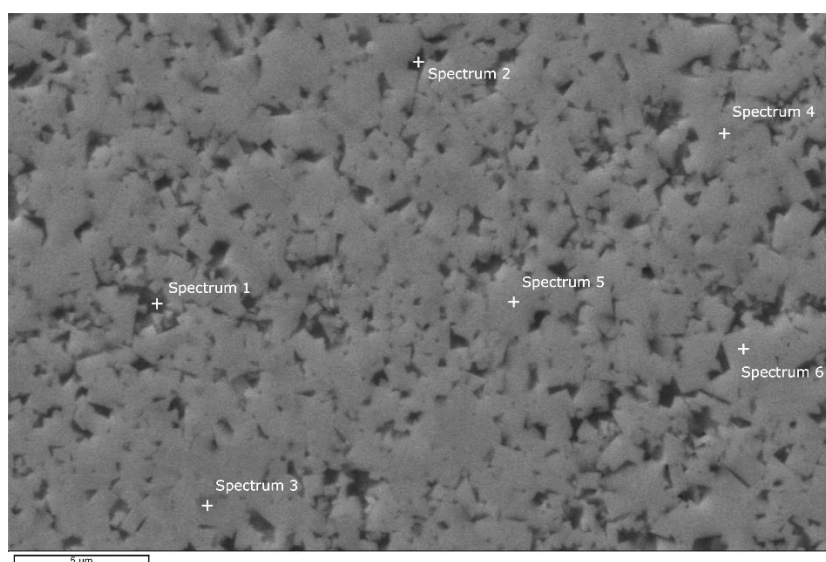


Figura 37 - Região da amostra sinterizada (WC-10%Co) analisada com EDS pontual (Elaboração própria).

A Figura 38 exibe os espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do compósito WC-10%Co sinterizado a 1200°C via SPS. Os pontos marcados na microestrutura são relativos aos espectros da emissão característica de raios X de mesma numeração da Figura 37.

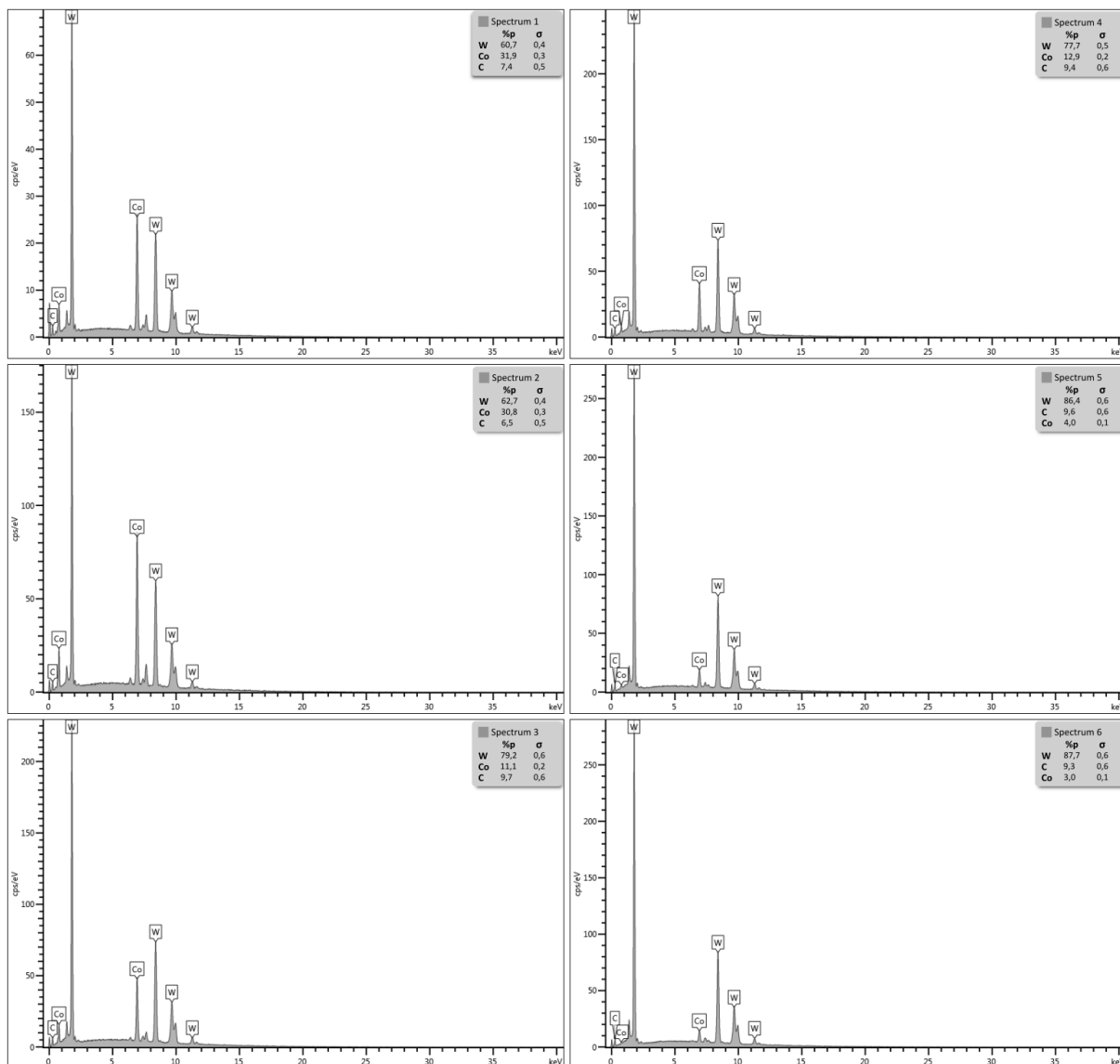


Figura 38 - Espectros de raios X da região analisada via EDS pontual do composto WC-10%Co sinterizado a 1200°C via SPS (Elaboração própria).

A Tabela 12 mostra os resultados da análise semiquantitativa pontual realizada na amostra sinterizada, contendo os seis pontos analisados na Figura 37.

Tabela 12 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, dos elementos presentes na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS a 1200°C (Elaboração própria).

	<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Total (%)</i>
Ponto 1	(%p)	60,70	31,90	7,40	100
Ponto 2	(%p)	62,70	30,80	6,50	100
Ponto 3	(%p)	79,20	11,10	9,70	100
Ponto 4	(%p)	77,70	12,90	9,40	100
Ponto 5	(%p)	86,40	4,00	9,60	100
Ponto 6	(%p)	87,70	3,00	9,30	100

Analisando as concentrações identificadas na Tabela 12, o ponto 1 e ponto 2 mostram uma região cinza mais escura com uma maior concentração do ligante Co. O ponto 3 e ponto 4 apresentam uma região com cor cinza médio representada por uma concentração maior de W, e uma concentração mediana do Co. O ponto 5 e ponto 6 mostram uma região cinza claro, onde estão representadas as menores concentrações do ligante Co. Todavia, em nenhum dos pontos analisados as quantidades do W e Co foram próximas ou equivalentes, onde pode-se concluir que, à princípio, não há indicação da fase eta (η), considerada fragilizante ao material.

4.3 Análise de densidade

A Tabela 13 mostra a densidade das amostras sinterizadas via SPS à 1200°C através do método geométrico e do método de Arquimedes. Foram separadas um total de 10 amostras para esta análise. E como visto, as amostras obtiveram uma boa densificação tanto com o método geométrico quanto com o método de Arquimedes.

Tabela 13 - Densidade das amostras sinterizadas WC+10%Co (Elaboração própria).

<i>Amostra</i>	<i>Densidade Geométrica</i>		<i>Arquimedes</i>	
	ρ_g (g/cm ³)	Densificação ρ (%)	ρ_a (g/cm ³)	Densificação ρ (%)
WC + 10%Co	14,43 ± 0,16	98,65 ± 1,11	14,51 ± 0,07	99,14 ± 0,47

4.4 Ensaio de Compressão

Mediante ao ensaio de compressão realizado nas amostras sinterizadas WC-10%Co, o módulo de elasticidade médio encontrado para este estudo foi de 780 ± 170 GPa. Um valor relativamente alto. Entretanto, considerando o desvio padrão, o valor obtido está consoante com os valores dados pela literatura, que variam de 400 à 650 GPa, conforme PRAKASH (2014).

4.5 Análise da Dureza Vickers

A dureza Vickers das amostras foi analisada via microscopia confocal a laser, com cargas aplicadas de 2kgf, 15kgf, 30kgf e 45kgf. Foram efetuadas dez indentações de cada carga para calcular a dureza média das amostras.

A Figura 39 mostra a indentação formada nas amostras sinterizadas com as cargas aplicadas de 2kgf, 15kgf, 30kgf e 45kgf. A Figura 39 (a) mostra uma indentação com aplicação de carga de 2kgf, com aumento de 1000x. Como pode-se observar, essa carga não foi suficiente para gerar trincas na amostra em estudo. Sendo assim, a carga de 2kgf não foi utilizada para cálculo da tenacidade à fratura, no item 4.7. A Figura 39 (b) mostra uma indentação com aplicação de carga de 15kgf, com aumento de 500x. A Figura 39 (c) mostra uma indentação com aplicação de carga de 30kgf, com aumento de 200x. A Figura 39 (d) mostra uma indentação com aplicação de carga de 45kgf, com aumento de 200x.

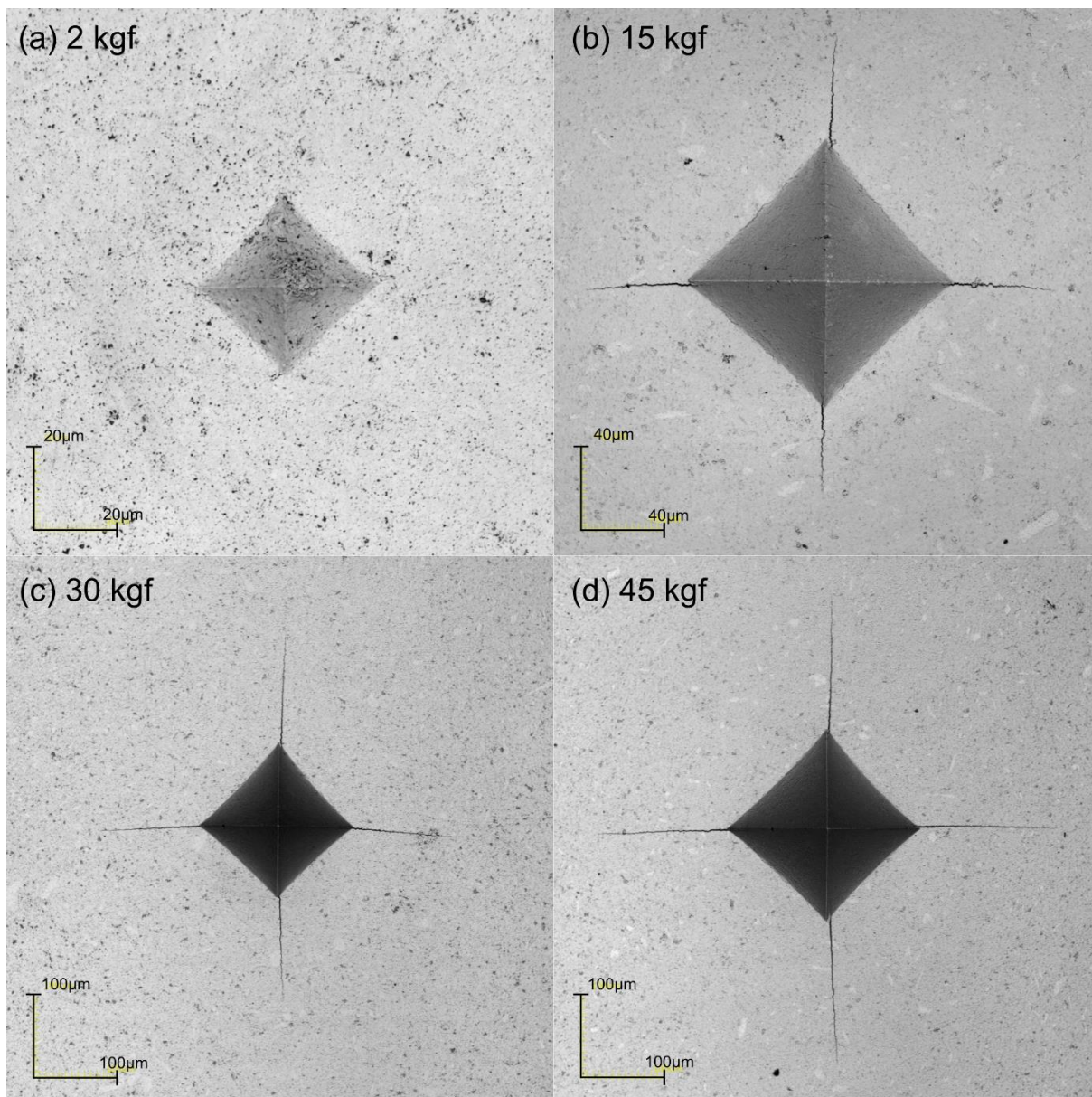


Figura 39 - Amostras sinterizadas WC+10%Co indentadas. (a) carga de 2kgf (b) carga de 15kgf (c) carga de 30kgf (d) carga de 45kgf (Elaboração própria).

A microscopia confocal a laser também possibilitou a análise das profundidades das indentações geradas a partir de cada carga aplicada nas amostras. A Figura 40 demonstra como foi possível esta análise.

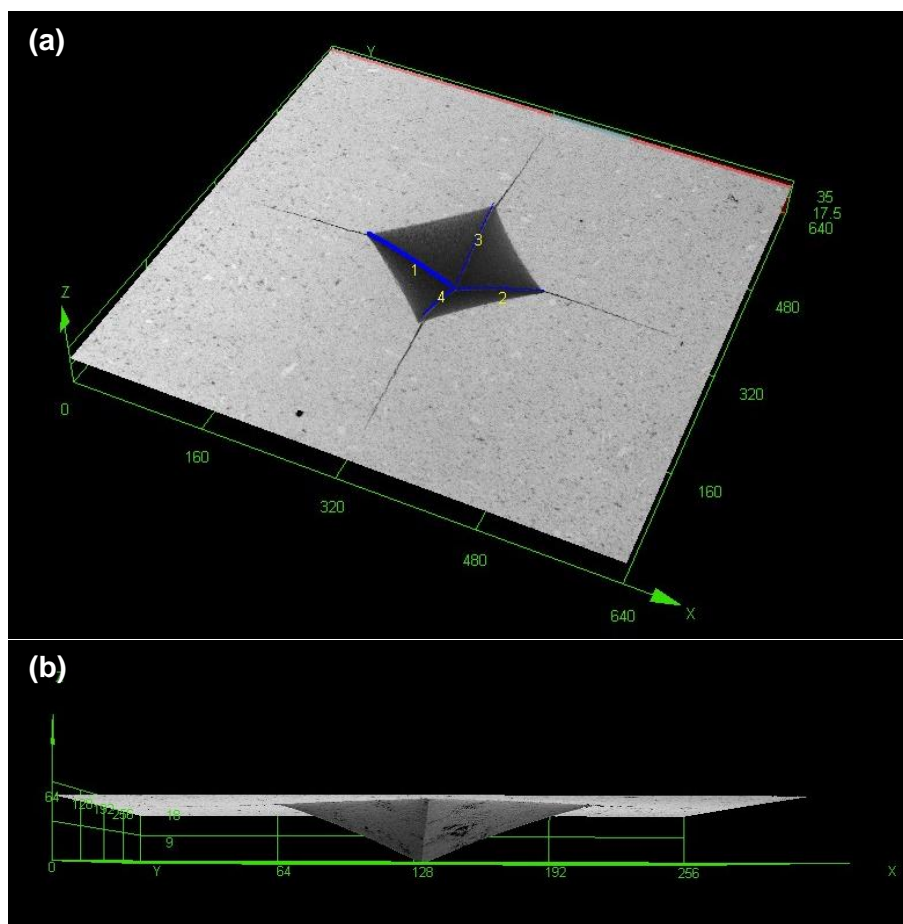


Figura 40 – Esquema de medição das profundidades das indentações via microscopia confocal a laser (a) vista superior isométrica (b) vista frontal (Elaboração própria).

A Tabela 14 apresenta os valores das durezas calculadas com as diferentes cargas aplicadas, juntamente com as medidas das profundidades das indentações.

Tabela 14 - Dureza das amostras sinterizadas WC-10%Co em função das cargas aplicadas (Elaboração própria).

<i>Compósito</i>	<i>Carga aplicada</i> (kgf)	<i>Dureza HV</i> (kgf/mm ²)	<i>Dureza</i> (GPa)	<i>Profundidade da</i> <i>indentação (μm)</i>
WC + 10%Co	2	2134,30 ± 25,04	20,93 ± 0,25	4,56 ± 0,17
	15	1700,74 ± 123,01	16,68 ± 1,21	17,84 ± 1,25
	30	1663,59 ± 49,65	16,31 ± 0,49	24,00 ± 0,59
	45	1607,06 ± 64,67	15,76 ± 0,63	31,03 ± 1,27

Como descrito por Fang, Koopman, Wang, 2014, a dureza dos carbonetos cementados WC-Co varia entre 700HV e 2200HV (Tabela 2, item 2.4). Os resultados obtidos nas amostras sinterizadas, com todos os carregamentos estão dentro do valor esperado para metais duros WC-Co.

Como observado na Tabela 14, os valores da dureza diminuem de forma com que as cargas aplicadas aumentam. Esse fato ocorre devido ao aumento da área atingida pela indentação por cada carga. Pois a cada aumento, a indentação abrange uma área com um maiores defeitos, maior conjunto de grãos, uma maior combinação do WC com o ligante Co, e maior porosidade. De igual forma, com a diminuição da carga aplicada, a área atingida pela indentação abrange uma menor área, com grãos maiores de WC, aumentando assim a dureza. Entretanto, as profundidades das indentações aumentam relativamente ao aumento da carga aplicada. A Figura 41 apresenta uma melhor visualização das variações citadas.

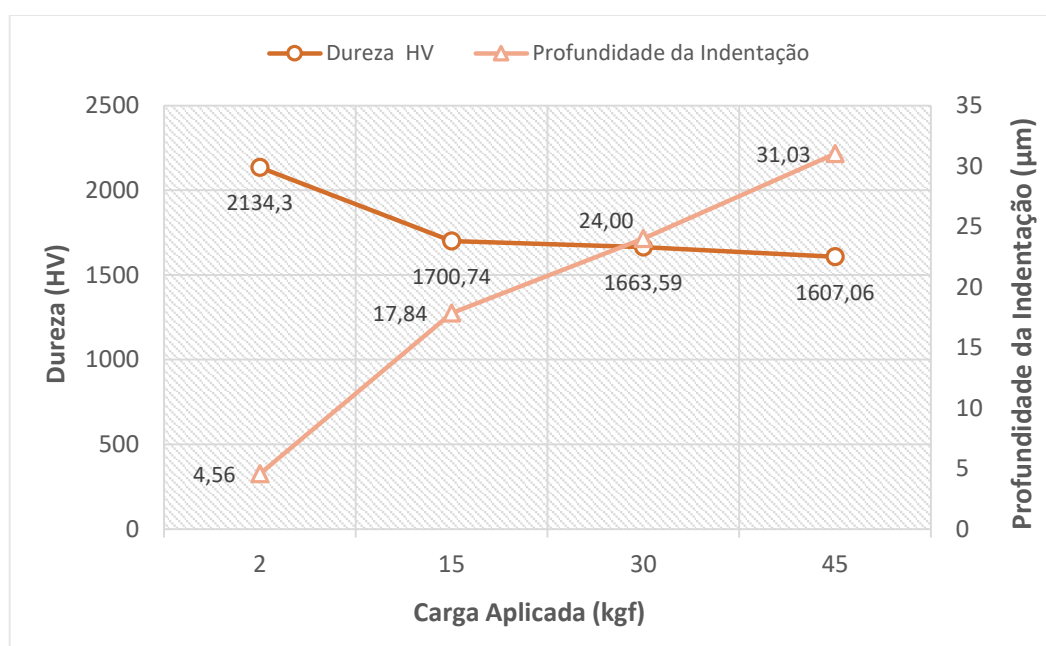


Figura 41 – Relação entre Dureza x Carga x Profundidade da Indentação na amostra WC+10%Co sinterizada via SPS à 1200°C (Elaboração própria).

4.6 Análise do comportamento das trincas

As trincas geradas foram analisadas via MEV, juntamente com o EDS, para que fosse verificado o seu modo de fratura, seu comportamento e trajetória ao longo de sua propagação.

A Figura 42 apresenta a imagem de uma parte de uma trinca formada na amostra WC-10%Co sinterizada com aplicação de carga de 45 kgf, onde foi realizado um EDS pontual, com aumento de 5000x.

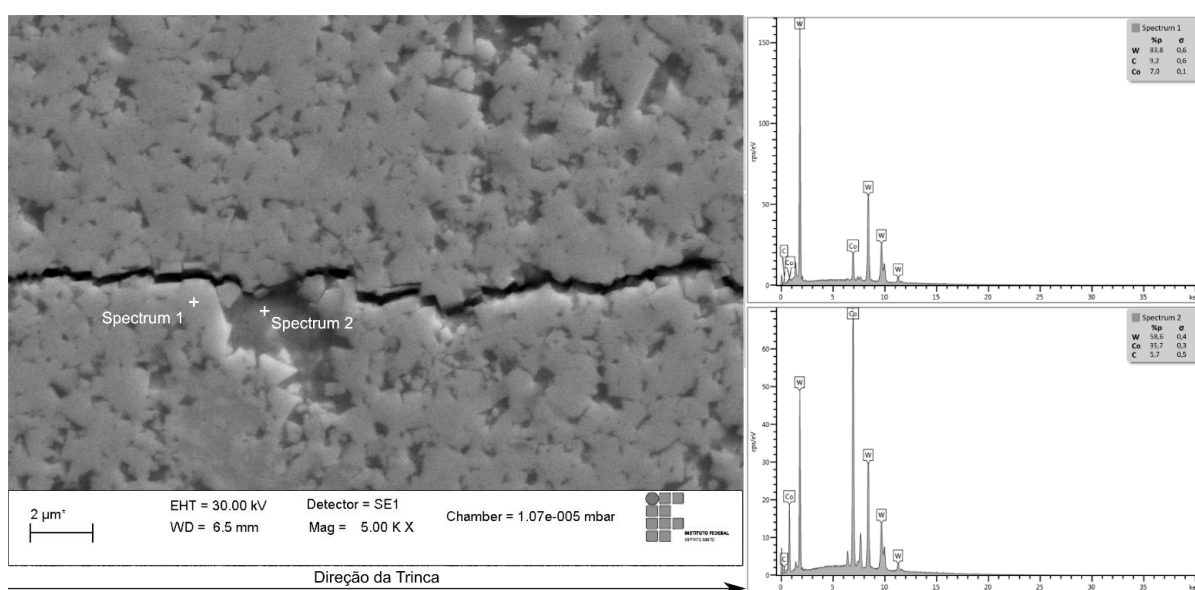


Figura 42 - EDS pontual em uma amostra trincada com carga de 45kgf (Elaboração própria).

A Tabela 15 mostra os resultados da análise semiquantitativa pontual realizada na amostra sinterizada WC-10%Co trincada com aplicação de carga de 45 kgf, contendo os dois pontos analisados na Figura 42.

Tabela 15 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, dos elementos presentes amostra sinterizada, trincada com carga de 45kgf (Elaboração própria).

	<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Total (%)</i>
Ponto 1	(%p)	83,80	7,00	9,20	100
Ponto 2	(%p)	58,60	35,70	5,70	100

As concentrações analisadas na Tabela 15, mostram que o ponto 1 apresenta uma região cinza claro, contendo uma maior concentração do WC. O ponto 2 apresenta uma região cinza escuro, com uma alta concentração do ligante Co.

Com base nessa análise, as imagens a seguir apresentam o tipo de fratura e o comportamento das trincas com as diferentes cargas aplicadas.

As Figuras 43-45, apresentam uma microscopia feita via MEV, com aumento de 5000x da propagação de um trincamento na amostra sinterizada WC-10%Co com aplicação de cargas de 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf respectivamente, analisando o tipo de fratura sucedido nas amostras. Onde C é fratura transgranular através dos grãos de carboneto, C-C é fratura intergranular da fase de carboneto ao longo dos limites de carboneto-carboneto, C-L é fratura ao longo ou perto das interfaces carboneto-ligante e L é fratura dúctil através da fase ligante.

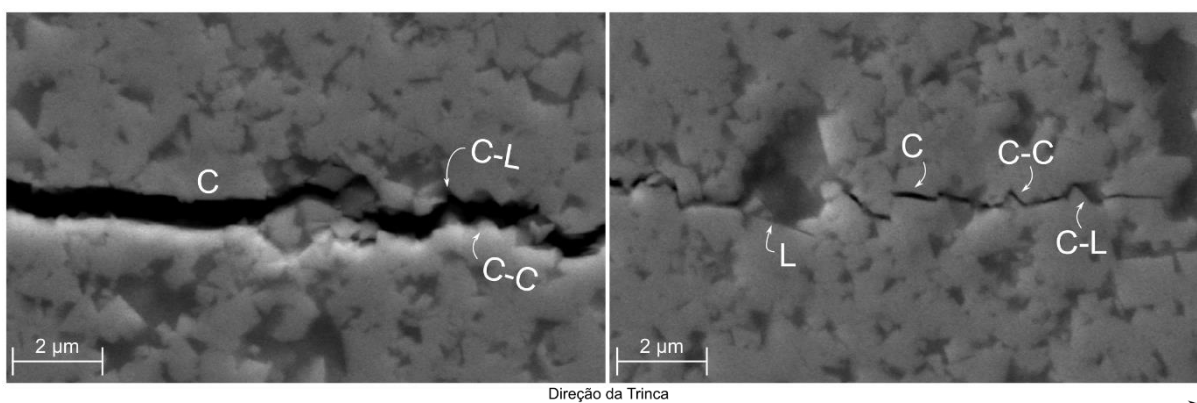


Figura 43 – Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 15kgf (Elaboração própria).

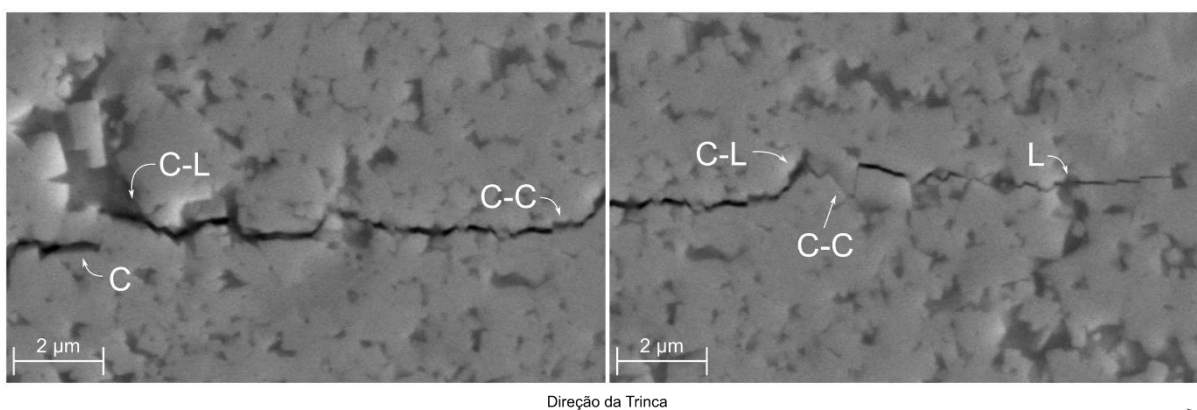


Figura 44 - Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 30kgf (Elaboração própria).

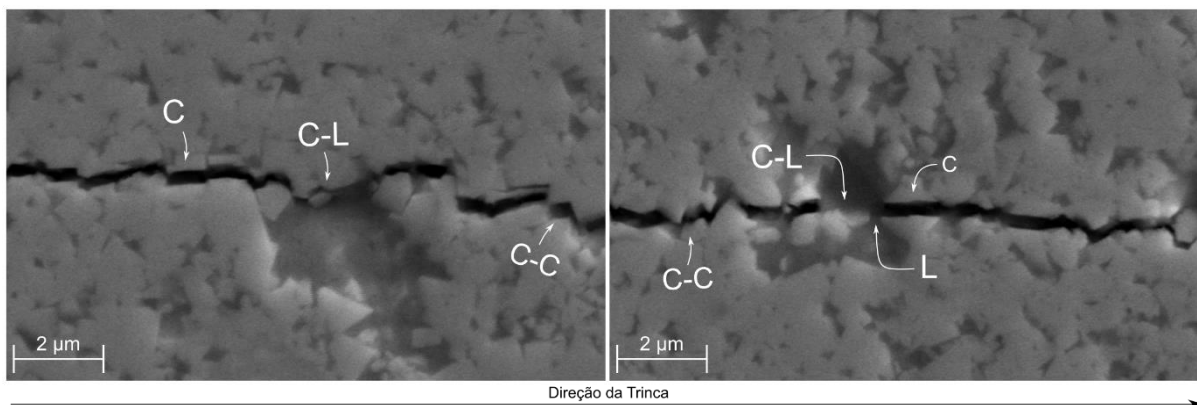


Figura 45 - Tipo de fratura gerada na amostra sinterizada com carga de 45kgf (Elaboração própria).

Como visto nas Figuras 43-45, em todas as cargas, as amostras demonstram um modo de propagação de trincas misto, com propagação de trincas intergranulares (C-C) e transgranulares (C), além de fratura ao longo ou perto das interfaces carboneto-ligante (C-L), e fraturas dúcteis (L) ocorridas na fase do ligantes Co.

A proporção relativamente alta de trincas intergranulares ocorridas em grãos grosseiros e de classificação média deve ser atribuída ao módulo de elasticidade alto (780 ± 170 GPa) e a estrutura cristalina específica do WC.

Para os metais duros WC-Co, a deflexão de trincas, pontes de trincas, ramificação de trincas têm o efeito de aumentar as áreas de fratura e consumir mais energia da força de carga. É interessante destacar que a trinca é prejudicada quando encontra a região de WC fina. A direção de propagação muda em torno das regiões de grãos de WC de tamanho menor e se propaga na região de granulação de WC maior. Como resultado, a trinca é desviada em grande parte em sua trajetória. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato da região de WC com tamanho de grão maior ser mais frágil em comparação com o WC fino agregado (WANG, *et al.*, 2018).

Do ponto de vista da energia consumida durante o trincamento, a tenacidade à fratura é influenciada pela área da superfície da trinca e pela energia específica do trincamento, ou seja, a energia necessária para a propagação da trinca por unidade de área. A área da superfície pode ser refletida pelo comprimento da rota da trinca dentro de uma unidade de distância (ZHOU *et al.*, 2015).

As Figuras 46-48, apresentam uma microscopia feita via MEV da propagação de trincamentos nas amostras sinterizadas WC-10%Co com aplicação de cargas de

15 kgf, 30 kgf e 45 kgf respectivamente, analisando o comportamento ocorrido das trincas.

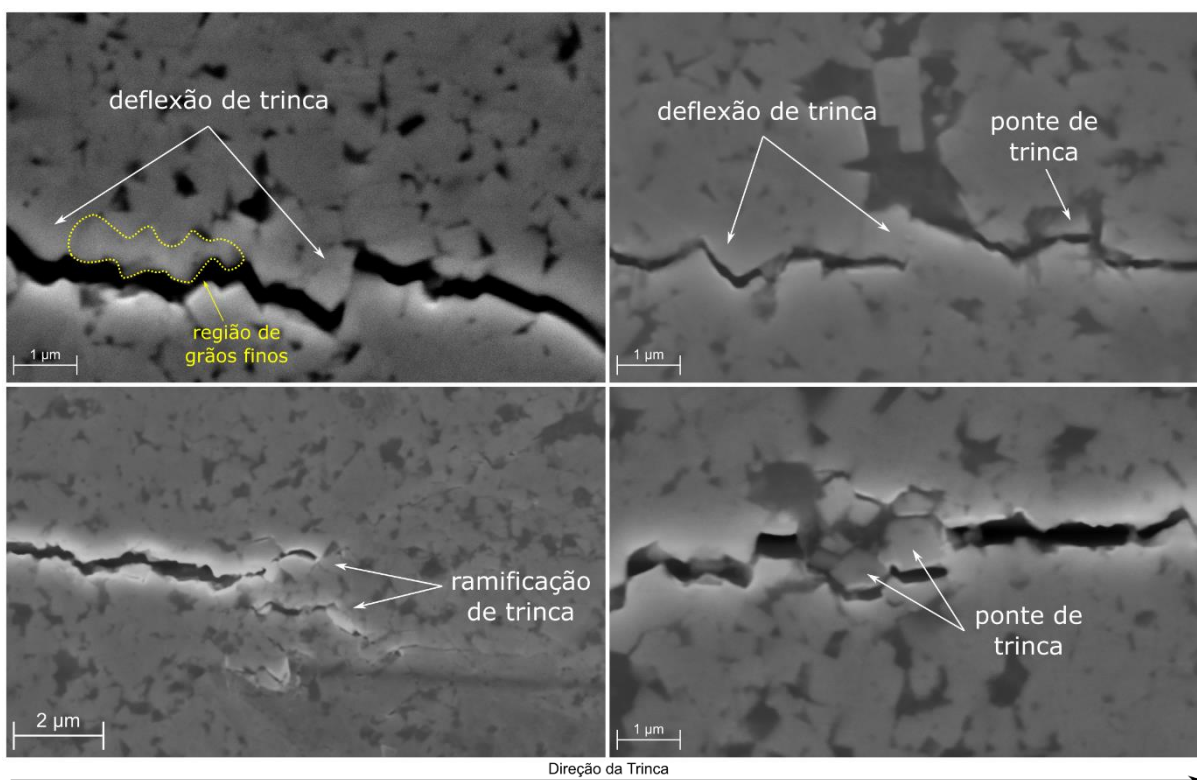


Figura 46 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 15 kgf, com aumento de 10000x (Elaboração própria).

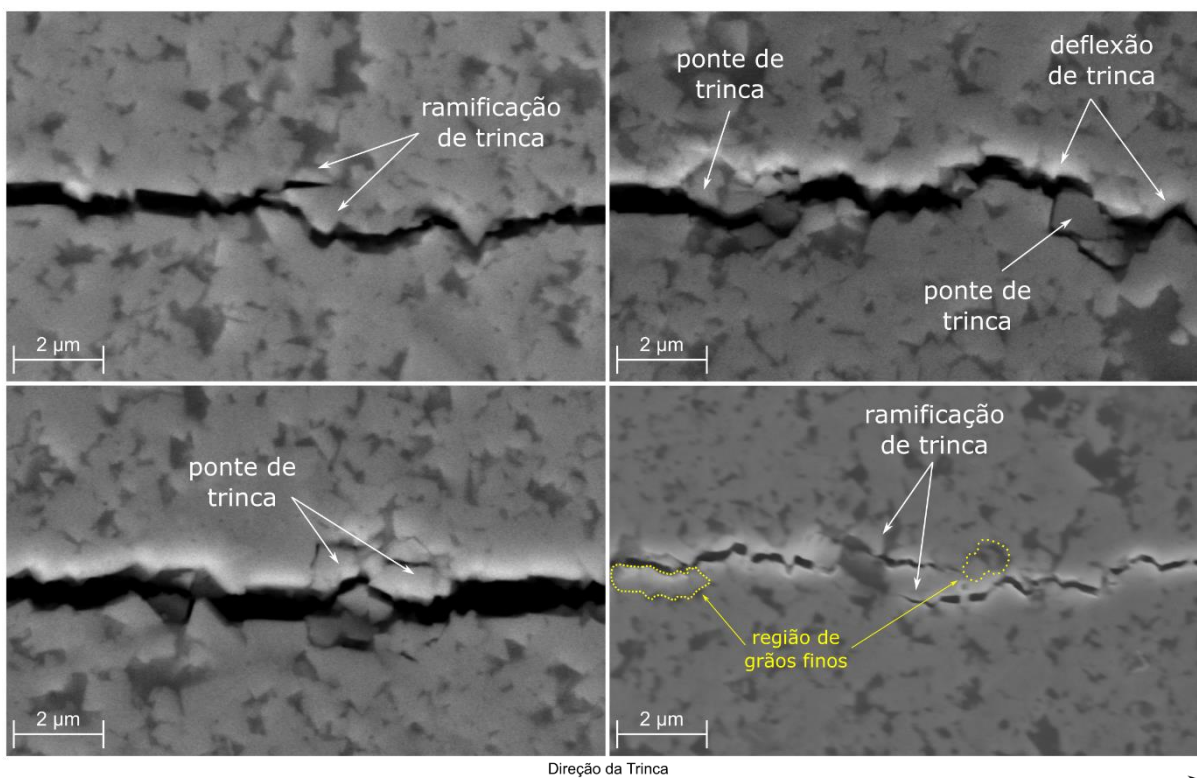


Figura 47 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 30 kgf, com aumento de 5000x (Elaboração própria).

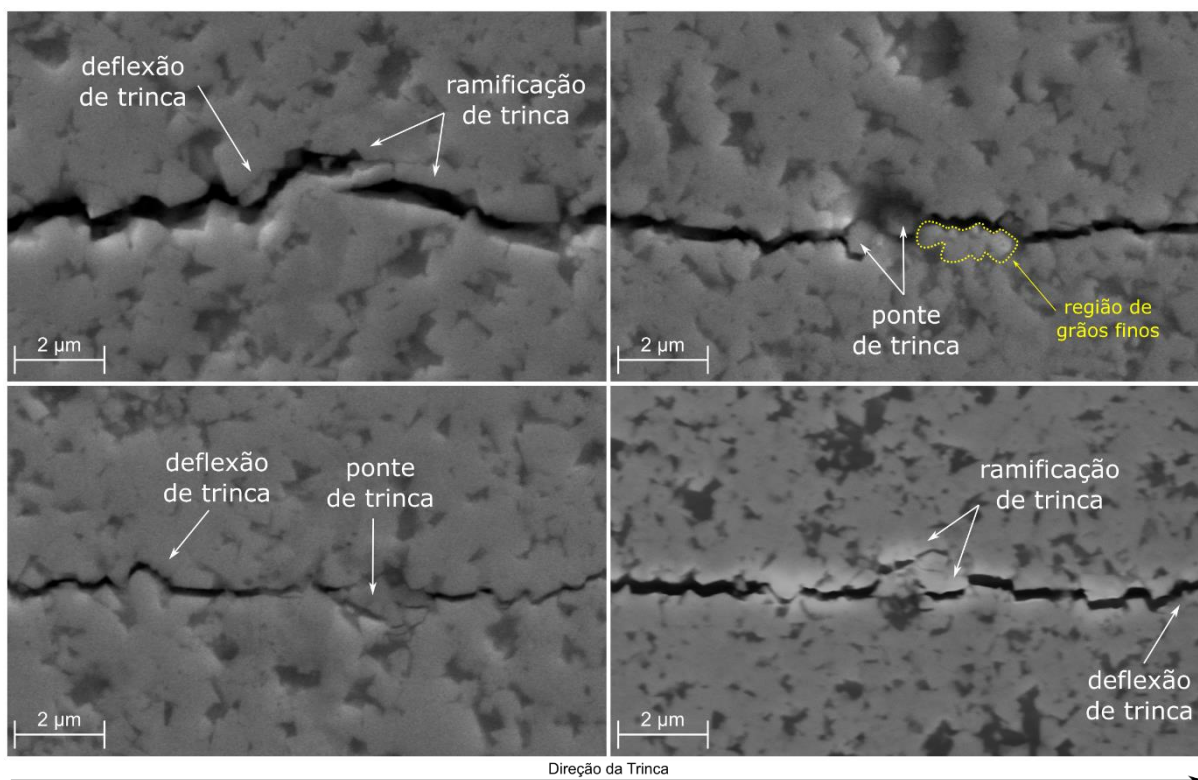


Figura 48 - Comportamento da trinca na amostra sinterizada com carga de 45 kgf, com aumento de 5000x (Elaboração própria).

Com visto nas Figuras 46-48, em todas as cargas, as trincas demonstram deflexão de trinca, que é uma alteração no seu percurso natural, o qual é ocasionado por grãos duros de WC, em sua maioria, por regiões com grãos de pequena granulometria (círculos amarelos). Apresenta ramificações de trinca, onde a trinca se divide em duas ou mais partes, se propagando em mais de uma direção. E também mostra algumas pontes de trinca, que são formadas por grãos duros de WC, os quais as trincas não tem força, ou energia necessária para rompê-los. Contudo, contornam os grãos e continuam suas trajetórias.

Durante todo seu percurso a trinca vai perdendo energia de propagação devido as deflexões, ramificações e ponte encontradas. Para ultrapassar algumas partes onde se depara com uma quantidade expressiva de ligante, a mesma precisa utilizar mais energia para se propagar, perdendo sua energia de fratura.

A Figura 49 apresenta o término de uma trinca, a qual foi gerada com carga de aplicação de 15 kgf.

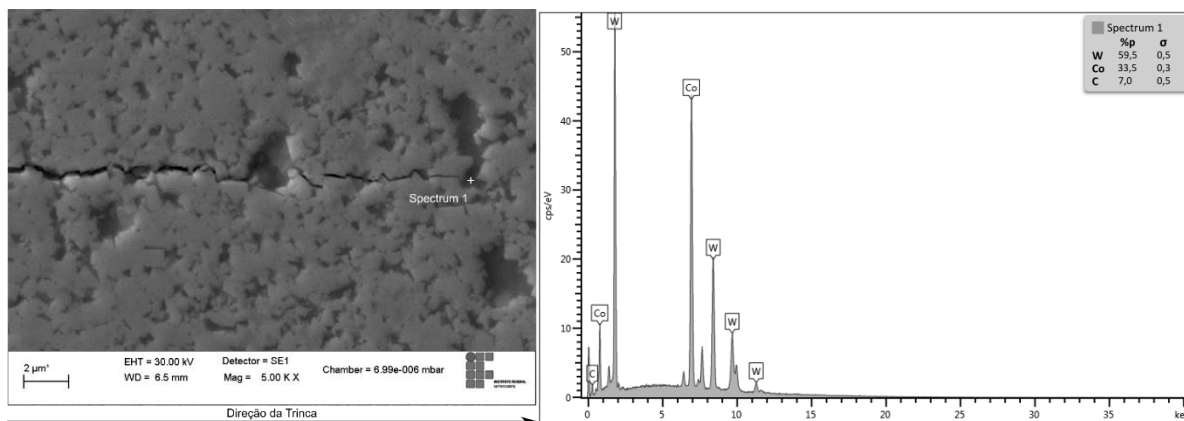


Figura 49 - EDS pontual no final de uma trinca com carga aplicada de 15kgf (Elaboração própria).

A Tabela 16 mostra os resultados da análise semiquantitativa pontual realizada no final da trinca gerada com aplicação de carga de 15kgf.

Tabela 16 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, do final da trinca gerada com carga aplicada de 15 kgf (Elaboração própria).

	<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Total (%)</i>
Ponto 1	(%p)	59,50	33,50	7,00	100

De acordo com a análise apresentada na Tabela 16, o ponto 1 apresenta uma região cinza escuro, com uma alta concentração do ligante Co. Onde pode-se afirmar que a trinca cessou por não ter energia suficiente para continuar a fratura passando através do ligante.

A Figura 50 apresenta o final de uma trinca formada com carga de aplicação de 30 kgf.

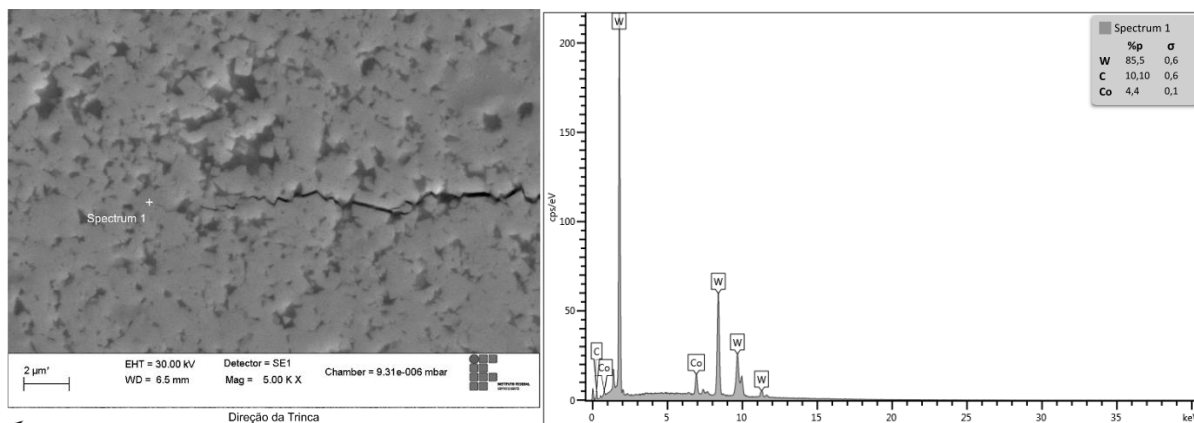


Figura 50 - EDS pontual no final de uma trinca com carga aplicada de 30kgf (Elaboração própria).

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise semiquantitativa pontual realizada no final da trinca formada com aplicação de carga de 30kgf.

Tabela 17 - Análise semiquantitativa, via EDS pontual, do final da trinca gerada com carga aplicada de 30 kgf (Elaboração própria).

	<i>Elemento</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Total (%)</i>
Ponto 1	(%p)	85,50	4,40	10,10	100

Segundo a análise mostrada na Tabela 17, o ponto 1 verificado na Figura 56 apresenta uma baixa quantidade do ligante cobalto, sendo uma região rica em WC. Conclui-se que a trinca parou devido ao encontro com um grão duro de WC, não tendo energia para rompê-lo ou mesmo contorná-lo.

As duas análises apresentadas nas Figuras 54 e 56, demonstram o que ocorreu em todas as trincas em estudo, com todas as cargas aplicadas.

Conforme o exposto, pode-se afirmar que, as trincas geradas no compósito WC-10%Co não são lineares, tornando pertinente o cálculo da tenacidade à fratura, considerando toda a trajetória da trinca, como proposto neste trabalho.

4.7 Análise da Tenacidade à Fratura

Este tópico apresenta os cálculos da tenacidade à fratura realizados com medidas dos comprimentos das trincas extraídas via microscopia confocal a laser,

originadas por todas as indentações feitas nas amostras sinterizadas, com cargas aplicadas de 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf.

A Figura 51 apresenta a forma de medição das trincas executada neste trabalho. A Figura 51(a) mostra uma trinca gerada em uma das quatro pontas da indentação Vickers, com aplicação de carga de 15 kgf. A Figura 51(b) apresenta a forma de medição linear convencional do comprimento total da trinca, começando e terminando nos pontos amarelos. A Figura 51(c) apresenta a forma de medição proposta, do comprimento total da trinca executada neste trabalho, onde o comprimento total é a soma de todos os comprimentos medidos, ponto a ponto, de cada caminho percorrido pela trinca. As imagens foram obtidas com um aumento de 1000x, via microscopia confocal a laser.

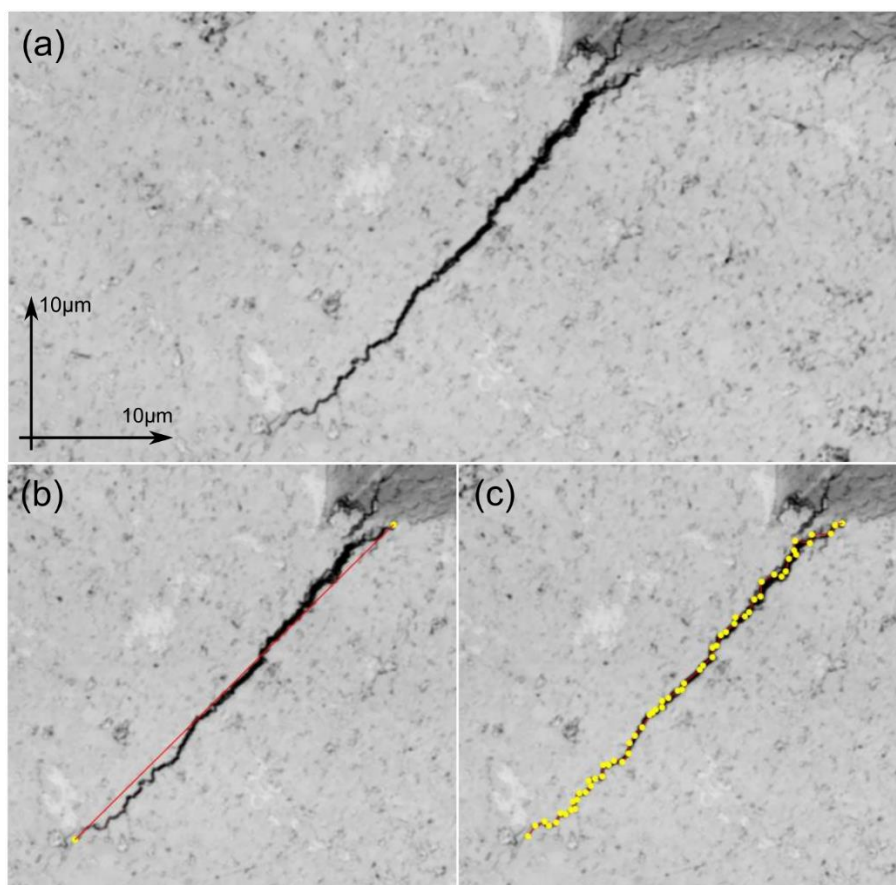


Figura 51 - Tipo de medição da trinca. (a) trinca gerada com 15kgf (b) medição linear convencional (c) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 52 apresenta uma indentação feita na amostra WC-10%Co, com aumento de 500x, com carga aplicada de 15kgf, a qual gerou as trincas, L_1 , L_2 , L_3 e L_4 .

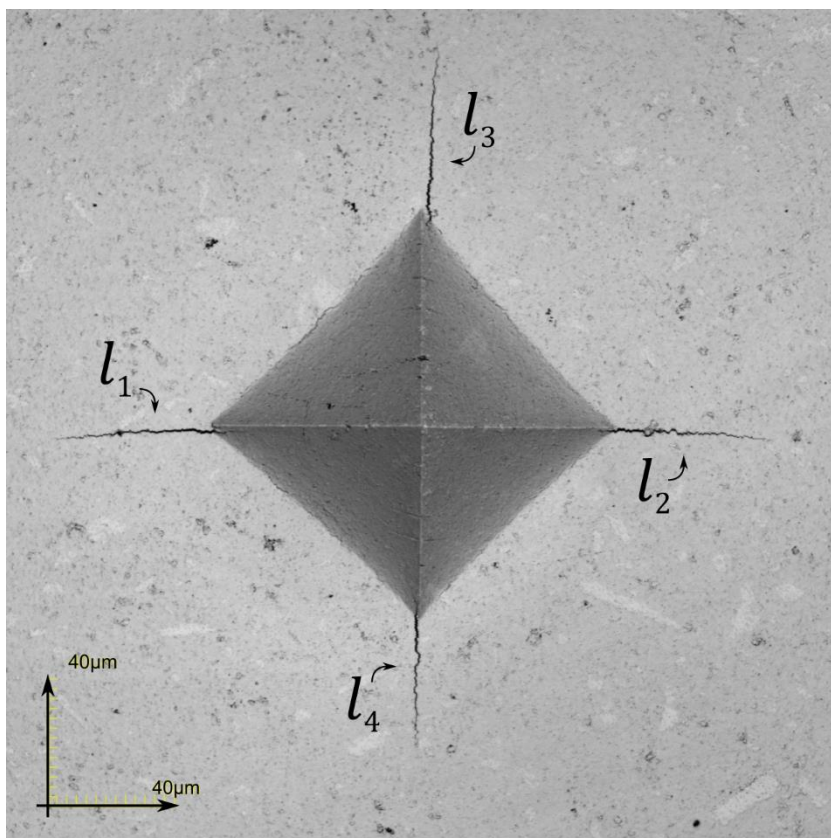


Figura 52 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 15kgf (Elaboração própria).

As imagens a seguir demonstram a medição realizada das trincas geradas por meio da indentação mostrada na Figura 52. Para essa medição as trincas foram ampliadas com aumento de 1000x + aumento digital de 2x, via microscopia confocal a laser. As imagens estão giradas com uma angulação de 45°, para que houvesse uma melhor visualização das trincas com um maior aumento no equipamento confocal.

A Figura 53 apresenta a medição da trinca l_1 , onde medida de forma linear obteve um tamanho total de 51,46 μm (Figura 53a), e medida alternativa proposta, obteve um tamanho total de 58,12 μm (Figura 53b).

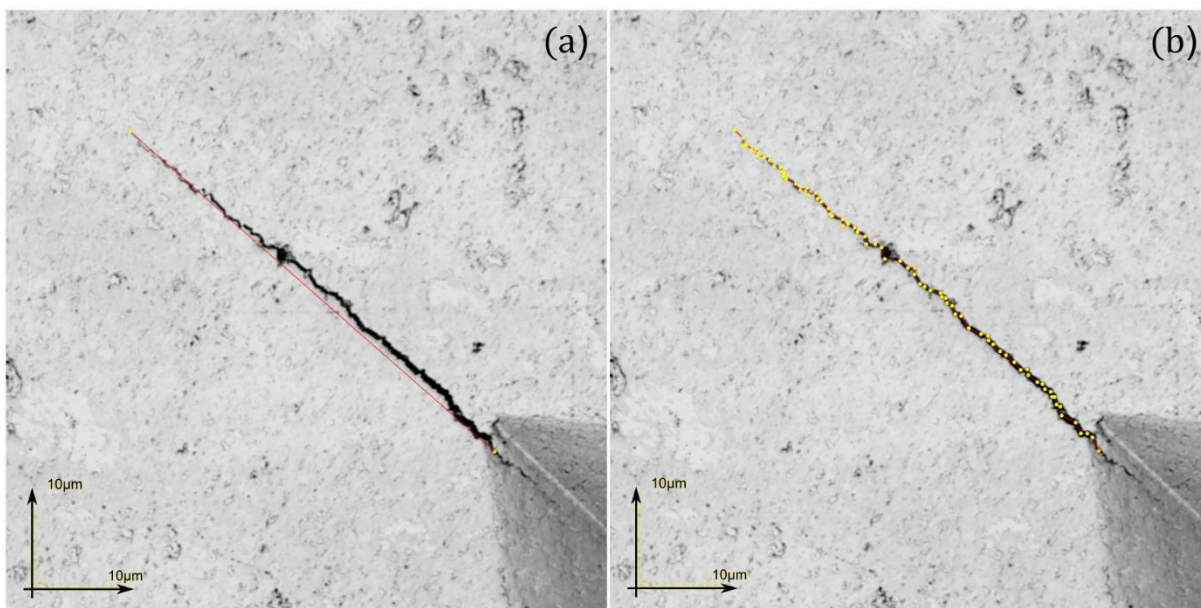


Figura 53 - Trinca l_1 gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 54 apresenta a medição da trinca l_2 , onde medida de forma linear obteve um tamanho total de 50,68µm (Figura 54a), e medida alternativa proposta, obteve um tamanho total de 64,80µm (Figura 54b).

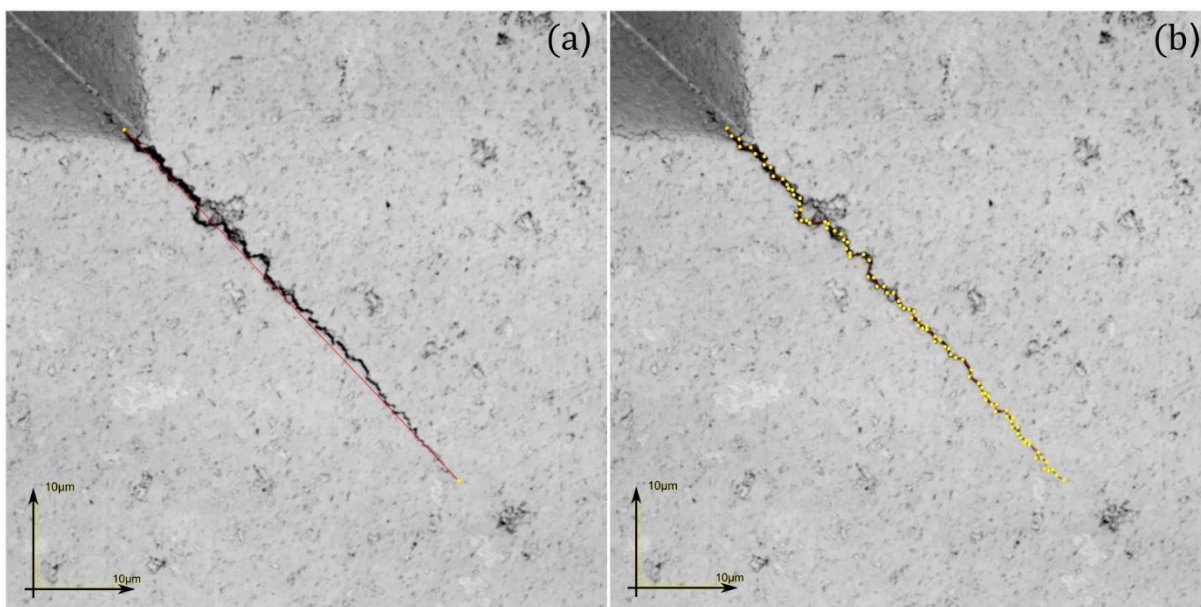


Figura 54 - Trinca l_2 gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 55 apresenta a medição da trinca l_3 , onde medida de forma linear obteve um tamanho total de $55,60\mu\text{m}$ (Figura 55a), e medida alternativa proposta, obteve um tamanho total de $62,30\mu\text{m}$ (Figura 55b).

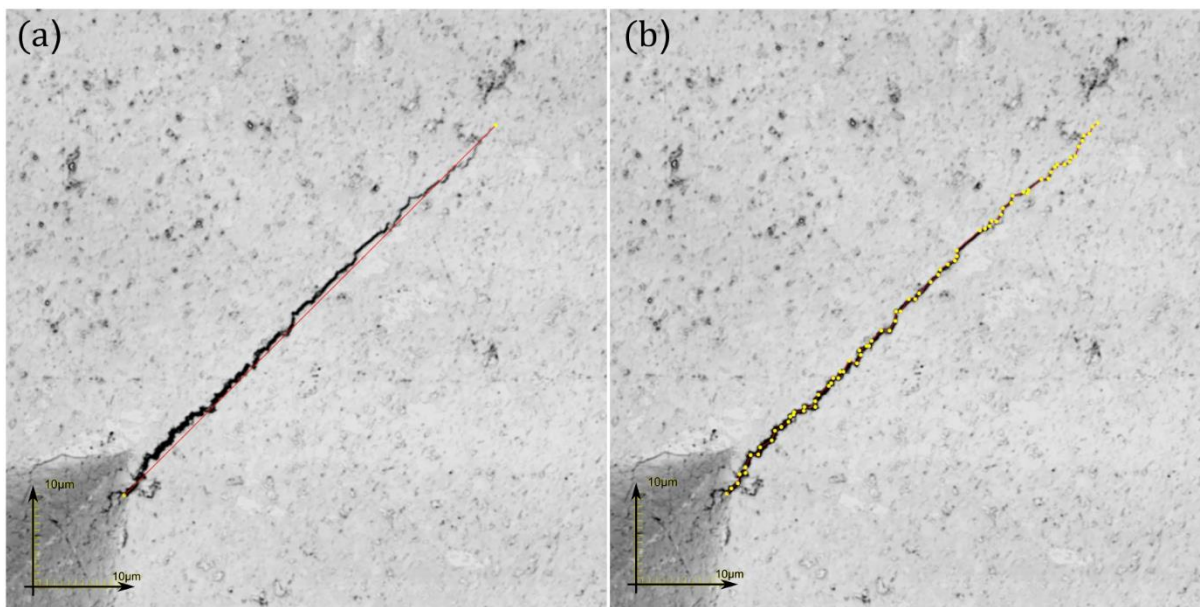


Figura 55 - Trinca l_3 gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 56 apresenta a medição da trinca l_4 , onde medida de forma linear obteve um tamanho total de $40,12\mu\text{m}$ (Figura 56a), e medida alternativa proposta, obteve um tamanho total de $48,18\mu\text{m}$ (Figura 56b).

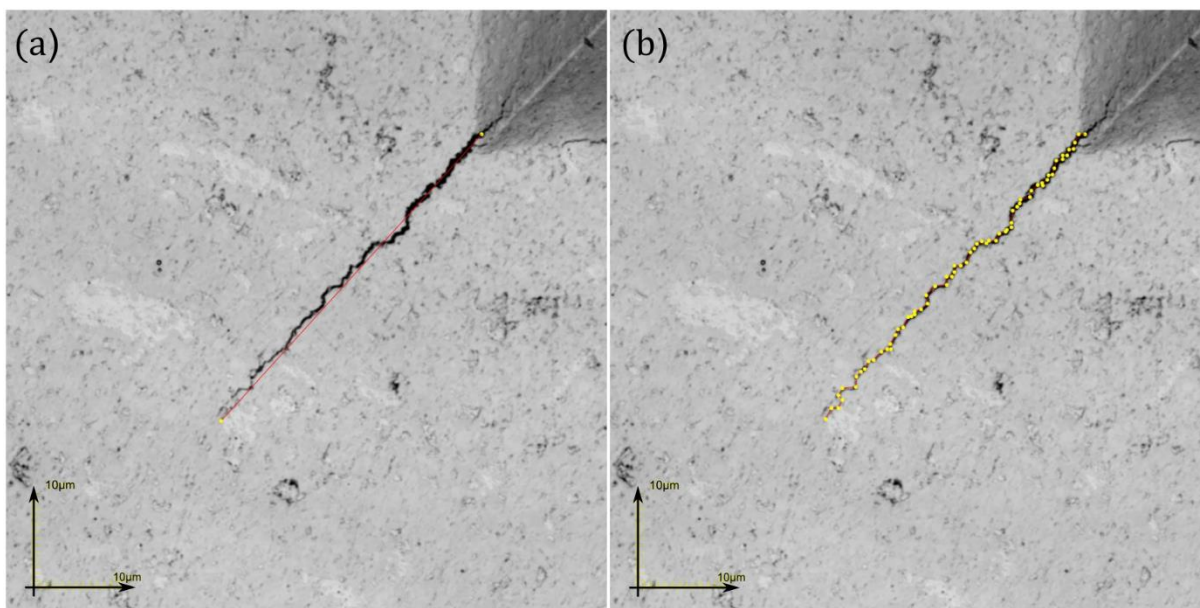


Figura 56 - Trinca l_4 gerada com carga de 15 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Tabela 18 apresenta a medição do comprimento das trincas geradas, relacionadas as dez indentações formadas, com carga aplicada de 15 kgf.

Tabela 18 – Resultado da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 15 kgf (Elaboração própria).

Nº da Ind.	Carga (kgf)	Prof. (μm)	Medição Linear			Medição Proposta		
			L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)	L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)
L3 (μm)	L4 (μm)	L3 (μm)	L4 (μm)					
01	15	16,96	44,93	44,09	179,78	57,16	56,45	234,41
			46,92	43,85		63,70	57,10	
02	15	16,80	48,07	44,15	180,60	58,07	53,14	210,91
			40,41	47,97		46,34	53,36	
03	15	15,65	32,17	32,82	137,56	42,09	41,14	180,15
			37,97	34,60		47,82	49,10	
04	15	18,20	69,45	58,76	235,35	81,95	74,34	277,88
			71,13	36,02		79,87	41,72	
05	15	17,99	58,63	47,55	228,98	70,15	53,30	271,16
			63,09	59,72		75,98	71,73	
06	15	19,12	63,51	65,41	256,71	74,37	83,41	303,07
			66,88	60,91		74,13	71,16	
07	15	16,67	51,46	50,68	197,86	58,12	64,68	233,28
			55,60	40,12		62,30	48,18	
08	15	19,08	70,37	73,25	297,39	81,25	88,32	351,27
			73,58	80,19		88,88	92,83	
09	15	18,55	79,39	74,07	305,41	90,86	86,38	343,75
			67,53	84,43		69,56	96,94	
10	15	19,33	85,80	73,46	323,71	95,89	84,51	358,38
			84,59	79,86		91,59	86,39	

A Figura 57 apresenta uma indentação feita na amostra WC-10%Co, com aumento de 200x, com carga aplicada de 30 kgf, a qual gerou as trincas, l_1 , l_2 , l_3 e l_4 .

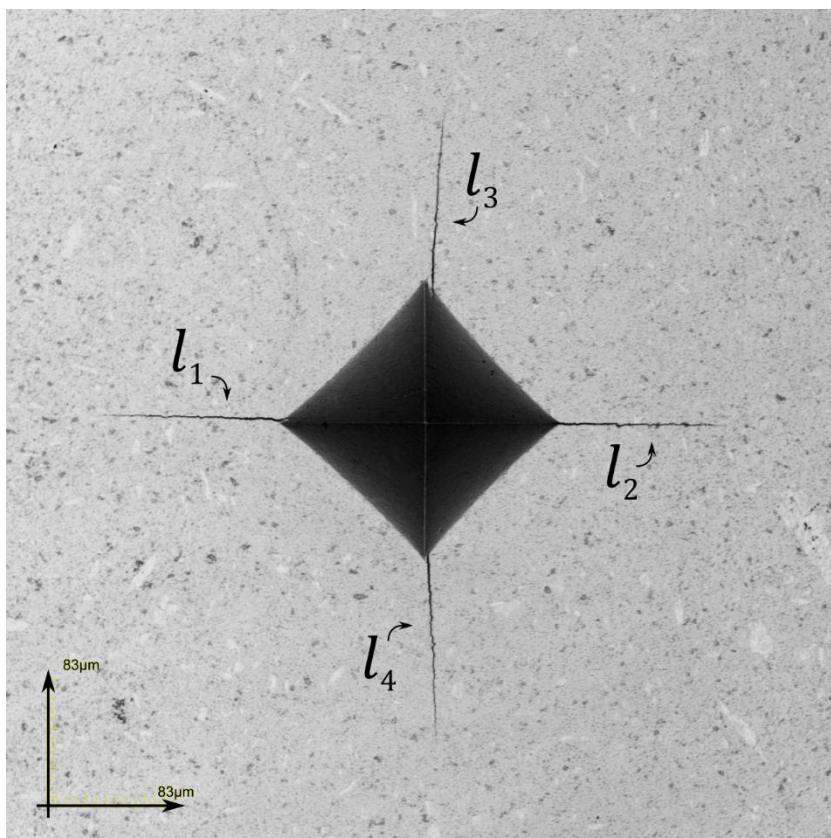


Figura 57 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 30kgf (Elaboração própria).

As imagens adiante apresentam a medição realizada nas trincas geradas por meio da indentação mostrada na Figura 57. As trincas estão com ampliação de 1000x + aumento digital de 1.2x, via microscopia confocal a laser. As imagens estão giradas com uma angulação de 45° , de forma que houvesse uma melhor visualização das trincas no equipamento.

A Figura 58 apresenta a medição da trinca l_1 , medida de forma linear na Figura 58a, com valor do comprimento total de $121,37\mu\text{m}$, e medida alternativa proposta na Figura 58b, com tamanho total de $132,28\mu\text{m}$.

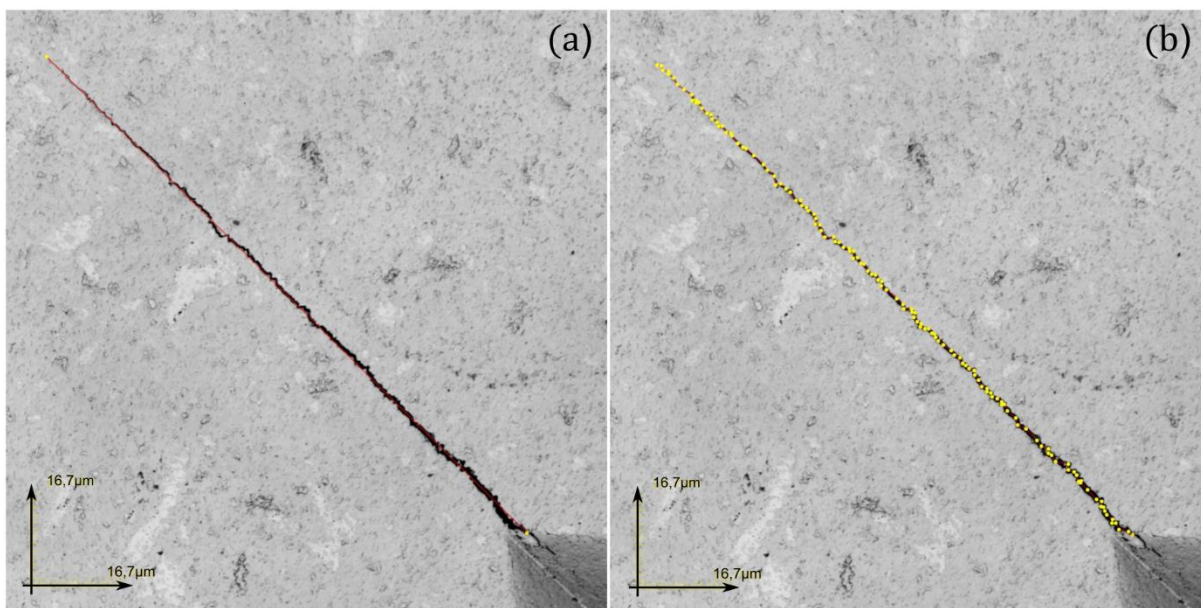


Figura 58 - Trinca l_1 gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 59 apresenta a medição da trinca l_2 , medida de forma linear na Figura 59a, com valor do comprimento total de 109,52 µm, e medida alternativa proposta na Figura 59b, com tamanho total de 121,22 µm.

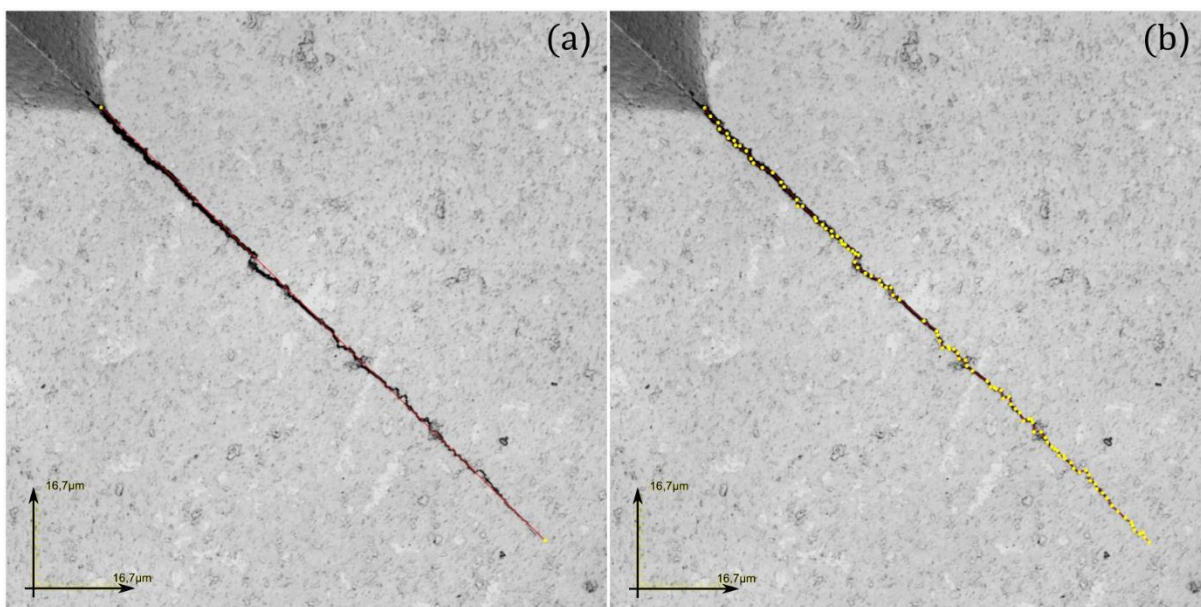


Figura 59 - Trinca l_2 gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 60 apresenta a medição da trinca l_3 , medida de forma linear na Figura 60a, com valor do comprimento total de 116,26 μm , e medida alternativa proposta na Figura 60b, com tamanho total de 126,69 μm .

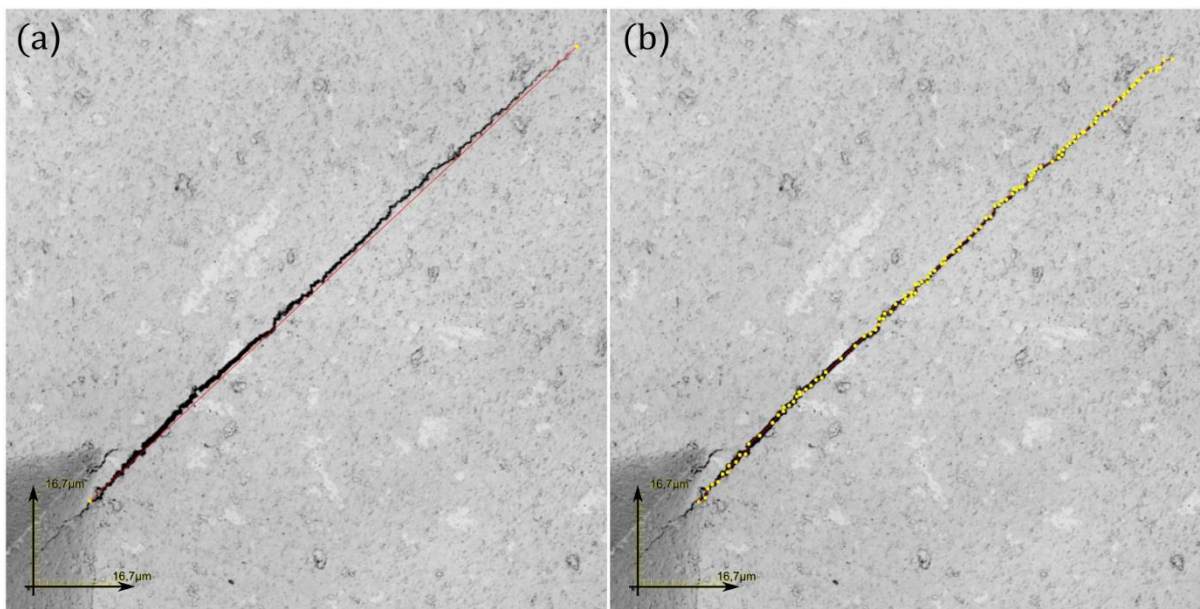


Figura 60 - Trinca l_3 gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 61 apresenta a medição da trinca l_4 , medida de forma linear na Figura 61a, com valor do comprimento total de 116,14 μm , e medida alternativa proposta na Figura 61b, com tamanho total de 137,48 μm .

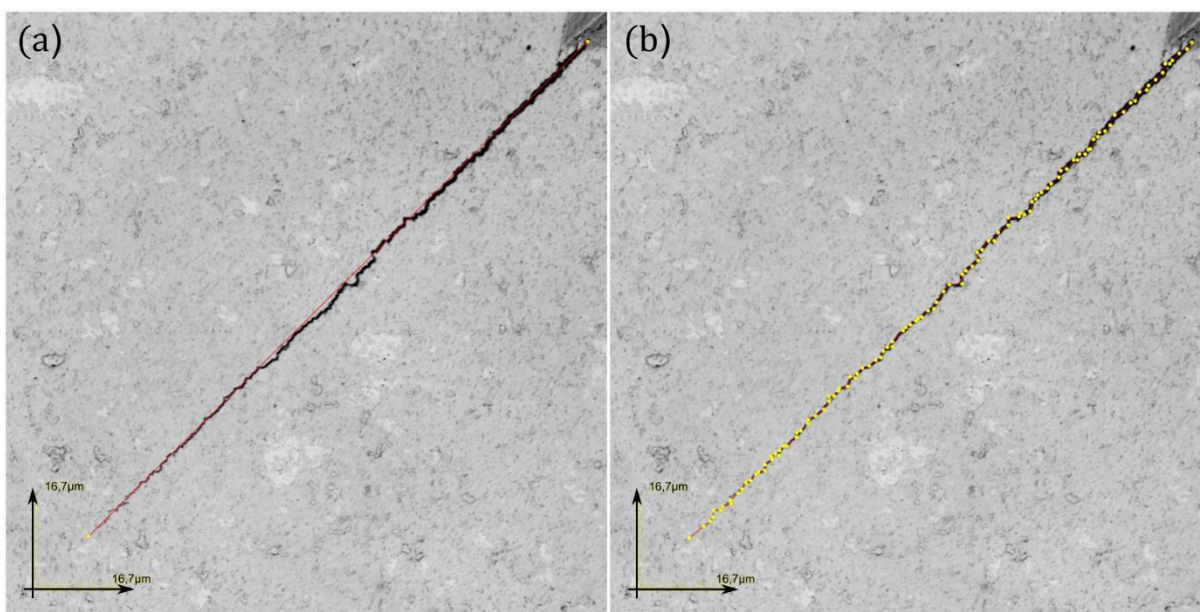


Figura 61 - Trinca l_4 gerada com carga de 30 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Tabela 19 exibe a medição do comprimento das trincas geradas, relacionadas as dez indentações feitas, com carga aplicada de 30 kgf.

Tabela 19 – Resultados da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 30 kgf (Elaboração própria).

Nº da Ind.	Carga (kgf)	Prof. (μm)	Medição Linear			Medição Proposta		
			L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)	L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)
			L3 (μm)	L4 (μm)		L3 (μm)	L4 (μm)	
01	30	24,38	130,13	120,76	519,48	143,93	141,81	574,05
			129,33	139,27		136,11	152,21	
02	30	23,69	122,53	118,84	493,03	134,85	134,30	549,47
			137,05	114,62		145,50	134,83	
03	30	23,37	127,22	109,75	484,40	143,81	125,47	541,10
			120,76	126,67		134,05	137,77	
04	30	23,55	121,37	109,52	463,28	132,28	121,22	517,67
			116,26	116,14		126,69	137,48	
05	30	24,29	124,50	117,18	488,50	141,15	125,05	531,75
			127,51	119,32		135,76	129,79	
06	30	23,94	100,14	66,76	324,25	110,43	81,90	375,25
			99,21	58,14		118,04	64,88	
07	30	23,04	118,41	113,12	469,53	130,21	131,89	521,44
			122,70	115,30		131,37	127,96	
08	30	24,22	113,01	116,35	449,31	127,39	125,95	503,88
			119,15	100,80		132,89	117,65	
09	30	24,75	90,39	93,77	390,52	101,68	116,08	452,61
			105,71	100,64		119,09	115,77	
10	30	24,83	123,82	121,11	493,40	138,17	144,39	565,66
			134,56	113,91		149,44	133,66	

A Figura 62 apresenta uma indentação formada na amostra WC-10%Co, com aumento de 200x, com carga aplicada de 45 kgf, a qual produziu as trincas, l_1 , l_2 , l_3 e l_4 .

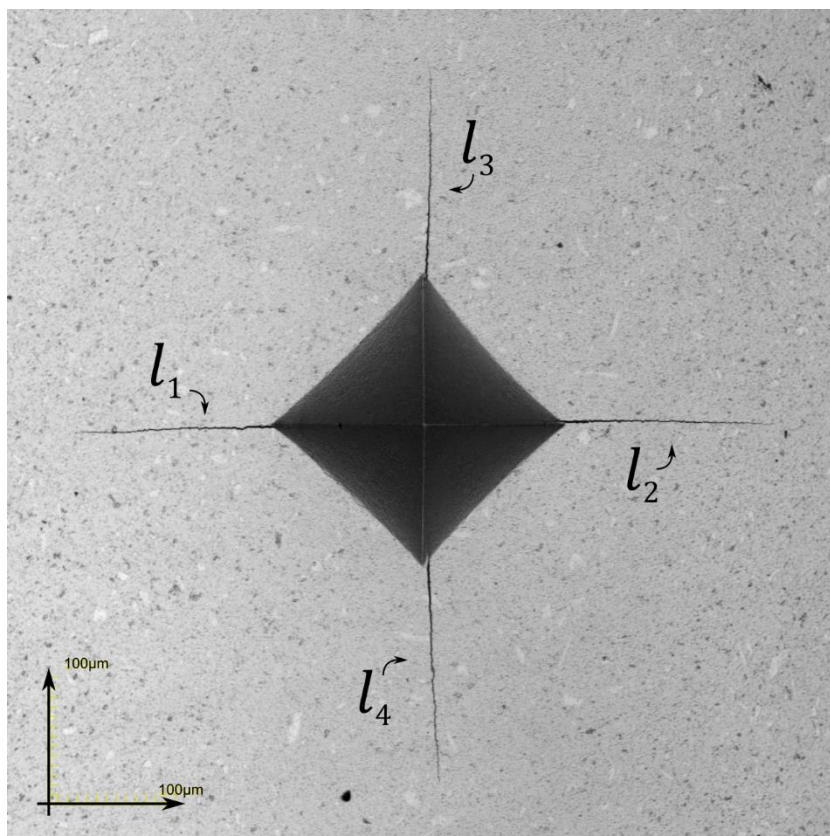


Figura 62 - Indentação feita na amostra WC-10%Co com carga aplicada de 45 kgf (Elaboração própria).

As imagens a frente exibem a medição realizada nas trincas geradas por meio da indentação mostrada na Figura 62. As trincas estão com ampliação de 1000x, obtidas via microscopia confocal a laser. As imagens estão giradas com uma angulação de 45°, para uma melhor visualização das trincas no equipamento confocal a laser.

A Figura 63 apresenta a medição da trinca l_1 , medida de forma linear na Figura 63a, com valor do comprimento total de 155,06 μm , e medida alternativa proposta na Figura 63b, com tamanho total de 179,02 μm .

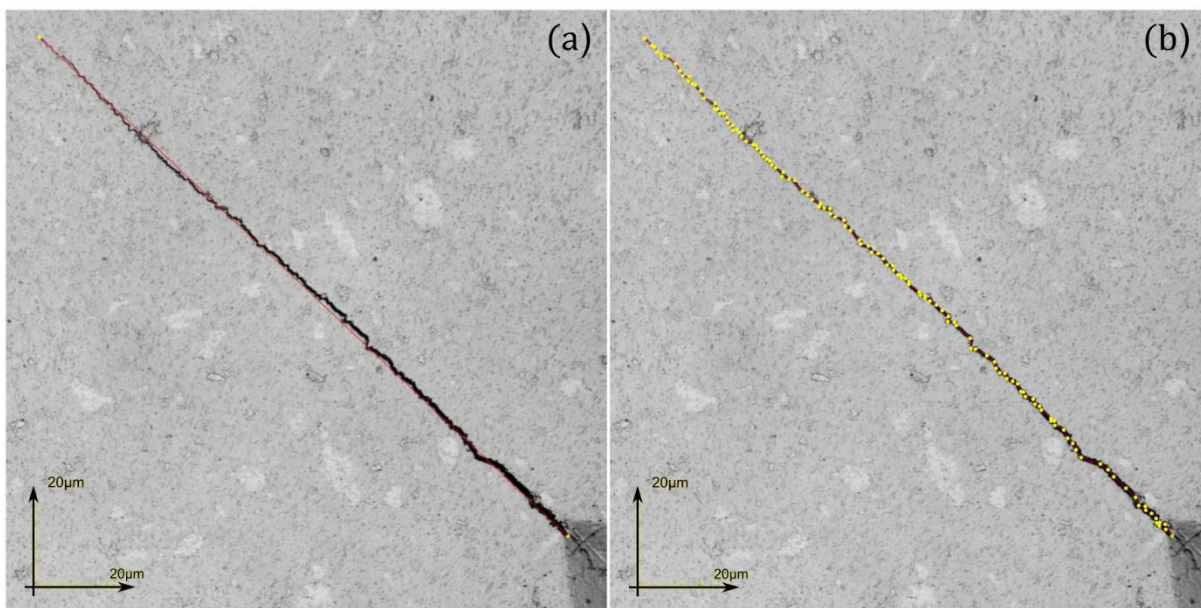


Figura 63 - Trinca l_1 gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 64 exibe a medição da trinca l_2 , medida de forma linear na Figura 64a, com valor do comprimento total de 164,43 μm , e medida alternativa proposta na Figura 64b, com tamanho total de 179,74 μm .

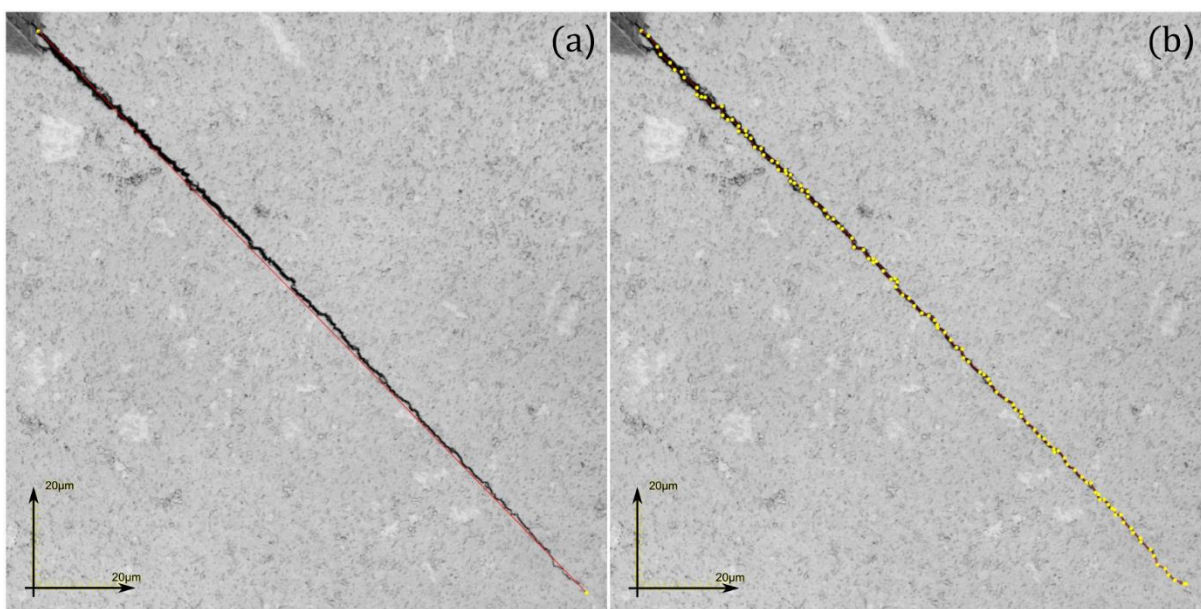


Figura 64 - Trinca l_2 gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 65 exibe a medição da trinca l_3 , medida de forma linear na Figura 65a, com valor do comprimento total de 160,08 μm , e medida alternativa proposta na Figura 65b, com tamanho total de 174,07 μm .

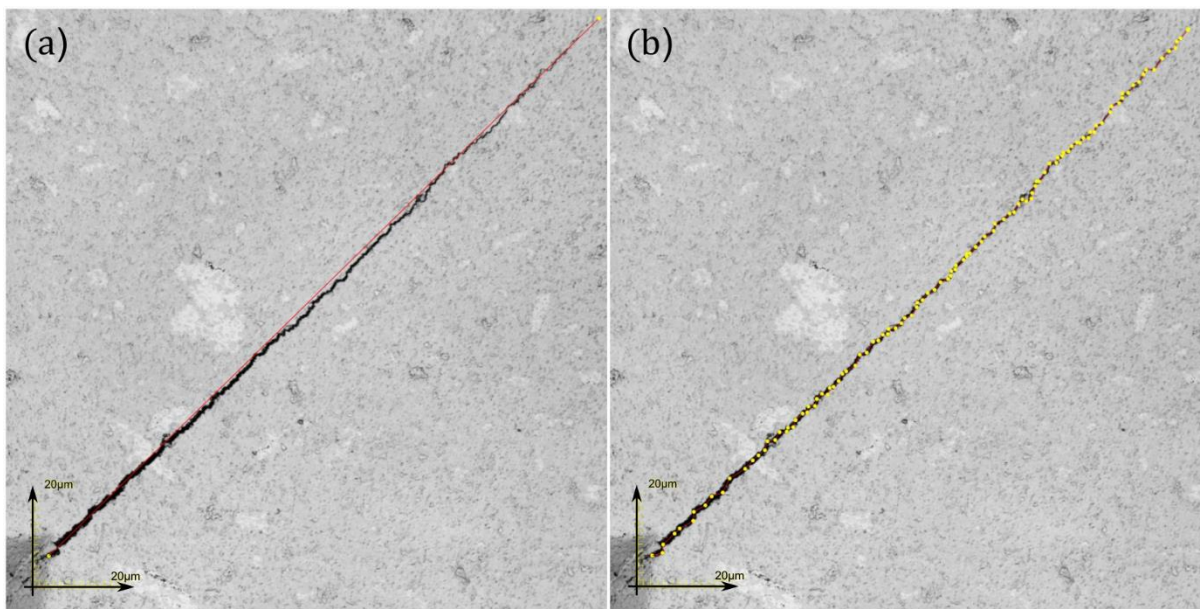


Figura 65 - Trinca l_3 gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Figura 66 exibe a medição da trinca l_4 , medida de forma linear na Figura 66a, com valor do comprimento total de 174,41 μm , e medida alternativa proposta na Figura 66b, com tamanho total de 190,56 μm .

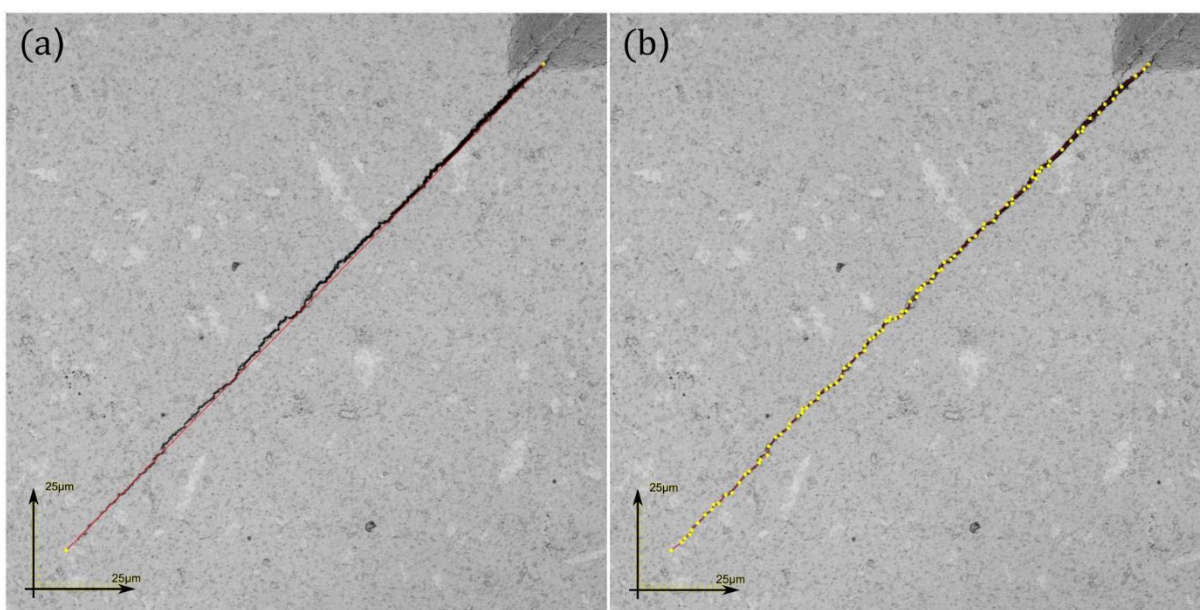


Figura 66 - Trinca l_4 gerada com carga de 45 kgf (a) medição linear convencional (b) medição proposta (Elaboração própria).

A Tabela 20 expõe a medição do comprimento total das trincas formadas, relacionadas as dez indentações executadas, com carga aplicada de 45 kgf.

Tabela 20 – Resultados da medição do comprimento das trincas geradas com carga aplicada de 45 kgf (Elaboração própria).

Nº da Ind.	Carga (kgf)	Prof. (μm)	Medição Linear			Medição Proposta		
			L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)	L1 (μm)	L2 (μm)	Σ (μm)
			L3 (μm)	L4 (μm)		L3 (μm)	L4 (μm)	
01	45	32,30	168,33	167,52	704,40	189,16	181,83	772,98
			181,32	187,23		200,19	201,80	
02	45	32,98	192,33	182,33	753,79	207,08	200,93	824,73
			191,18	187,96		208,81	207,91	
03	45	32,83	190,16	142,80	836,00	194,87	162,15	888,76
			244,76	258,28		253,30	278,44	
04	45	30,77	148,92	147,50	611,04	170,79	179,16	690,13
			162,03	152,59		173,30	166,88	
05	45	30,28	157,22	151,56	615,11	175,33	177,23	694,70
			151,18	155,16		163,86	178,28	
06	45	30,65	161,07	158,42	641,62	177,23	177,10	705,35
			158,65	163,49		167,57	183,45	
07	45	31,05	148,85	159,04	611,95	158,91	177,97	678,55
			150,80	153,26		169,86	171,82	
08	45	29,97	155,06	164,43	654,58	179,02	179,74	723,40
			160,68	174,41		174,07	190,56	
09	45	30,20	172,64	170,54	687,10	188,56	186,57	741,85
			173,57	170,35		175,56	191,17	
10	45	29,25	159,09	147,52	627,33	161,76	168,30	671,56
			150,55	170,16		153,46	188,04	

As Tabelas 18, 19 e 20 expuseram todos os comprimentos das trincas formadas com as cargas utilizadas no presente estudo, 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf, medidas de forma convencional (linear) e medidas alternativas propostas. A diferença média total dos comprimentos das trincas estão apresentadas da Figura 67.

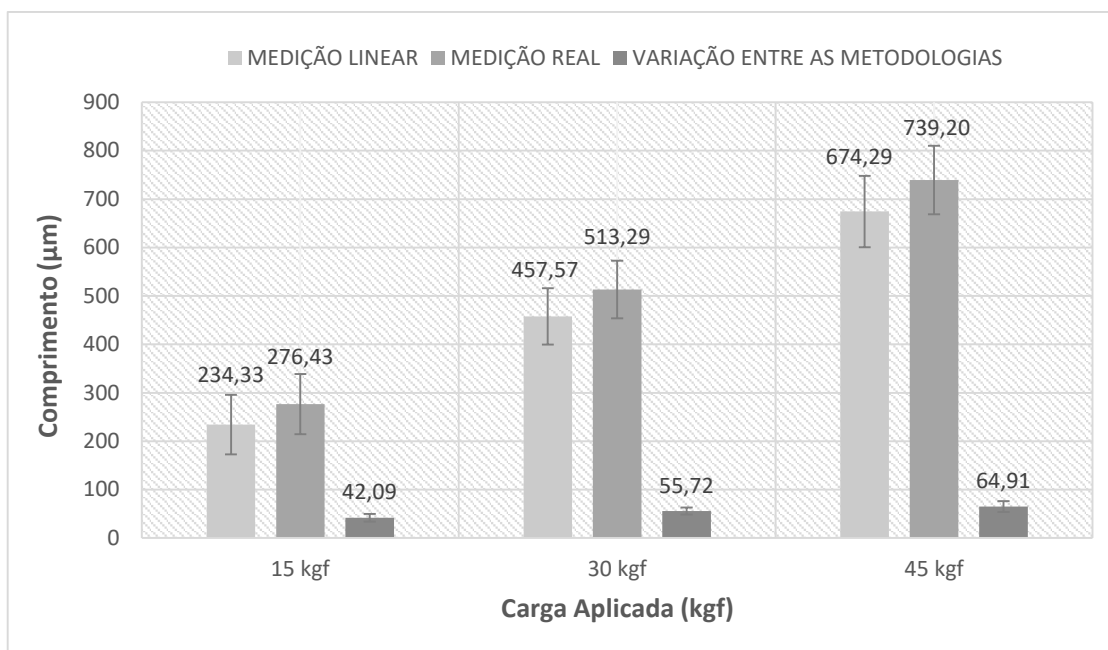


Figura 67 - Comprimento médio total das trincas, com as diferentes cargas de aplicação utilizadas (Elaboração própria).

Conforme visto na Figura 67, houve um aumento no comprimento total das trincas em todas as cargas aplicadas. Afirmando que, quanto maior a carga de aplicação, maior é o comprimento da trinca. Na medição proposta, ocorreu um aumento médio de 42,09 μm para a carga de 15 kgf, um aumento de 55,72 μm para a carga de 30 kgf e um aumento de 64,91 μm para a carga de 45 kgf. Podendo-se afirmar que, a cada aumento de carga, a diferença do comprimento total das trincas é aumentado.

Após obtenção dos dados de comprimento as trincas, e em posse dos dados das diagonais de indentação e módulo de elasticidade, foram realizados os cálculos da tenacidade à fratura, utilizando as equações descritas no item 3.10. A Tabela 21 apresenta os resultados da tenacidade à fratura com as equações utilizadas, com as cargas de 15 kgf, 30 kgf e 45 kgf, mostrando os resultados calculados com as medições das trincas de forma linear convencional e com as medições propostas.

Tabela 21 - Cálculo da Tenacidade à Fratura na amostra WC-10%Co (Elaboração própria).

Equação	Tenacidade à Fratura ($MPa \cdot m^{1/2}$)					
	Medição Linear			Medição Proposta		
	15 kgf	30 kgf	45 kgf	15 kgf	30 kgf	45 kgf
Shetty	10,36 ± 0,14	10,87 ± 0,69	9,49 ± 0,21	9,23 ± 0,21	10,11 ± 0,58	9,04 ± 0,22
Niihara <i>et al.</i>	13,36 ± 0,32	14,07 ± 0,98	12,31 ± 0,25	11,91 ± 0,21	13,08 ± 0,81	11,72 ± 0,21
Laugier	4,44 ± 0,32	4,01 ± 0,70	2,43 ± 0,17	3,39 ± 0,16	3,34 ± 0,53	2,11 ± 0,12
ISO 28079	10,32 ± 0,14	10,83 ± 0,69	9,45 ± 0,21	9,20 ± 0,21	10,07 ± 0,58	9,00 ± 0,22
Hanyaloglu <i>et al.</i>	11,37 ± 0,05	11,54 ± 0,25	11,05 ± 0,08	10,96 ± 0,08	11,28 ± 0,22	10,88 ± 0,08
Lankford	10,72 ± 0,37	10,79 ± 1,20	8,11 ± 0,33	9,14 ± 0,24	9,65 ± 1,02	7,40 ± 0,25

Todos os valores obtidos estão de acordo com a literatura, segundo PRAKASH (2014), onde a tenacidade à fratura varia de 7 a 25 $MPa \cdot m^{1/2}$, exceto os valores encontrados com a equação de Laugier, onde os valores estão abaixo do valor esperado para o metal duro WC-Co. É de se notar que há uma variação considerável nos valores da tenacidade à fratura, comparando todas as equações utilizadas. Sendo os menores valores da tenacidade à fratura dispostos na equação de Laugier, e os maiores valores através da equação de Niihara.

Foi notado, com todas as equações utilizadas, um aumento no valor da tenacidade à fratura da carga de 15 kgf para a carga de 30 kgf, e uma pequena redução do valor da carga de 30 kgf para a carga de 45 kgf.

SOLEIMANPOUR *et al.* (2012), realizou um estudo utilizando o WC-10%Co, calculando a tenacidade à fratura com diferentes equações. Aplicaram cargas de 30 kgf, 40 kgf e 50 kgf, e encontraram em algumas equações valores da tenacidade à fratura menores em cargas maiores. Relataram que tensões residuais na superfície da amostra e danos ao redor da trinca podem levar a medições imprecisas do comprimento da trinca. Não obstante, apesar do aumento do comprimento das trincas com o aumento das cargas de indentação, os valores da tenacidade à fratura por indentação são independentes da carga de aplicação até 50 kgf.

SERGEJEV e ANTONOV (2006), estudaram algumas das equações disponíveis para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura dos sistemas de trincas por indentação Vickers, e utilizaram como cargas de aplicação, forças entre 2,5 kgf e

50 kgf. Os valores da tenacidade encontrados para o compósito WC-10%Co com cargas de 50 kgf também foram inferiores aos valores encontrados com carga de aplicação de 30 kgf.

KARIMI (2017) sinterizou WC-10%Co e utilizou cargas de 15 kgf e 30 kgf para determinar a tenacidade à fratura. Encontrou alguns valores de tenacidade à fratura menores com aplicação de maiores cargas.

A Figura 68 demonstra a variação da tenacidade à fratura com a carga aplicada de 15 kgf.

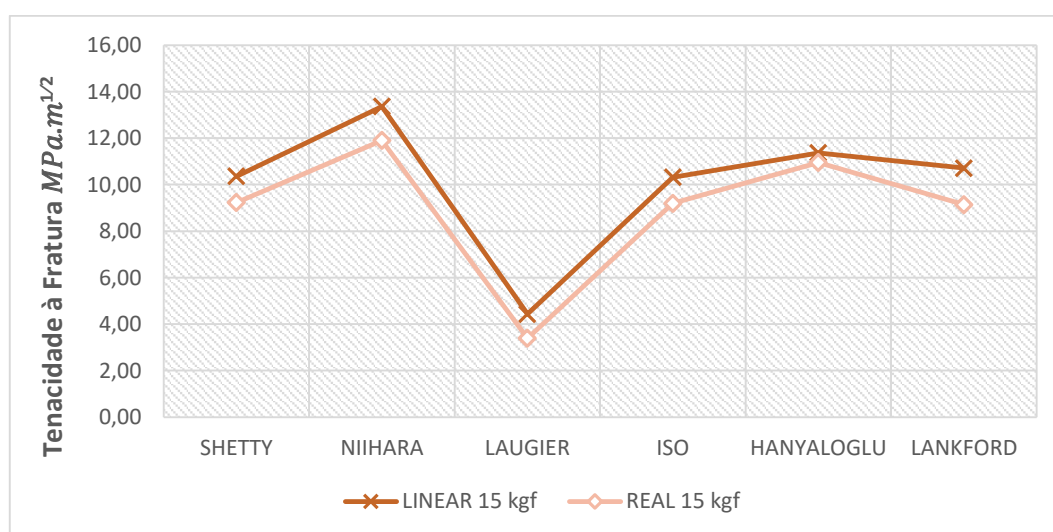


Figura 68 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 15 kgf (Elaboração própria).

Comparando os valores da tenacidade à fratura medidas convencionalmente e de forma proposta, a maior variação com a carga de 15 kgf se deu por meio da equação de Lankford, com uma diferença de 14,7%, variando de 10,72 $MPa.m^{1/2}$ para 9,14 $MPa.m^{1/2}$. A equação de Shetty também obteve uma diferença relevante, de 10,89%, com uma diminuição de 10,36 $MPa.m^{1/2}$ para 9,23 $MPa.m^{1/2}$. A menor diferença, de 3,63%, foi encontrada na equação de Hanyaloglu, variando de 11,37 $MPa.m^{1/2}$ para 10,96 $MPa.m^{1/2}$.

A Figura 69 apresenta a variação da tenacidade à fratura com a carga aplicada de 30 kgf.

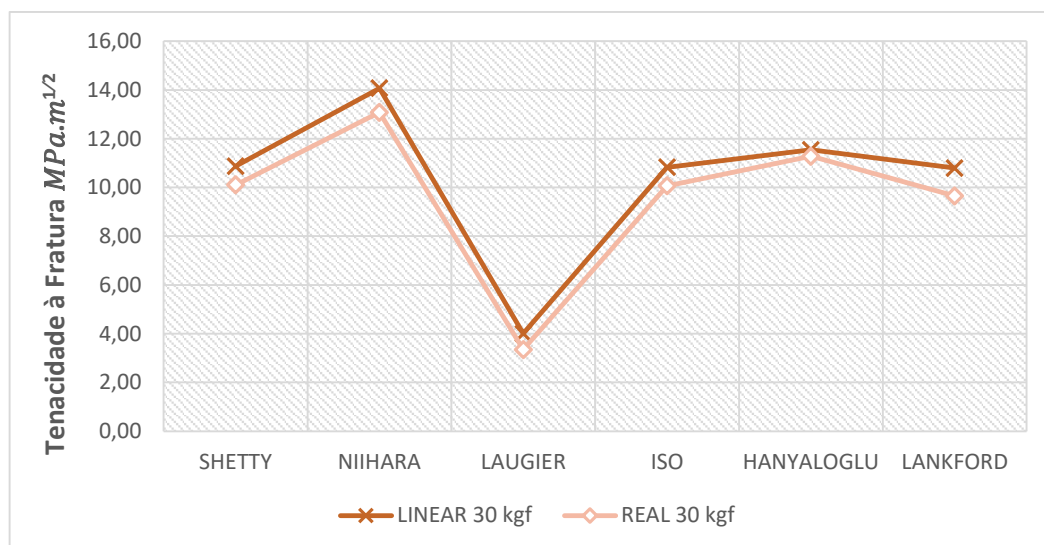


Figura 69 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 30 kgf (Elaboração própria).

Com a carga aplicada de 30 kgf, a maior diferença da tenacidade à fratura foi observada na equação de Lankford, com valor da tenacidade à fratura linear de 10,79 $MPa.m^{1/2}$, e 9,5 $MPa.m^{1/2}$ para tenacidade à fratura proposta, apontando uma diferença de 10,55%. A equação de Shetty apresentou uma diferença de 7,04% para esta carga. A menor diferença, de 2,31% foi vista na equação de Hanyaloglu.

A Figura 70 exibe a variação da tenacidade à fratura com a carga aplicada de 45 kgf.

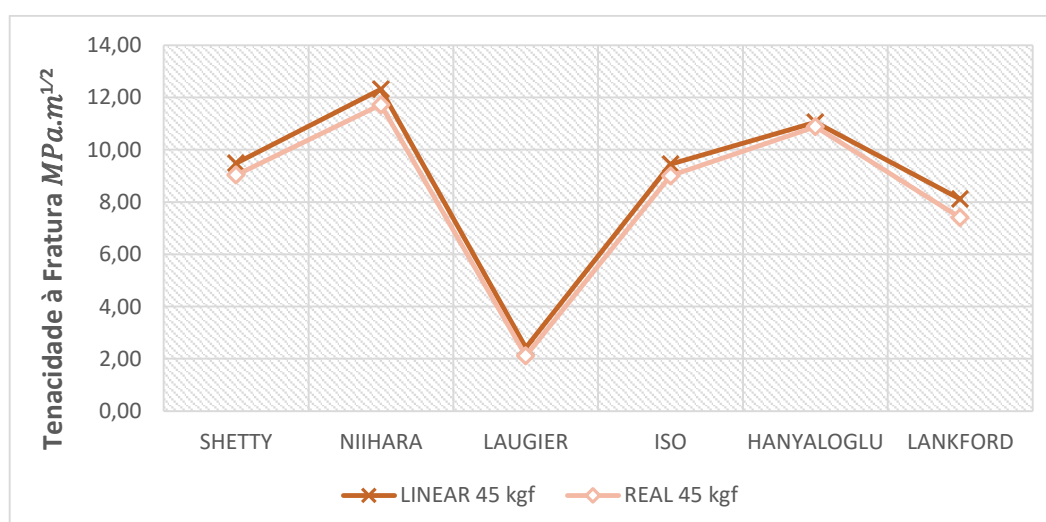


Figura 70 - Variação da tenacidade à fratura convencional versus a tenacidade à fratura proposta com carga aplicada de 45 kgf (Elaboração própria).

A variação da tenacidade à fratura com a carga de 45 kgf foi inferior a carga de 30 kgf e 15 kgf. Sendo a maior diferença de 8,75%, notada na equação de Lankford, seguida pela equação de Niihara, com diferença de 4,79%. A equação de Shetty obteve uma redução de 4,78%. A menor diferença foi com a equação de Hanyaloglu, com redução de apenas 1,56%.

Observando os resultados da tenacidade à fratura em todas as equações, a equação fornecida pela norma ISO 28079 se manteve bem próxima da equação desenvolvida por Shetty, mantendo valores bem próximos em todas as cargas aplicadas. As duas equações mostraram resultados congruentes com os encontrados na literatura. Comparando os resultados da tenacidade à fratura convencional com a tenacidade à fratura proposta, as duas equações tiveram diferença máxima de 1,13 $MPa.m^{1/2}$ e mínima de 0,45 $MPa.m^{1/2}$.

A equação desenvolvida por Niihara e colaboradores subestima o valor da tenacidade à fratura devido ao alto módulo de elasticidade (780 ± 170 GPa) do material em estudo, uma medida variável, a qual interfere de forma significativa nos seus resultados.

Os resultados obtidos com a equação de Laugier se mantiveram bem abaixo do valor esperado para metais duros e com uma diferença significativa comparados com as outras equações demonstradas.

A equação de Hanyaloglu, apesar de não ter sido desenvolvida especificamente para metais duros WC-Co, se manteve com uma boa relação dos valores resultantes em todas as cargas de aplicação. Comparada com o método proposto neste trabalho, foi a equação que menos apresentou diferença nos valores da tenacidade à fratura, entre a tenacidade à fratura convencional e a tenacidade à fratura proposta, sendo a maior diferença de 0,41 $MPa.m^{1/2}$, variando de 11,37 $MPa.m^{1/2}$ para 10,96 $MPa.m^{1/2}$, encontrada com aplicação da carga de 15 kgf. Com a carga de 30kgf a diferença foi de 0,27 $MPa.m^{1/2}$, variando de 11,54 $MPa.m^{1/2}$ e 11,28 $MPa.m^{1/2}$, e com a carga de 45 kgf a diferença foi de 0,17 $MPa.m^{1/2}$, variando de 11,05 $MPa.m^{1/2}$ e 10,88 $MPa.m^{1/2}$.

Os resultados encontrados através da equação de Lankford, se mantiveram dentro de valores esperados para metais duros, e seus resultados foram os que mais apresentaram variações da medição convencional e medição proposta da tenacidade à fratura, com diminuição de 10,72 $MPa.m^{1/2}$ para 9,14 $MPa.m^{1/2}$, variando

$1,58 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Contudo, é uma equação também dependente do módulo de elasticidade do material.

Baseado nas diferenças citadas, pode-se afirmar que com o aumento da carga de aplicação a diferença do valor da tenacidade à fratura convencional e tenacidade à fratura proposta se torna menor. Entretanto, a diferença no valor da tenacidade à fratura ainda existe, independentemente da carga de aplicação.

Utilizando com base a equação de Hanyaloglu, com carga de aplicação de 30 kgf, os resultados obtidos no presente estudo estão dentro dos encontrados na literatura. A Tabela 22 apresenta uma combinação de dureza e tenacidade à fratura obtidas com diferentes métodos de sinterização, com carga de aplicação de 30 kgf.

Tabela 22 - Combinação de dureza e tenacidade à fratura obtidas com diferentes métodos de sinterização (Elaboração própria).

Composição	Método de Sinterização	HV (kgf/mm ²)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Temp. Sinterização (°C)	Referência
WC-10Co	HFIHS	1280	16,40	1150	KIM <i>et al.</i> , 2004
WC-10Co	HPHT	1195	12,08	1500	KARIMI, 2017
WC-10Co	HPHT	1373	12,94	1600	KARIMI, 2017
WC-10Co	HPHT	1545	15,85	1700	KARIMI, 2017
WC-10Co	HPHT	1563	16,04	1800	KARIMI, 2017
WC-10Co	HPHT	1460	16,40	1900	KARIMI, 2017
WC-10Co	CLPS	1410	11,80	1410	MAHMOODAN, <i>et al.</i> , 2013
WC-11Co	CLPS	1782	9,40	1390-1470	SHEIKH, <i>et al.</i> , 2015
WC-12Co	CLPS	1748	9,20	1390-1470	SHEIKH, <i>et al.</i> , 2015
WC-10,3Co	HIP	1750	9,43	-	FANG, 2005
WC-3,97Co	HIP	1710	9,53	-	FANG, 2005
WC-12Co- 0,11Cr3C2- 0,3CeO2	SPS	1998	14,30	1200	SUN <i>et al.</i> , 2013
WC-12Co- 0,11Cr3C2- 0,3CeO2	SPS	1870	12,50	1200	SUN <i>et al.</i> , 2013
WC-10Co	SPS	2050	11,13	1150	LIU, <i>et al.</i> , 2012
WC (puro)	SPS	2332	7,20	1300-1650	KIM <i>et al.</i> , 2004
WC (puro)	SPS	2480	6,60	1300-1650	KIM <i>et al.</i> , 2004
WC (puro)	SPS	2181	5,80	1300-1650	KIM <i>et al.</i> , 2004
WC-10Co	SPS	1664	11,28	1200	Este trabalho

CLPS (Sinterização convencional em fase líquida), HIP (Sinterização por prensagem isostática à quente), HFIHFS (sinterização por aquecimento induzido por alta frequência), HPHT (sinterização por altas pressões e altas temperaturas) e SPS (sinterização por plasma pulsado).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

A utilização da técnica de sinterização por plasma pulsado possibilitou uma boa densificação nas amostras sinterizadas, colaborando para todas as análises realizadas no compósito examinado.

A princípio, pelas análises via MEV/EDS, não foi encontrada fase eta (η) nas amostras sinterizadas via SPS à 1200 °C.

A técnica de indentação Vickers é adequada para as medições de dureza no compósito WC-10%Co, onde os valores mínimo de $15,76 \pm 0,63$ GPa e máximo de $20,93 \pm 0,25$ GPa, encontraram-se dentro da faixa de valores obtidos na literatura.

Foram observadas trincas intergranulares e transgranulares na amostra sinterizada WC-10%Co, sendo em sua maior quantidade composta por trincas intergranulares, devido ao tamanho de grão do WC ultra fino utilizado.

Observou-se grandes diferenças de valores de K_{IC} mediante equações distintas. O uso de diferentes equações para cálculos de tenacidade à fratura por indentação apresentou diferenças de 33% para os valores de K_{IC} para a composição estudada.

A equação de Hanyaloglu, foi a equação em que houve maior congruência entre os valores da tenacidade à fratura calculada de forma convencional e calculada da forma proposta, além de se mostrar pouco sensível a variação da carga, se mantendo em valores intermediários comparada a outras equações, sendo portanto, a mais indicada para o metal duro WC-10%Co.

Não houve grandes dispersões de resultados mediante o uso da técnica vigente da determinação da tenacidade à fratura e a modificação utilizada, sobretudo quando do uso da equação de Hanyaloglu, onde nas cargas de 15 kgf a diferença entre os resultados foi de $0,41 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (3,63%), variando de $11,97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ para $10,96 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Com a carga de 30 kgf variou $0,27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (2,31%), diferença entre $11,54 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e $11,28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. E para carga de 45 kgf a variação foi de $0,17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (1,56%), variando de $11,05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ para $10,88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Isto posto, este trabalho indicou que a influência do modo de medição proposta dos comprimentos das trincas, utilizando a modificação na metodologia de medição dos comprimentos das trincas, não mostrou resultados tão significativos para que o método convencional fosse alterado. Logo, o método convencional de medição das trincas para determinar a tenacidade à fratura pode e deve continuar sendo usado.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar a mesma análise da determinação da tenacidade à fratura executada neste trabalho utilizando como amostra *inserts* de metais duros comerciais.
2. Utilizar outras técnicas de sinterização e comparar a análise da tenacidade à fratura com o método utilizado neste trabalho. Pois a SPS não é utilizada como padrão na indústria.
3. Realizar a análise da tenacidade à fratura proposta neste trabalho em metais duros com ligantes alternativos.

REFERÊNCIAS

ALMOND, E. A.; ROEBUCK, B. **A recommended practice for a plane strain fracture toughness test on hardmetals**. NPL Report DMA v. 4, 1979.

ANSELMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. **Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process**. Materials Science and Engineering A, v. 407, n. 1–2, p. 24–30, 2005.

ANSTIS, GR. **Indentation and fracture toughness I**. Transformation, v. 46, p. 533–538, 1981.

BORGES, M. **Análise de propagação de trincas por meio da mecânica da fratura**. Dissertação de Mestrado, UFMG. p. 154, 2010.

BROOKES, K. J.A. **Half a century of hardmetals**. Metal Powder Report, v. 50, n. 12, p. 22–28, 1995.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CALLISTER, W. D. Jr; RETHWISCH D. G. **Materials science and engineering an introduction**. 8ª ed. Estados Unidos da America: John Wiley & Sons, Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ, 2010.

CHIPISE, L.; JAIN, P. K.; CORNISH, L. A. **Influence of Ru on the hardness and fracture toughness of WC-VC-Co alloys**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 77, p. 54–60, 2018.

ĆORIĆ, D.; MAJIĆ RENJO, M.; ĆURKOVIĆ, L. **Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 64, p. 14–19, 2017.

DOBRZAŃSKI, L. A.; DOŁZAŃSKA, B. **Hardness to toughness relationship on wc-co tool gradient materials evaluated by palmqvist method.** Archives of Materials Science and Engineering, v. 43, n. 2, p. 87–93, 2010.

DURIT. **Metal Duro.** Disponível em: <<https://www.durit.com/pt>>. Acesso em 10 de jan. 2020.

EL-ESKANDARANY, M.S. **Mechanical alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy.** 2^a ed., 2015.

ETTMAYER, P.; KOLASKA, H.; ORTNER, H. M. **History of Hardmetals.** Compr. Hard Mater. Elsevier, v. 1. p. 3–27, 2014.

EVANS, A. G.; CHARLES, E. A. Fracture Toughness Determinations by Indentation. **Journal of The American Ceramic Society**, p. 371–372, 1976.

EXNER, H.E. **The influence of sample preparation on Palmqvist's method for toughness testing of cemented carbides.** Trans. Met. Soc. AIME, 1969, 245, 677-683

FANG, Z. Z.; KOOPMAN, M. C.; WANG, H. **Cemented Tungsten Carbide Hardmetal-An Introduction.** Elsevier Ltd, v. 1, 2014.

FANG, Z. Z. **Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness.** International Journal Refractory Metals HardMater. v. 23, p. 119–127, 2005.

FERNANDES, C. M. *et al.* **WC-stainless steel hardmetals.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 72, p. 21–26, abr. 2018.

FERNANDES, C. M.; SENOS, A. M.R. **Cemented carbide phase diagrams: A review.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 29, n. 4, p. 405–418, 2011.

GARAY, J. E. **“Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials”**. Annual Review Material Research, v. 40, p. 445-468, 2010.

GARCÍA, J. *et al.* **Cemented carbide microstructures: A review**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018.

GERMAN, R. M. **Consolidation Techniques**. Comprehensive hard materials, 2014

GERMAN, R M. **History of sintering: empirical phase**. Powder Metallurgy, v. 56, n. 2, p. 117–123, 2013.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. **Review: Liquid phase sintering**. Journal of Materials Science, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

GERMAN, R.. M. **Liquid Phase Sintering, Plenum Press**. Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, vol. 1, p. 10 – 54, 1985.

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, v. 44, n. 9, p. 10646–10656, 2018.

GUPTA, N.; BASU, B. **Hot pressing and spark plasma sintering techniques of intermetallic matrix composites**. Elsevier Ltd., 2018.

HAAG, J. **Influência da Geometria do Corpo de Prova e do Tamanho de Trinca na Tenacidade à Fratura do Aço Api 5DP Tool Joint**. Dissertação de Mestrado, Rio Grande do Sul, 2015.

HANYALOGLU, C.; AKSAKAL, B.; BOLTON, J. D. **Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals**. Materials Characterization, v. 47, n. 3–4, p. 315–322, 2001.

HARTMETALLE, H. D. *et al.* **Handbuch der Hartmetalle**. n. 1993, p. 2, 1983.

HE, M. *et al.* **Effect of cobalt content on the microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-Co cemented carbides fabricated from chemically coated composite powder.** Journal of Alloys and Compounds, v. 766, p. 556–563, 2018.

ISO 28079:2009. **Hardmetals - Palmqvist toughness test.** International Standard. p1-8, 2009. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/44495.html>> Acesso em: 10 jan 2020.

JANOT, R.; GUÉRARD, D. **Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries.** Progress in Materials Science, v. 50, n. 1, p. 1–92, 2005.

JINDAL, P. **A New Method for Evaluating the Indentation Toughness of Hardmetals.** Crystals, v. 8, n. 5, p. 197, 2018.

JUNIOR, A. J. S. **Obtenção E Caracterização De Compósitos Diamantados Para Aplicação Em Serras De Corte De Gnaisses,** Tese de Doutorado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2013.

KARIMI, M. M. *et al.* **Fracture toughness evaluation of WC–10 wt% Co hardmetal sintered under high pressure and high temperature.** High Pressure Research, v. 37, n. 1, p. 59–69, 2017.

KIM. H.C. *et al.* **Sintering of nanophase WC–15vol%Co hardmetals by rapid of sintering process.** International Journal of Refractory Metals. p.197–203, v. 22, 2004.

KIM. H.C. *et al.* **Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering.** International Journal of Refractory Metals. v. 22, p. 257–264, 2004.

KONYASHIN, I. *et al.* **Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 71, p. 357–365, 2018.

KRESSE, T. *et al.* **Hardness of WC-Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 75, p. 287–293, 2018.

LANKFORD, J. **Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method.** Journal of Materials Science Letters, v. 1, n. 11, p. 493–495, 1982.

LAUGIER, Michael T. **Palmqvist Crack Extension and the Center-Loaded Penny Crack Analogy.** Journal of the American Ceramic Society, v. 68, n. 2, p. C-51-C-52, 1985.

LAY, S.; MISSIAEN, J. M. **Microstructure and Morphology of Hardmetals.** Compr. Hard Mater. Elsevier, v. 1. p. 91–120, 2014.

LANKFORD, James. **Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method.** Journal of Materials Science Letters, v. 1, n. 11, p. 493–495, 1982.

LAUGIER, Michael T. **Palmqvist Crack Extension and the Center-Loaded Penny Crack Analogy.** Journal of the American Ceramic Society, v. 68, n. 2, p. C-51-C-52, 1985.

Li, M., Xi, X., Nie, Z., Ma, L., & Liu, Q. **Recovery of tungsten from WC–Co hard metal scraps using molten salts electrolysis.** Integrative Medicine Research, v. 8, n. 1, p. 1440–1450, 2019.

LIU, C. **Alternative binder phases for WC cemented carbides.** Master Thesis, p. 113, 2014.

LIU, X. *et al.* **Quantitative characterization of the microstructure and properties of nanocrystalline WC–Co bulk.** Scr. Mater. v. 66, p. 825–828, 2012.

LUYCKX, S.; SACKS, N.; LOVE, A. **Increasing the abrasion resistance without decreasing the toughness of WC-Co of a wide range of compositions and grain sizes.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 25, n. 1, p. 57–61, 2007.

MAHI, F.T.; KWON, O.H. **Liquid Phase Sintering: Ceramics.** Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. p. 1–6, 2016.

MAHMOODAN, M. *et al.* **Effect of Cr₃C₂ and VC on the mechanical and structural properties of sintered WC-%10wtCo nanopowders.** Nano Science Engennering. v. 3, p. 35–39, 2013.

MARI, D. **Cermets and Hardmetals.** Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.

MEHROTRA, P. K. **Powder Processing and Green Shaping.** Elsevier Ltd, v. 1, 2014.

NIIHARA, K. **A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics.** Journal of Materials Science Letters, v. 2, n. 5, p. 221–223, 1983.

NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D.P.H. **Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios.** Journal of Materials Science Letters, v. 1, p. 13–16, 1982.

ORTNER, H. M. *et al.* **The history of the technological progress of hardmetals.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 49, n. 1, p. 3–8, 2015.

PALMQVIST, S. **Método para determinar a tenacidade dos materiais frágeis, especialmente o metal duro.** Jernkontorets. Ann, p. 141-300, 1957.

PALMQVIST, S. **Trabalho de trincamento nas indentações Vickers como uma medida da tenacidade dos metais duros.** Arch. Eisenhutternwes, v. 33, p. 629-634, 1962.

PASQUAZZI, A. *et al.* **Cobalt oxide as a raw material for the production of WC-Co cemented carbides and its advantages for the pressing process.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 72, p. 104–109, 2018.

PERROTT, C. M. **Elastic-plastic indentation: Hardness and fracture.** Wear, v. 45, n. 3, p. 293–309, 1977.

PETERS, C.T. **The relationship between Palmqvist indentation toughness and bulk fracture toughness for some WC-Co cemented carbides.** J. Mater. Sci., v. 14, n. 7, p. 1619-1623, 1979.

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.

PODCHIBIAKIN, D. *et al.* **Comparación de Diferentes Métodos de Medición de la Impronta de la imagen de Microdurómetros .** In: Jornadas Sam/Conamet/Simposio Materia, 2003.

PRAKASH, L. **Fundamentals and General Applications of Hardmetals.** Compr. Hard Mater. Elsevier, v. 1. p. 29–90, 2014.

PRAT, O. *et al.* **SEM and EBSD Characterization of Bi-Layered Functionally Graded Hard Metal Composites.** Practical Metallography, v. 53, n. 11, p. 696–710, 2016.

QUINN, G.; BRADT, R. **On the vickers indentation fracture toughness Test.** Journal of the American Ceramic Society, v. 90, n. 3, p. 673–680, 2007.

RAUTALA, P.; NORTON, T. **Proc. First Plansee Sem.** Reute Plansee Werke, p. 303, 1952.

ROEBUCK, B. *et al.* **Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials.** Measurement Good Practice Guide N°9, 2008.

ROEBUCK, B.; BENNETT, E.G., **Hardmetal toughness tests**. VAMAS Report No. 48 NPL, 2005.

ROSA, J. M. B. **Sinterização de carbeto de tungstênio por plasma pulsado usando fe-ni-nb como ligante**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes. p1-132, 2019.

SANDS, R.L. E SHAKESPEARE, C.R., **Powder Metallurgy: Practice and Applications**. CRC Press, Cleveland, 1966.

SCHUBERT, W.D. *et al.* **Hardness to Toughness Relationship of Fine Grained WC-Co Hardmetals**. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v. 16, p. 133-142, 1998.

SCHUBERT, W. D. *et al.* **Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 49, n. 1, p. 110–123, 2015.

SERGEJEV, F.; ANTONOV, M. **Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides**. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Engineering, v. 12, n. 4, p. 388–398, 2006.

SHATOV, A. V.; PONOMAREV, S. S.; FIRSTOV, S. A. **Hardness and Deformation of Hardmetals at Room Temperature**. Compr. Hard Mater. Elsevier, v. 1. p. 267–299, 2014.

SHEIKH, S. *et al.* **Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and microstructural effects**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 49, n. 1, p. 153–160, 2015.

SHETTY, D. K. *et al.* **Indentation fracture of WC-Co cermets**. Journal of Materials Science, v. 20, n. 5, p. 1873–1882, 1985.

SIGL, S. **Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing.** Journal of Hard Materials, v. 1, n. 3, p. 147–158, 1990.

SIWAK, P.; GARBIEC, D. **Microstructure and mechanical properties of WC–Co, WC–Co–Cr₃C₂ and WC–Co–TaC cermets fabricated by spark plasma sintering.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. v. 26, n. 10, p. 2641–2646, 2016.

SOLEIMANPOUR, A. M.; ABACHI, P.; SIMCHI, A. **Microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 31, p. 141–146, 2012.

SU, W. *et al.* **Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 45, p. 80–85, 2014.

SUÁREZ, M. *et al.* **Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering : A Key Technology for a New Generation of Materials.** Sinter. Appl. 1^a ed. p. 319–342, 2013.

SUMITOMO. **Reciclagem de ferramenta de metal duro.** Disponível em: <<https://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/>>. Acesso em 10 de jan. 2020.

SUN, X. *et al.* **Mechanical properties and erosion resistance of ceria nano-particle-doped ultrafine WC–12Co composite prepared by sparkplasma sintering.** Wear, p. 406–414, v. 301. 2013.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling Marcel Dekker.** Ee. Uu, v. 46, p. 59–78, 2001.

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. 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, p. 1–62, 2009.

TORRES, C S; SCHAEFFER, L. **Sinterização do compósito metal duro WC-Co**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 43, p. 58–63, 2009.

UPADHYAYA, G. S. **Consolidation of Cemented Carbides**. Cemented Tungsten Carbides, p. 89–137, 1998.

WAKAI, F.; GÓMEZ-GARCIA, D.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. **Pore channel closure in sintering of a ring of three spheres**. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, n. 11, p. 3365–3370, 2007.

WANG, K. F. *et al.* **Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction–carburization process**. Journal of Alloys and Compounds, v. 784, p. 362–369, 2019.

WANG, W. *et al.* Achieving combination of high hardness and toughness for WC-8Co hardmetals by creating dual scale structured plate-like WC. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 2668–2675, 2018

WARREN, R.; MATZKE, H. J. **Indentation testing of a broad range of cemented carbides**, Proc 1st Int. Conf. on Science of Hard Materials. p. 563-82, 1981.

ZHENGUI, Y.; STIGLICH, J. J. SUDARSHAN, T. S. **Nano-Grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)**. Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, p.1, 1998.

ZHANG, J.; HASSAN SAEED, M.; LI, S. **Recent progress in development of high-performance tungsten carbide-based composites: Synthesis, characterization, and potential applications**. Elsevier Ltd, 2018.

ZHANG, F. L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. **Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling**. *Scripta Materialia*, v. 49, n. 11, p. 1123–1128, 2003.

ZHOU, Wei *et al.* **The effect of NbC on mechanical properties and fracture behavior of WC-10Co cemented carbides**. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 50, p. 72–78, 2015

ZHU, H.; LIU, J. **Emerging applications of spark plasma sintering in all solid-state lithium-ion batteries and beyond**. *Journal of Power Sources*, v. 391, p. 10–25, 2018.