



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais  
PPGE3M



**EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb, Mo, Cr E Ti NA MICROESTRUTURA DO  
METAL DURO WC- 6Co**

**José Roberto Savi**

Porto Alegre - 2011



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais  
PPGE3M



EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb, Mo, Cr E Ti NA MICROESTRUTURA DO METAL  
DURO WC-6Co

José Roberto Savi  
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPG3EM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre - 2011

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Lírio Schaeffer

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Antonio Pereira Wendhausen - UFSC

Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini - UFRGS

Prof. Dr. José Lesina César - ULBRA

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação  
Aos pais, Celeste (*in memoriam*) e Elza,  
Aos irmãos, Emilio, Antonio e Maria,  
A minha esposa Cristiani.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pois sem Ele nada é possível.

Ao professor Dr. Lírio Schaeffer, pela orientação dedicada e objetiva, pela confiança depositada e pela sua incansável busca do desenvolvimento tecnológico do país, além do incentivo pessoal e amizade.

Ao Eng. Wilson Corrêa Rodrigues pelas sugestões e observações valiosas, pelo companheirismo e amizade. Ao Eng. Vinicius Martins pelas correções e sugestões valiosas. A Fernanda Vechietti pelo auxílio prestado na caracterização das amostras.

Ao técnico Rodrigo Miranda, Eng. Michael Peterson e Dr. Marcio Rocha, pelos ensaios no IPAT UNESC.

Ao incentivo e apoio dos amigos Iraíde Piovesan, Carlos Ferreira, João Novelli, Julio Scussel, Vilmar Bristot, Reginaldo Tassi, Michel Alisson da Silva e Patrícia Paz, Gabriela Roque, Zoraide Rocha, Morgana Sartor, Vilson Gruber.

Aos Membros da Banca Avaliadora.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mais precisamente representada pelo Laboratório de Transformação Mecânica da Escola de Engenharia, pela disponibilidade dos recursos materiais e tecnológicos que possibilitaram enriquecer minha experiência profissional.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
2.1 MATERIAIS DE ALTA DUREZA .....	19
<b>2.1.1 Metal duro</b> .....	<b>20</b>
2.1.1.1 Principais características e propriedades do metal duro .....	21
2.1.1.2 Características que influenciam nas propriedades do metal duro .....	22
2.1.1.2.1 Teor de ligante .....	22
2.1.1.2.2 Porosidade .....	23
2.1.1.2.3 Teor de carbono .....	24
2.1.1.2.4 Granulometria .....	24
<b>2.1.2 Carbetos de Tungstênio WC</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.3 Tipo de ligante – Cobalto (Co)</b> .....	<b>29</b>
2.1.3.1 Solubilidade de WC no Co .....	30
<b>2.1.4 Nióbio - Nb</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1.5 Molibdênio - Mo</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1.6 Cromo - Cr</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1.7 Titânio - Ti</b> .....	<b>34</b>
<b>2.1.8 Solubilidade dos elementos de liga no Cobalto</b> .....	<b>36</b>
2.2 METALURGIA DO PÓ .....	38
<b>2.2.1 Mistura e moagem</b> .....	<b>41</b>
2.2.1.1 Atmosfera de moagem .....	41
<b>2.2.2 Compactação</b> .....	<b>42</b>
2.2.2.1 Lubrificantes .....	45
2.2.2.2 Curva de compressibilidade .....	46
<b>2.2.3 Sinterização</b> .....	<b>46</b>
2.2.3.1 Estágios da sinterização .....	49
2.2.3.1.1 Sinterização por fase sólida .....	49
2.2.3.1.2 Sinterização por fase líquida .....	51
2.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO .....	53
<b>2.3.1 Molhabilidade</b> .....	<b>54</b>
<b>2.3.2 Micro dureza</b> .....	<b>55</b>
<b>2.3.3 Atmosfera de sinterização</b> .....	<b>56</b>
2.3.3.1 Sinterização em hidrogênio (H <sub>2</sub> ) .....	56
2.3.3.2 Sinterização a vácuo .....	57

<b>2.3.3.3 Sinterização em Argônio</b> .....	<b>57</b>
<b>2.3.3.4 Sinterização em Nitrogênio</b> .....	<b>58</b>
2.4 ENSAIOS DE CORROSÃO .....	58
<b>2.4.1 Taxa de corrosão</b> .....	<b>59</b>
<b>2.4.2 Método de extrapolação de Tafel</b> .....	<b>59</b>
2.5 ACABAMENTO .....	60
2.6 CLASSIFICAÇÕES E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO METAL DURO .....	60
<b>2.6.1 Sistema micro estrutural do metal duro</b> .....	<b>62</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>65</b>
3.1 PROCESSAMENTO .....	65
<b>3.1.1 Matérias Primas</b> .....	<b>66</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS EMPREGADOS NO PROCESSO .....	66
<b>3.2.1 Sistema de Ligante e Mistura</b> .....	<b>67</b>
3.3 MOAGEM .....	67
<b>3.3.1 Moinho Atritor</b> .....	<b>67</b>
<b>3.3.2 Misturador “Y”</b> .....	<b>69</b>
3.4 DENSIDADE APARENTE .....	69
3.5 COMPACTAÇÃO DOS PÓS .....	70
<b>3.5.1 Curva de compressibilidade</b> .....	<b>71</b>
3.6 DENSIDADE À VERDE .....	72
3.7 SINTERIZAÇÃO .....	72
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO .....	73
<b>3.8.1 Determinação da densidade</b> .....	<b>73</b>
3.8.1.1 Cálculo da densidade teórica .....	74
<b>3.8.2 Microdureza</b> .....	<b>75</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSOES</b> .....	<b>76</b>
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS .....	76
4.2 SINTERIZAÇÃO .....	82
4.3 MICRODUREZA .....	83
4.4 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA .....	85
4.5 ENSAIO DE CORROSÃO .....	89
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>94</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>96</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre as durezas de diversos materiais [4].	19
Figura 2 – Micrografia de um carbeto cementado WC-Co. Ampliação de 100x [6].	20
Figura 3 - Propriedades mecânicas do WC em relação a % Co. Alterado [14].	23
Figura 4 - Propriedades do WC 10% Co com o teor de carbono [16].	24
Figura 5 - Relação entre a resistência a ruptura transversal em função do livre caminho médio [14].	25
Figura 6 - Resistência a ruptura transversal em função da granulometria [13].	26
Figura 7 - Dureza do metal duro com diferentes porcentagens de Co [8].	27
Figura 8 - Dureza e tenacidade com diferentes granulometrias de metal duro [20].	27
Figura 9 - Variação da micro dureza de carbeto em função da temperatura [24].	29
Figura 10 - Diagrama de Ellingham [28].	31
Figura 11 - Diagrama de fase Nb Co [45].	36
Figura 12 - Diagrama de fase Co Mo [46].	37
Figura 13 - Diagrama de fase Co Cr [47].	37
Figura 14 - Diagrama de fase Co Ti [48].	38
Figura 15 - Processo convencional de Metalurgia do pó [49].	39
Figura 16 - Metalurgia do pó comparado com a compactação das partículas [50].	39
Figura 17 - Morfologias dos pós comercializados: (a) esférico, (b) arredondado, (c) angular, (d) irregular, (e) poligonal, (f) esponjoso [42].	40
Figura 18 - Compactação uniaxial de duplo efeito [54].	43
Figura 19 - Formação da linha neutra em compactação de duplo efeito [42].	44
Figura 20 - Formação de poros alongados durante a compactação [42].	44
Figura 21 - Curva típica de sinterização [41].	47
Figura 22 - Seção vertical do diagrama ternário W-C-Co. Adaptado [16].	48
Figura 23 - Estágios de sinterização [42].	50
Figura 24 - Estágio da sinterização por fase líquida. Adaptado [9].	53
Figura 25 – Influência da porosidade nas propriedades do ferro sinterizado [65].	54
Figura 26 - Medida de molhabilidade por meio do ângulo de contato $\theta_e$ [66].	55
Figura 27 - Propriedades mecânicas do WC-Co com TaC-NbC [82].	63
Figura 28 – Comparação de dureza e resistência a fratura de diferentes WC [78].	64
Figura 29 - Fluxograma do procedimento experimental.	65
Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura	67

Figura 31 - Moinho atritor .....	68
Figura 32 - Misturador tipo Y.....	69
Figura 33 - Foto da matriz de compactação.....	71
Figura 34 - Curva de compressibilidade do WC-6Co .....	71
Figura 35 - Foto do forno tubular de sinterização.....	72
Figura 36 - Ciclo de sinterização.....	73
Figura 37 - Partículas de pó de WC-6Co (3000x) .....	76
Figura 38 - Partículas de pó de WC-6Co (5000x) .....	76
Figura 39 - Micrografia do Cobalto (1500X). .....	77
Figura 40 - Micrografia do estearato de zinco (5000X). .....	77
Figura 41 - Partículas de pó de Nb (1500x) .....	78
Figura 42 - Partículas de pó de Mo (2000x) .....	78
Figura 43 - Partículas de pó de Cr (1000x) .....	79
Figura 44 - Partículas de pó de Ti (1000x) .....	80
Figura 45 - Partículas da mistura WC-6Co-Nb (5000x).....	80
Figura 46 - Partículas da mistura WC-6Co-Mo (5000x) .....	81
Figura 47 - Partículas da mistura WC-6Co-Cr (5000x).....	81
Figura 48 - Partículas da mistura WC-6Co-Ti (5000x) .....	82
Figura 49 - Amostra à verde (A) e amostra de WC-6Co-Cr sinterizada à 1450 °C (B). .....	83
Figura 50 - Densidade relativa para os compósitos sinterizados a 1450 °C.....	83
Figura 51 - Amostra sinterizada – WC-6Co.....	87
Figura 52 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Nb.....	87
Figura 53 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Mo.....	88
Figura 54 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Cr.....	88
Figura 55 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Ti.....	89
Figura 56 - Curva da resistência à corrosão em função do pH. [76] .....	90
Figura 57 - Curva de polarização potenciodinâmica. ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades básicas de algumas composições de metal duro WC Co [11]. .....	21
Tabela 2 - Propriedades básicas de alguns carbetos e ligantes do metal duro [9]....	22
Tabela 3 - Classificação de tamanho de grãos de WC [19]. .....	26
Tabela 4 - Classificação dos metais duros e propriedades [73]. .....	61
Tabela 5 - Composição química do pó composto WC-6Co.....	66
Tabela 6 - Densidade teórica das amostras.....	74
Tabela 7 - Valores de densidade à verde para os compósitos de metal duro.....	75
Tabela 8 - Micro dureza e densidade em g/cm <sup>3</sup> das amostras sinterizadas.....	84
Tabela 9 - Contração volumétrica e densidade de sinterizado em g/cm <sup>3</sup> .....	85
Tabela 10 - Valores do potencial de corrosão e densidade de corrente. ....	91
Tabela 11 – Tabela comparativa de experimentos.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectrômetro (Energy Dispersive Spectrometer)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
MPIF	<i>Metal Powder Industries Federation</i>
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
HRA	Escala de dureza Rocwell A
HV	Escala de dureza Vickers
ASTM	Sociedade Americana para teste e materiais

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Explicação</b>	<b>Unidade</b>
$\rho$	Densidade	$\text{g/cm}^3$
$p$	Pressão	$\text{N/mm}^2$
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão	V
GPa	Giga Pascal	$\text{kN/mm}^2$
MPa	Mega Pascal	$\text{N/mm}^2$
$v$	Velocidade de varredura	$\text{mV/min}$
$\mu\text{m}$	Micrometro	$10^{-6} \text{ m}$
$\rho_T$	Densidade teórica da mistura	$\text{g/cm}^3$
T	Temperatura Celsius	$^{\circ}\text{C}$
$J_{\text{corr}}$	Densidade de corrente	$\text{A/cm}^2$
$I_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão no regime de circuito aberto	V
Knoop	Dureza	GPa
$\theta_e$	Ângulo de contato estático	
Mesh	Granulometria	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina	
BC	Carbeto de boro	
C	Elemento químico chamado de carbono	
Co	Elemento químico chamado de cobalto	
Cr	Elemento químico chamado de cromo	
Mo	Elemento químico chamado de molibdênio	
Nb	Elemento químico chamado de nióbio	
W	Elemento químico chamado de tungstênio	
SiC	Carbeto de silício	
TaC	Carbeto de tântalo	
Ti	Elemento químico chamado de titânio	
TiC	Carbeto de titânio	
TiN	Nitreto de titânio	
VC	Carbeto de vanádio	
WC	Carbeto de tungstênio	
ZrC	Carbeto de zircônio	
$m_A$	Massa de WC	g

<i>m<sub>B</sub></i>	Massa de Co	g
<i>m<sub>C</sub></i>	Massa do elemento Nb, Cr, Mo ou Ti	g
%	Percentual	
Fase δ	Fases do carbeto de tungstênio e 6 % de cobalto	
gf	grama força	
CCC	Cúbico de corpo centrado	
CFC	Cúbico de face centrado	
mm	Medidas em milímetros	
WC-6Co	Metal Duro de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto.	

## RESUMO

Os metais duros constituem um grupo de materiais conhecidos como compósitos sinterizados que associam fases duras (carbetos), com uma fase metálica, sendo amplamente utilizados em aplicações em que se deseja elevada dureza e resistência ao desgaste, aliada à alta tenacidade. Neste trabalho apresentam-se os resultados da adição de 1% em peso dos elementos Nb, Ti, Cr e Mo na microestrutura do metal duro a partir de um compósito comercial de WC-6Co. A este compósito foi adicionado 1,5% (em peso) de estearato de zinco como lubrificante e sinterizados na temperatura de 1450 °C numa atmosfera de Argônio. Com o objetivo de analisar a eficiência do produto, realizou-se a caracterização microestrutural por meio dos ensaios de densidade à verde, da contração volumétrica, da densidade da sinterização, da microestrutura e da microdureza.

Palavras Chave: metal duro; carbetos; balanceamento de massa; metalurgia do pó; sinterização.

## **ABSTRACT**

*Hard metals are a group of materials known as sintered composites, that join hard phases (carbides) and a tough metallic phase, being widely used in applications where high hardness and wear resistance combined with high toughness are necessary. This work presents the results of addition of 1% (wt %) of the elements Nb, Ti, Cr and Mo on the microstructure of the WC-6Co commercial composite. 1,5% (wt %) zinc stearate was added as a lubricant and the samples were sintered at 1450 °C under an argon atmosphere. The samples obtained were characterized using green density, shrinkage, sintered density and microhardness tests as well as microstructural analysis.*

*Key words: Hard metal; carbide; mass balance; powder metallurgy; sintering.*

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais com alta dureza cresce continuamente, permitindo e impulsionando o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas direcionadas à aplicação de materiais com propriedades distintas, específicas e elevadas para diversas utilizações.

Os metais duros são compostos que surgem da associação de partículas duras e uma fase ligante tenaz, tendo como características conjugadas a elevada dureza e a boa tenacidade a altas temperaturas, propriedades não encontradas em outros materiais.

Esses materiais são obtidos pela metalurgia do pó por meio da compactação e da sinterização de misturas de partículas finas e ultrafinas de carbeto duro e de um metal ligante. As partículas duras são principalmente carbeto correspondentes aos metais de transição dos grupos IV e VI da tabela periódica, sendo o mais importante o carbeto de tungstênio (WC). Esses carbeto são os responsáveis pela alta dureza a frio e a quente, pela resistência ao desgaste e a oxidação. Os metais ligantes mais utilizados são os do grupo do ferro, dos quais o mais importante é o cobalto. A fase ligante confere ao conjugado a tenacidade necessária e permite a produção de peças por intermédio da sinterização a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do aglomerante metálico, além de facilitar o manuseio do compactado a verde [1].

As propriedades de cada fase, sua ação recíproca, a microestrutura e a composição dos metais duros são parâmetros essenciais que influenciam as propriedades desses materiais.

Por intermédio da escolha da composição e das condições de produção, são obtidos metais duros com diversas faixas de aplicação, os quais são utilizados como ferramenta de corte, na mineração, furação de rocha, matrizes para conformação de metais. São excelentes materiais para trabalhos em cargas dinâmicas a quente, devido à sua elevada tenacidade à fratura, largamente utilizados na indústria automobilística e na usinagem geral de metais, sobretudo nas operações que requerem alta remoção de material e alta rotação.

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 de WC e Co. A quantidade de cobalto esta diretamente

relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quando a quantidade de cobalto é aumentada a dureza do material diminui e a resistência à fratura aumenta.

A importância do uso do cobalto está na destacada molhabilidade do carbetos de tungstênio pelo cobalto semi-sólido na temperatura de sinterização, na solubilidade do carbetos de tungstênio no cobalto dependente da temperatura.

Foi escolhido o composto de WC 6Co devido à sua alta resistência mecânica e abrasão.

O WC tem como características a alta resistência a abrasão, a elevada condutibilidade térmica, a alta dureza, a alta resistência a compressão e ao desgaste e a boa tenacidade e a estabilidade térmica. Enquanto que o cobalto apresenta alta resistência a corrosão, alta resistência ao desgaste, resistência a altas temperaturas, sendo o mais utilizado como fase ligante e com excelente molhabilidade e capacidade de dissolução do WC.

A adição do titânio resulta na alta resistência a tração e a compressão, excelente resistência a corrosão, resistente a fadiga térmica e baixa densidade.

O elemento cromo melhora as propriedades de resistência a oxidação e a corrosão a alta temperatura, melhora o endurecimento secundário e diminui a variação dimensional durante o tratamento térmico.

O nióbio restringe o tamanho de grão, aumenta a tenacidade e a resistência ao desgaste.

O molibdênio aumenta a resistência à corrosão, a resistência a fluência, a dureza e a resistência mecânica a alta temperatura e a resistência a abrasão.

A adição destes pós na forma elementar, juntamente com a pré liga de carbetos de tungstênio e cobalto, disponíveis para a realização do experimento, visa obter um produto com elevada resistência ao desgaste e a corrosão.

Alterações na composição dos pós utilizados no processo de sinterização permitem a obtenção de uma variedade de materiais, apresentando características físicas e metalúrgicas distintas. Em geral as misturas utilizadas na compactação são preparadas a partir de pós elementares que são os elementos de liga usados na mistura adicionados aos pós básicos sem a existência da ligação metalúrgica entre eles. Esses pós possuem boa compressibilidade, porém, quando misturados são mais suscetíveis a segregação [2].

Os pós pré-ligados são aqueles que os elementos de liga são fundidos junto com o metal base, ou seja, cada partícula tem a mesma composição nominal.

Eles apresentam excelentes propriedades mecânicas após a sinterização, porém, sua compressibilidade é menor [2].

A contribuição tecnológica da presente dissertação tem por objetivo apresentar os efeitos da adição de 1% de Nb, Ti, Cr e Mo na microestrutura do metal duro WC-6%Co comercial, processados via metalurgia do pó, bem como avaliar as propriedades desse material em função da composição química da mistura, da densidade do sinterizado, da contração volumétrica, da microdureza e do ensaio de corrosão.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre a obtenção do metal duro WC 6Co, bem como as propriedades dos elementos Nb, Mo, Cr e Ti que serão adicionados e que formarão o compósito estudado.

### 2.1 MATERIAIS DE ALTA DUREZA

São os materiais que possuem dureza na faixa de 1024 a 4096 kgf/mm<sup>2</sup> na escala Knoop ou 10 a 40 GPa na escala Vickers (HV). Nesta faixa estão os carbeto (WC, SiC, BC e TiC), a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o nitreto de titânio (TiN). Já os compósitos de metal duro (WC-Co) têm sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa (de 10 a 20 GPa). Acima de 40 GPa estão os materiais super duros como o diamante e o nitreto cúbico de boro [3] Figura 1.

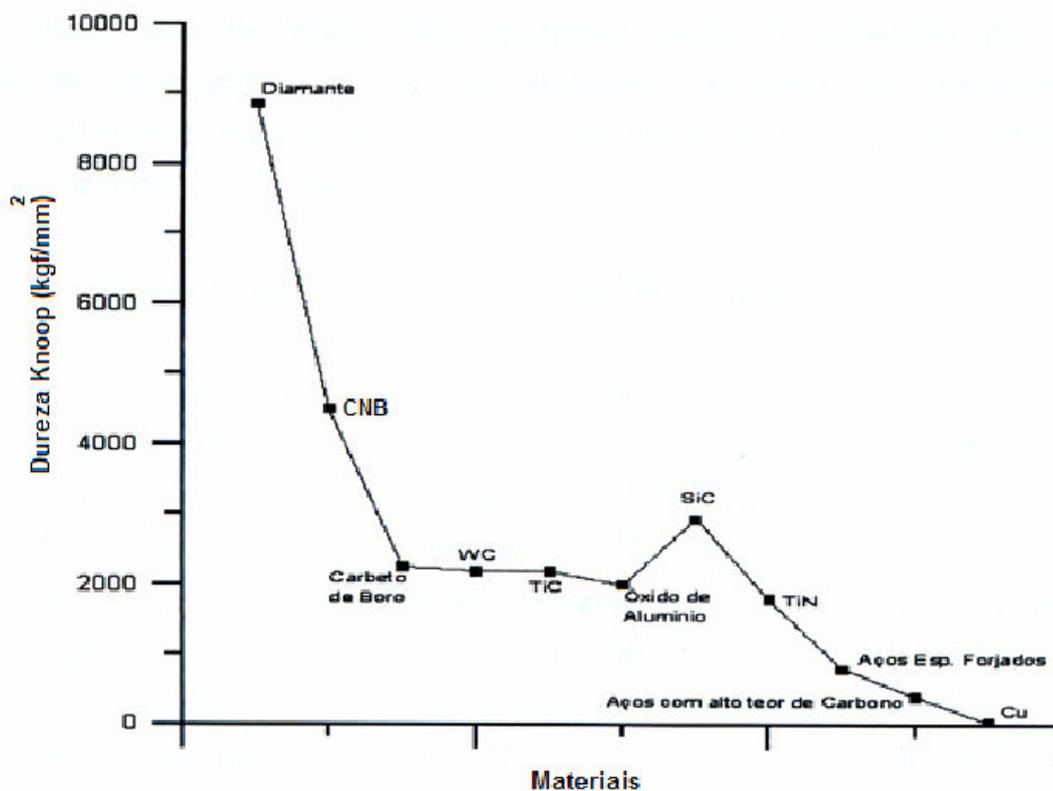


Figura 1 – Comparação entre as durezas de diversos materiais [4].

### 2.1.1 Metal duro

O metal duro é um material composto, constituído por uma fase dura de grãos cerâmicos de carbeto de tungstênio (WC) embebidos em uma fase ligante tenaz de cobalto (Co) [5]. O cobalto percola (ou cimenta) as partículas de WC, formando um composto (WC-Co) [6].

Na Figura 2 pode-se observar os grãos de WC (parte escura) em sua maior parte poligonais e uma região clara indicando o cobalto.

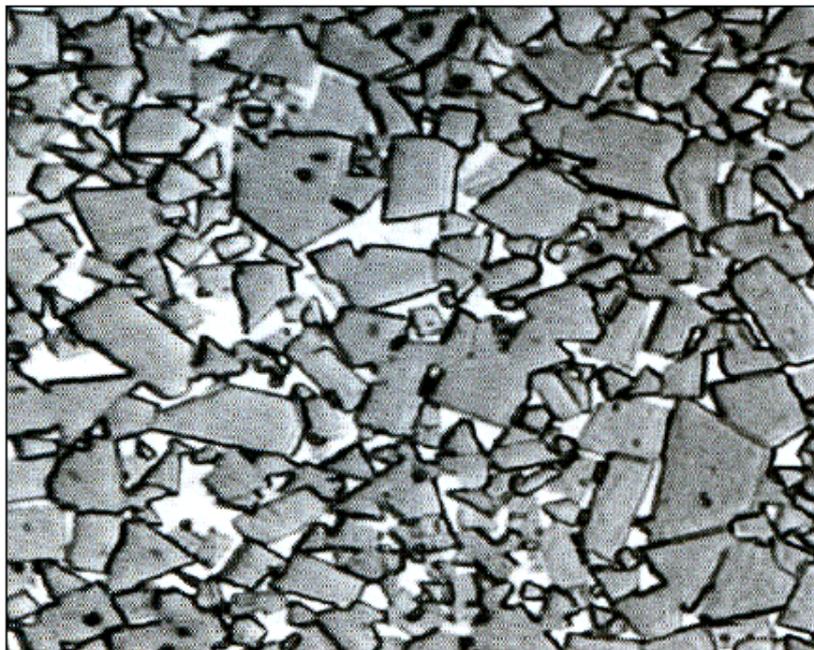


Figura 2 – Micrografia de um carbeto cementado WC-Co. Ampliação de 100x [6].

O cobalto é o metal mais frequentemente usado como fase ligante para a produção de metal duro com WC, isto devido à fácil molhabilidade do carbeto de tungstênio pelo cobalto semi-sólido na temperatura de sinterização. O níquel também pode ser usado como fase ligante. Em alguns casos, durante a sinterização, pequenas quantidades de outros carbetos refratários são adicionados para inibir o crescimento de grão do WC e modificar algumas propriedades [7].

O metal duro exhibe alta dureza, resistência à compressão, ao desgaste, além de manter boa tenacidade e estabilidade térmica. Como em todos os compostos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes (WC e Co), podendo ser variadas para obterem-

se as características requeridas. Mesmo sendo um material compósito constituído por uma fase dura e outra dúctil e ligante, esse material é chamado de metal duro devido à sua alta dureza e aparência metálica [8].

Os metais duros são divididos em dois grupos: os carbetos cementados e os cermets. Carbeto cementado refere-se ao compósito WC e Co com elevada tenacidade e boa resistência ao desgaste. Cermets possuem carbetos de metais de transição, como o carbeto de titânio (TiC) e de tântalo (TaC) e o ligante pode ser níquel ou cobalto, possuindo menor tenacidade, mas com maior dureza e resistência ao desgaste [9].

O metal duro é produzido pela metalurgia do pó, na qual um corpo compactado, constituído por partículas de carbeto de tungstênio e cobalto (3% a 30% em massa), é densificado por meio do processo de sinterização assistida por fase líquida entre cerca de 1330 e 1530 °C, temperatura na qual ocorre a formação da fase líquida rica em cobalto [10].

A Tabela 1 mostra uma comparação das propriedades de composições representativas WC-Co com grãos de diferentes tamanhos [11].

Tabela 1 - Propriedades básicas de algumas composições de metal duro WC Co [11].

Composição	Grão	Dureza (HRA)	Resistência a Compressão (MPa)	Resistência a Ruptura Transversal (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a Abrasão	Conductividade Térmica (W/m.K)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
WC-3Co	Médio	92,5-93,2	5860	1590	641	100	121	15,25
WC-6Co	Fino	92,5-93,1	5930	1790	614	100	----	15,0
	Médio	91,7-92,2	5450	2000	648	58	100	15,0
	Grosso	90,5-91,5	5170	2210	641	25	121	15,0
WC-10Co	Fino	90,7-91,3	5170	3100	620	22	---	14,6
	Grosso	87,4-88,2	4000	2760	552	7	112	14,5
WC-20Co	---	---	3100	2850	490	---	---	13,55

#### 2.1.1.1 Principais características e propriedades do metal duro

As propriedades fundamentais do metal duro são a dureza a quente, a resistência ao desgaste e a tenacidade. No controle de qualidade do metal duro,

costuma-se determinar os valores de densidade, avaliar a porosidade e examinar a microestrutura [12]. Essas propriedades mecânicas do metal duro dependem de fatores como a escolha dos elementos componentes, o tempo que a peça permanece na temperatura de sinterização e estão relacionadas ao tamanho de grão do WC, a ligação interfacial entre as fases e a fração do volume do ligante. A Tabela 2 apresenta as propriedades básicas de alguns carbetos e ligantes do metal duro.

Tabela 2 - Propriedades básicas de alguns carbetos e ligantes do metal duro [9].

Material	Dureza (HV) 50 kg	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão °C	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Modulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (W/m.K)
WC	2200	HC	2800	15,63	696	5,2
Co	< 100	CFC/HC	1495	8,9	207	16,0
Ni	< 100	CFC	1455	8,5	207	15
NbC	2000	CFC	3600	7,8	338	6,7
TiC	3000	CF8	3100	4,94	451	7,7

#### 2.1.1.2 Características que influenciam nas propriedades do metal duro

As principais características e propriedades do metal duro são influenciadas pelo teor de ligante, pela porosidade, pelo teor de carbono e pela granulometria.

##### 2.1.1.2.1 Teor de ligante

O principal fator na distinção das várias classes de metal duro e suas aplicações é o percentual de fase ligante. A grande maioria dos metais duros tem o elemento cobalto como fase ligante, variando de 6 a 25% em peso na composição [13].

A Figura 3 mostra o comportamento de algumas propriedades mecânicas do metal duro em relação à variação do teor de cobalto.

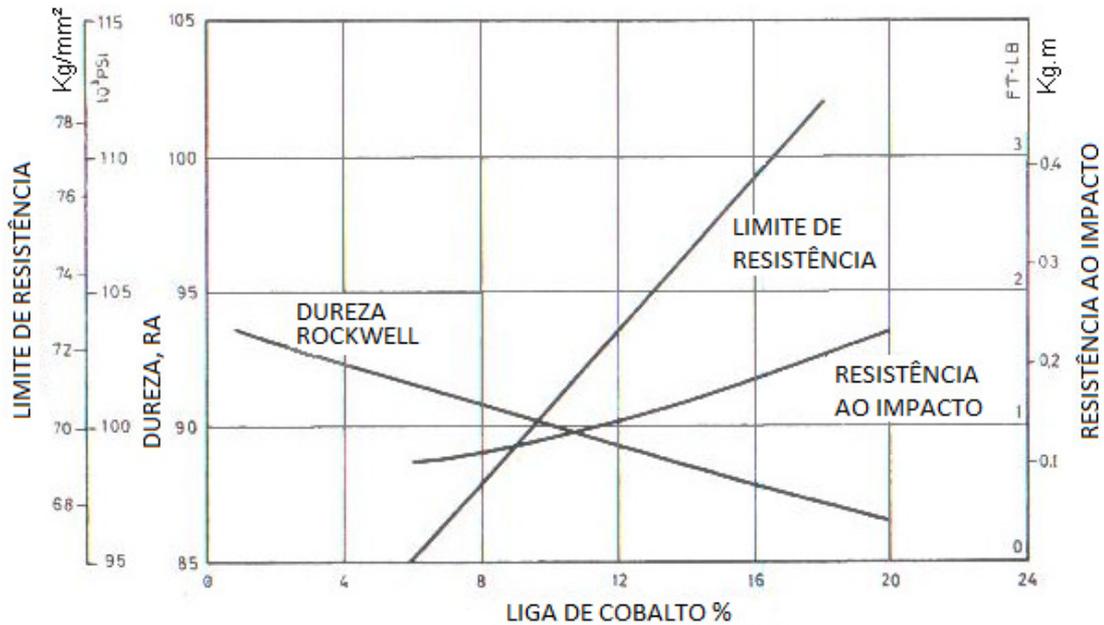


Figura 3 - Propriedades mecânicas do WC em relação a % Co. Alterado [14].

Observa-se na Figura 3 a variação acentuada nas propriedades mecânicas do carbetos de tungstênio com o aumento do percentual da fase ligante entre 5 e 20% de Cobalto.

#### 2.1.1.2.2 Porosidade

A porosidade na microestrutura é um fator de grande importância nas propriedades do metal duro. Para baixos teores de cobalto e, principalmente, quando a granulometria do carbetos é fina, a porosidade residual pode ser elevada, comprometendo as propriedades mecânicas da peça. A porosidade depende também de fatores como mistura e moagem, teor de carbono, presença de impurezas voláteis e má distribuição do ligante [13].

O poro pode ser o ponto de início da fratura. Para evitá-lo existem processos de compactação isostática a quente e de recompactação isostática a quente o que diminui a porosidade residual da peça. Esses processos são utilizados para metais duros com baixo teor de ligante, uma vez que, para teores elevados, o nível de porosidade é quase o mesmo obtido pelo processo de sinterização com fase líquida [13].

### 2.1.1.2.3 Teor de carbono

Mudanças ocorrem na microestrutura dos metais duros WC-Co quando o teor de carbono varia da composição estequiométrica. Essas mudanças influenciam também nas propriedades e nas características dos materiais [15].

O controle do teor de carbono no metal duro é de fundamental importância, pois uma pequena variação pode influenciar na ocorrência de grafita livre. Quando o excesso de carbono atinge o limite de solubilidade começa a aparecer a grafita livre, que ativa o crescimento de grão WC e, conseqüentemente, uma diminuição na dureza e na resistência à ruptura transversal. A grafita precipita em agregados, formando pontos fracos no material, causando um decréscimo na dureza e na resistência à ruptura transversal. Com a deficiência de carbono será formada a fase frágil eta- $\eta$ , causando queda abrupta na resistência à ruptura transversal e um leve aumento na dureza. A Figura 4 mostra a dependência da dureza e da resistência à ruptura por flexão com relação ao teor de carbono, para um metal duro com composição WC-10 %Co [15].

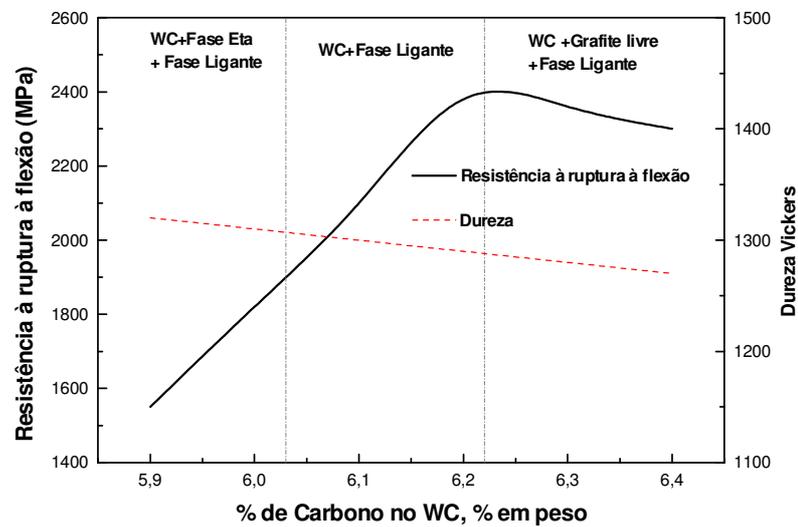


Figura 4 - Propriedades do WC 10% Co com o teor de carbono [16].

### 2.1.1.2.4 Granulometria

A granulometria dos carbetos é uma característica tão fundamental quanto a porcentagem da fase ligante. Porém, a definição das propriedades do

metal duro está baseada na relação entre o teor de ligante e a granulometria que, por sua vez, definirá o livre caminho médio da microestrutura. A Figura 5 apresenta o livre caminho médio no metal duro que é a média das distâncias entre as partículas de carbeto de tungstênio, sendo que, estes espaços são preenchidos pela fase ligante. Quanto menor for o valor do livre caminho médio, maior será a dureza e a resistência a ruptura por flexão e vice versa [13].

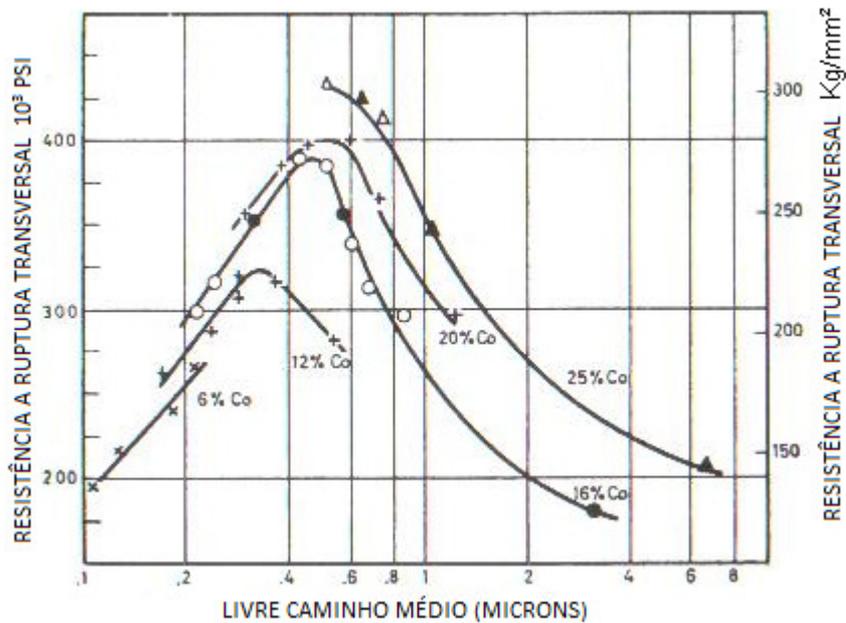


Figura 5 - Relação entre a resistência a ruptura transversal em função do livre caminho médio [14]

Com a redução na granulometria do pó, o material desenvolve maior área de contornos de grãos, tornando-se mais duro e resistente. O contorno de grão atua como barreira ao movimento das discordâncias, ocasionando menor deformação ao material [6].

Devido à forte influência do tamanho de grão na sinterização e densificação, é necessário o uso de aditivos inibidores de crescimento de grão, como VC,  $Cr_3C_2$ , os quais proporcionam uma microestrutura mais homogênea e resistente ao metal duro. Os carbeto aditivos são solúveis na fase ligante (Co) e podem segregar as interfaces de WC/Co, formando cristais ou fases novas que reduzem a energia de interface, diminuindo assim a força motriz de crescimento de grão [8].

Carbetos com granulometrias muito finas podem produzir metais duros com valores de dureza e resistência ao desgaste tão elevados que não se conseguiriam com carbeto grossos (3 a 7  $\mu m$ ), mesmo usando-se quantidade

mínima de ligante [17]. A Figura 6 ilustra a influência do tamanho médio da partícula do carbeto de tungstênio na resistência a ruptura por flexão para alguns compostos de metal duro.

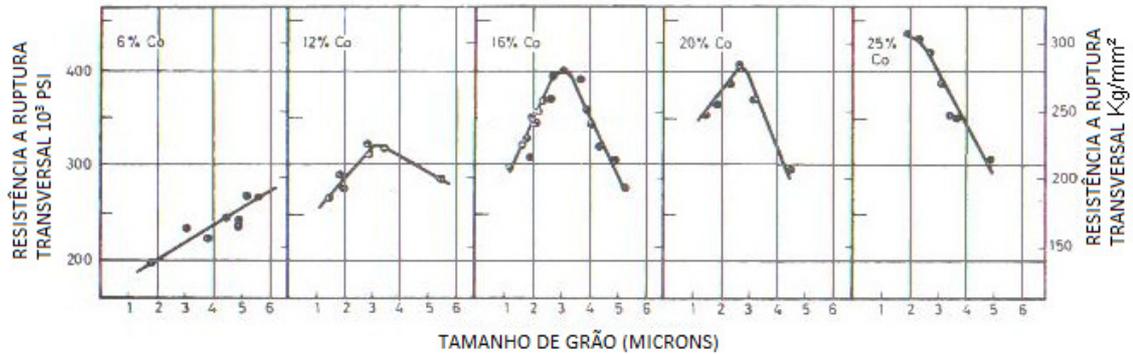


Figura 6 - Resistência a ruptura transversal em função da granulometria [13].

O interesse no metal duro com tamanho de grão nano métrico deriva de um entendimento que há um aumento generalizado da dureza com uma diminuição no tamanho do grão do carbeto de tungstênio [18].

Uma variedade de termos é usada para descrever os pós sinterizados de metal duro com diferentes tamanhos de grão. Na Tabela 3 tem-se a classificação de tamanho de grãos de WC desenvolvida pela *German Fachverband für Pulvermetallurgie* [19].

Tabela 3 - Classificação de tamanho de grãos de WC [19].

Tamanho de grão WC ( $\mu\text{m}$ )	Designação
< 0,20	Nano
0,21 - 0,50	Ultrafino
0,51 - 0,80	Submicron
0,81 - 1,30	Fino
1,31 - 2,50	Médio
2,51 - 6,0	Grosso
> 6,10	Extra Grosso

Na Figura 7 é demonstrada a superioridade da dureza do metal duro ultrafino (0,21–0,5  $\mu\text{m}$ ) comparada com a dureza do sub-mícron (0,51–0,8  $\mu\text{m}$ ) e fino (0,81–1,3  $\mu\text{m}$ ) com diferentes percentagens de Co [8].

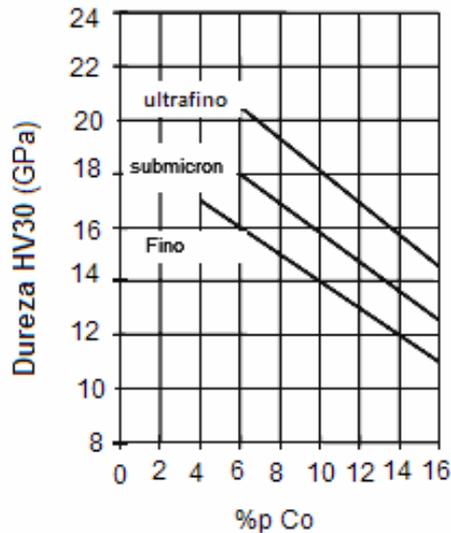


Figura 7 - Dureza do metal duro com diferentes porcentagens de Co [8].

A Figura 8 apresenta, por meio de um diagrama, que reduzido tamanho de partícula pode ser desejável em casos que requerem alta dureza combinada com excelente tenacidade à fratura. À medida que ocorre a redução do tamanho de grão tem-se uma melhor combinação de dureza, pois há um considerável aumento na tenacidade para um pequeno decréscimo da dureza, isto devido à alta dispersão de cobalto.

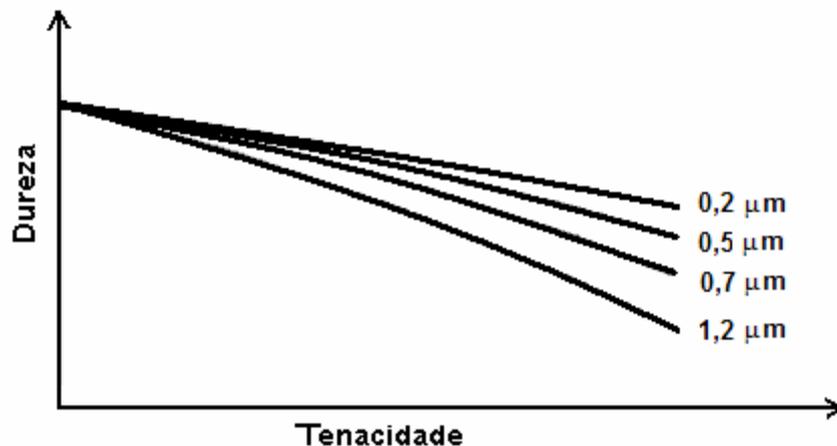


Figura 8 - Dureza e tenacidade com diferentes granulometrias de metal duro [20].

### 2.1.2 Carbeto de Tungstênio WC

O Carbeto de Tungstênio foi descoberto em 1893 por Henry Moissan, que na tentativa de produzir diamantes sintéticos misturou óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ )

com carbono. Esta mistura foi levada a um forno de arco de grafite no qual conseguiu-se a redução e a carbonetação do tungstênio. O carbetos de tungstênio obtido era muito duro e frágil e acreditava-se que sua dureza se aproximava a do diamante, o que valeu a Moissan o Premio Nóbel de Química 1906 [21].

Posteriormente, pesquisas focaram na melhoria da sua tenacidade e importantes contribuições para o desenvolvimento do metal duro foram feitas em 1920, por Karl Schroter [22].

Os sistemas de deslizamentos do carbetos de tungstênio envolvem planos prismáticos e piramidais. Eles possuem uma sequência ordenada de empilhamento atômico e propriedades anisotrópicas. As forças de ligação interatômicas entre o carbono e o tungstênio podem ser a razão desse comportamento, além da dependência de direção das ligações covalentes que impedem o cisalhamento ao longo das direções de plano basal, desviando para os prismáticos e piramidais, nos quais o número de ligações a serem rompidas é menor [13].

A dureza do carbetos de tungstênio pode variar desde 1000 até 2500 HV. Dependendo da orientação considerada no cristal, a resistência à compressão do WC também cai com o aumento da temperatura, sendo de 2600 MPa a temperatura ambiente e de 400 MPa a 900 °C, o módulo de elasticidade de 700 GPa à temperatura ambiente e a elevada condutibilidade térmica de 120 J/m.s.K. Essas propriedades são importantes na aplicação em ferramentas de usinagem, permitindo altas tensões de flexão e possibilitando uma transferência de calor gerada na interface ferramenta/peça, diminuindo assim o efeito da fadiga térmica [1].

O aspecto negativo nas propriedades do carbetos de tungstênio é o seu baixo calor de formação que faz seus compostos serem facilmente dissolvidos em metais fundidos [23]. Outra desvantagem é a brusca queda de dureza com o incremento de temperatura [13]. A Figura 9 apresenta a variação da microdureza de alguns carbetos em função do aumento da temperatura.

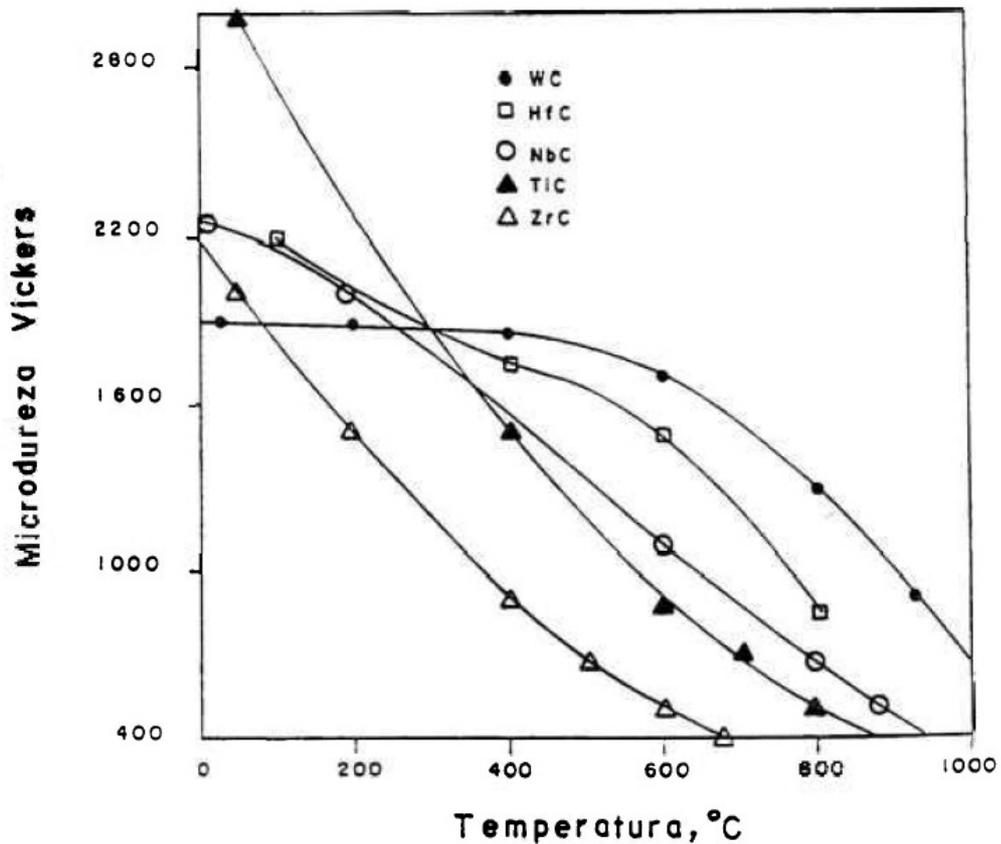


Figura 9 - Variação da micro dureza de carbetos em função da temperatura [24].

### 2.1.3 Tipo de ligante – Cobalto (Co)

O cobalto é o elemento mais usado como fase ligante na fabricação de metal duro. Em mais de 95% das aplicações é utilizado apenas cobalto como fase ligante e, no restante, níquel e em menor quantidade o ferro. O pó de cobalto é obtido por redução, sob hidrogênio, a temperaturas de 600 a 700 °C, do chamado óxido preto, produto comercial, que contém, aproximadamente, 70% de cobalto [13].

O cobalto é especial para o metal duro, principalmente pela sua molhabilidade e capacidade de dissolução do WC, podendo apresentar-se sob duas formas alotrópicas. Uma delas é a fase estável, até 417 °C, chamada fase  $\epsilon$  possuindo estrutura hexagonal compacta. A outra, de estrutura cúbica de face centrada, é estável a temperaturas mais altas, até a temperatura de fusão (1495 °C), sendo chamada de fase  $\alpha$  [19].

As propriedades do cobalto dependem do seu processo de obtenção, sendo que a resistência a ruptura varia de 237,4 MPa para o cobalto fundido a 689,9 MPa para o cobalto obtido por forjamento [13].

O alto ponto de fusão e retenção da resistência mecânica a altas temperaturas é uma das razões para o cobalto ser utilizado em metais duros, ferramentas de corte, superligas, revestimentos de superfícies, aço rápido e como aglomerante para partículas de carbonetos. Sua adição causa a queda da dureza a quente. A dureza do cobalto varia entre 100 e 300 Vickers, dependendo do tipo de processo por meio do qual o cobalto foi obtido e ou tratamentos adicionais aplicados. Por exemplo, a dureza do cobalto produzido a partir da metalurgia de pó é de 125 HV, de 130 HV quando fundido, 100 HV se recozido e quando é eletrolítico está na faixa de 300 e 320 HV [25].

A resistência à corrosão do cobalto é da mesma ordem de grandeza do níquel, porém, o cobalto não é um metal resistente à oxidação, tendo uma taxa de oxidação 25 vezes mais alta que o níquel, sendo comparada com a do titânio, a do ferro e a do berílio [26].

#### 2.1.3.1 Solubilidade de WC no Co

O teor de W dissolvido no cobalto pode variar desde 7 até 20% em peso se o teor de C no ligante situar entre 0 e 0,2%; e se o teor de C no ligante estiver entre 0,3 e 1,38 % o percentual de W dissolvido varia entre 2 e 3% [26].

O sistema WC-Co possui grande solubilidade de WC no Co, enquanto que a solubilidade inversa é insignificante e excelente molhabilidade do WC pelo Co sólido e líquido. Esse tipo de material apresenta grande sinterização em fase sólida. Durante o aquecimento, o Co molha e se espalha por sobre as partículas de WC, formando aglomerados de WC-Co. Ao mesmo tempo, W e C dissolvem-se no Co, possibilitando o crescimento dos grãos de WC. Mesmo pequenas porções de Co podem provocar considerável contração. A chamada sinterização ativada, na qual a adição de pequenas quantidades de um elemento dopante pode provocar grande sinterização em um sistema que de outra forma é dificilmente sinterizado, aproveita-se de características como a exibida pelo sistema WC-Co, ou seja, solubilidade unipolar e boa molhabilidade do elemento principal pelo dopante [27].

A solubilidade, além de ser influenciada pelo teor de C no ligante, varia com a temperatura e por isso torna-se possível alterar a composição química do ligante, por intermédio da velocidade de resfriamento. Os valores de solubilidade a diferentes temperaturas mudam muito de um autor a outro, mudanças que podem ser atribuídas a condições de não equilíbrio. Rüdiger e colaboradores verificaram que à temperatura ambiente a solubilidade de WC no Co é aproximadamente 1% e a 1250 °C pode chegar a 10% em peso [26].

O diagrama de Ellingham, Figura 10, mostra a estabilidade química do cobalto e do níquel, sendo que,  $\Delta G$  é a variação de energia livre total experimentada pelo sistema. O cobalto forma compostos com facilidade, sendo estável ao ar e a temperatura ambiente, mas é pirofórico quando em partículas muito finas e em função de sua posição observa-se que é mais ativo que o níquel.

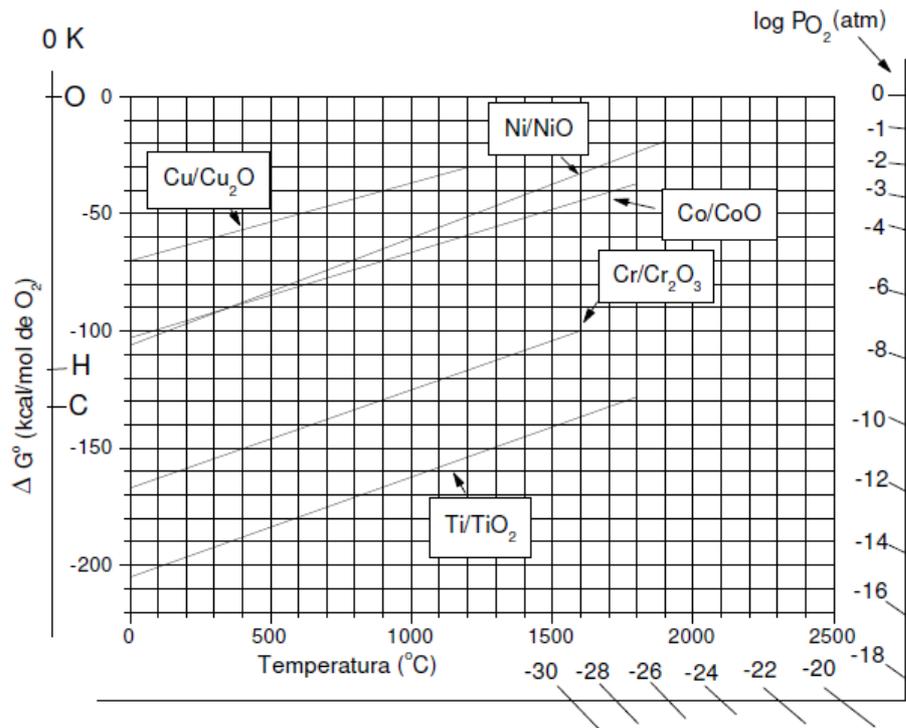


Figura 10 - Diagrama de Ellingham [28].

Quando a massa de partículas de um ou mais componentes é aquecida sob determinada atmosfera, diversos processos podem ocorrer, tais como dissolução e reação entre os constituintes e entre eles e a atmosfera e formação de novas fases. A sinterização é apenas um dos processos possíveis. Nesse momento, é necessário salientar que se considera aqui a sinterização como o processo responsável pela densificação (eliminação da porosidade) de uma massa de

partículas em contato físico. Para cada um desses processos ocorrer, é necessário que a energia livre total do sistema seja diminuída. O decréscimo da energia é considerado como a força motriz do processo. A força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, por meio da eliminação da porosidade [27].

#### **2.1.4 Nióbio - Nb**

O Nióbio é um metal que possui elevado ponto de fusão 2468 °C, sendo classificado como metal refratário. Pertence ao mesmo grupo do vanádio e do tântalo, apresentando a menor densidade 8,55 g/cm<sup>3</sup> entre os metais refratários de uso industrial, o que favorece o seu uso onde o peso é crítico. Seu número atômico é 41, tem cor cinza e quando polido brilha lembrando a platina. Sua estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (ccc) permite um fácil deslizamento das camadas, permitindo assim que o metal puro seja mole e dúctil [29].

O carbeto de nióbio (NbC) tem se destacado na indústria mecânica, na área química e de microeletrônica, por apresentar propriedades como elevada dureza, alto ponto de fusão (3610 °C), elevada condutividade térmica, grande estabilidade química e até resistência à radiação. Geralmente é produzido com o aquecimento do metal puro, ou de seu óxido, com carbono. Essa reação ocorre no estado sólido e requer altas temperaturas (1600- 1800 °C) [30].

A adição de partículas duras dispersas, especialmente NbC, aumenta potencialmente a dureza e a resistência ao uso, enquanto que subsequentes tratamentos superficiais, incluindo nitretação ou cementação, melhora a resistência à corrosão do compósito. Além disso, gradientes de porosidade podem ser obtidos para ajustar a densidade para necessidades específicas [31].

O Nióbio em pequenas porcentagens restringe o tamanho de grão, aumentando a tenacidade e a resistência do metal duro e de resistência do gume e a resistência interna do metal duro cai menos do que quando é utilizado TiC [32].

O elemento nióbio é encontrado na niobita (ou columbita), niobita-tantalita, paroclora e euxenita. O metal começa a oxidar no ar a 200 °C e, quando processado, mesmo a temperaturas moderadas, deve ser mantido em atmosfera inerte. O nióbio é dúctil e maleável quando puro [33].

Charles Hatchet, em 1801, na Inglaterra, foi quem descobriu um novo elemento que estava exposto no Museu Britânico na forma de minério juntamente com o Fe. Como o mineral veio dos EUA ele nomeou o elemento de colúmbio, em homenagem à América. Em 1844, Heinrich Rose separou um elemento de uma amostra de tântalo, que para ele era novo e o batizou de nióbio em referência a Níobe, filha do mítico Rei Tântalo [29].

### **2.1.5 Molibdênio - Mo**

O molibdênio é um metal, de número atômico 42, com ponto de fusão de 2610 °C, apresentando grande aplicabilidade, principalmente quando utilizado como elemento de liga nos aços, aos quais proporcionam aos materiais grande resistência à corrosão e à fluência em altas temperaturas [34].

Por outro lado, o molibdênio e suas ligas são amplamente utilizados como elementos metálicos refratários, podendo-se verificar aplicações diretas no setor metal-mecânico, como em componentes de resistências de fornos, como também no setor aeroespacial, caso típico de componentes de turbinas a gás [35].

O molibdênio aumenta a dureza e a resistência mecânica a altas temperaturas de trabalho e por ser um formador de carbetos, aumenta a resistência ao desgaste abrasivo [36].

O molibdênio é um dos constituintes principais do metal duro com TiC e Ni para a usinagem fina e de peças sujeitas a abrasão ou desgaste extremo [1].

O molibdênio foi descoberto em 1778, pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele, quando estudava a Molibdenita, em Uppsala na Suécia, mas somente foi isolado em 1782 pelo, também sueco, Sr. Peter Jacob. Sua denominação é oriunda da palavra grega *molybdos*, que significa *plomo* (chumbo), devido a semelhança entre a molibdenita e o chumbo [37].

### **2.1.6 Cromo - Cr**

O cromo é um elemento de número atômico 24, com ponto de fusão 1920 °C, o qual apresenta a ótima propriedade de melhorar a resistência à oxidação e o endurecimento secundário, devido a precipitação de carbetos durante o revenido, proporcionar carbono quando seus carbetos são dissolvidos na austenita e diminuir

as variações dimensionais durante os tratamentos térmicos. Os carbeto podem trocar Cr por Fe para formar carbeto com W e Mo. O papel mais importante realizado pelo cromo nestas ligas é de retardar o amolecimento na faixa de revenimento de 530 – 600 °C. Historicamente, o cromo foi adicionado para melhorar a tenacidade, prevenir a oxidação durante a austenitização a alta temperatura e para promover um endurecimento secundário. A quantidade excessiva de Cr, entretanto, diminui o coeficiente de tenacidade à fratura, pelo fato de que muito Cr pode causar a formação de uma quantidade elevada de carbeto do tipo  $M_7C_3$ , principalmente no contorno dos grãos. A quantidade apropriada de Cr apresenta-se entre 5 e 7 % [38].

A adição de cromo melhora a resistência à oxidação-corrosão em alta temperatura, mediante a formação de uma camada passiva do óxido  $Cr_2O_3$ , que sendo estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão, num mecanismo idêntico ao encontrado nos aços inoxidáveis. O metal e a camada de óxido possuem diferentes coeficientes de expansão térmica e assim haveria a possibilidade de fratura frágil da camada de óxido devido às tensões térmicas, levando à separação da camada, se as temperaturas se alterarem em relação à temperatura de formação do óxido. Essa separação da camada de óxido exporia o metal à oxidação (corrosão) mais intensa, eliminando o efeito da passividade. Entretanto, o cromo não possui efeito endurecedor efetivo além do endurecimento por solução sólida e de propiciar a formação de carbeto [39].

O cromo foi descoberto em 1797, pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin, o nome cromo é originário do grego chroma, que quer dizer cor, principalmente devido as várias cores de seus compostos [40].

### **2.1.7 Titânio - Ti**

O titânio é um metal de transição, de número atômico 22 e símbolo Ti, bastante abundante na crosta terrestre, ocupa a nona posição em abundância (0,57%), não encontrado puro, é leve, duro e muito resistente se comparado ao aço, antialérgico pode ser utilizado no interior do corpo humano em implantes cirúrgicos ósseos, possui coloração branca prateada metálica [41].

O titânio pode ser produzido comercialmente, reduzindo o tetracloreto de titânio com magnésio. Ele tem baixa densidade, alta resistência à tração e à compressão e excelente resistência à corrosão [33].

Na indústria o titânio é utilizado numa gama relativamente grande de ligas com diferentes composições e propriedades. Essas ligas tem como base a alta relação resistência/peso, boa resistência à corrosão, combinada com baixo coeficiente de expansão térmica. O titânio puro pode apresentar resistência a tração que varia de 240 MPa, para alta pureza obtida no processo de redução com iodo, a 690 MPa, no metal produzido a partir do pó esponjoso. A resistência máxima a tração das ligas de titânio alcançam 1582 MPa e dividindo este valor pela densidade resulta na maior resistência específica entre os metais de engenharia. Portanto, as ligas de titânio possuem elevada relação entre resistência mecânica e peso, podendo ser tão resistente quanto o aço, mas 43% mais leve e 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Além disso, o titânio é muito resistente aos diversos mecanismos de fadiga, tais com fadiga térmica, fadiga associada à corrosão e fluência [42].

Por outro lado, o titânio tem alto ponto de fusão 1672 °C e mantém sua resistência mecânica para altas temperaturas de serviço. No entanto, esse material apresenta um alto custo. Além disso, o titânio tem grande afinidade pelo oxigênio e pelo nitrogênio. O hidrogênio apresenta elevada difusividade e mobilidade no titânio e isso afeta fortemente a cinética de transformação de fase e a formação da microestrutura. Uma pequena quantidade desses elementos nos interstícios do titânio pode alterar dramaticamente as propriedades mecânicas e produzir fragilidade do material [43].

O titânio é considerado fisiologicamente inerte e suas ligas são principalmente usadas na fabricação de aviões e mísseis, nos quais a leveza e a resistência são requeridas, assim como tolerância a temperaturas extremas torna-se necessária. O óxido de titânio é um importante pigmento para tintas, tendo um extremo poder de recobrimento e durabilidade, além disso possui excelentes propriedades refratárias e como isolante elétrico [31].

A descoberta do titânio aconteceu na Inglaterra, por Willian Gregor, em 1791, quando ele percebeu a presença desse elemento na *iliménita*. Em 1795, o químico alemão Klaproth, analisando o rutilo, nomeou o novo elemento com a mesma palavra latina para terra, a qual também se refere a um dos deuses da

mitologia grega. Em função das dificuldades tecnológicas da época, a extração do titânio era muito difícil. Em 1910, Matthew Hunter desenvolveu um processo para obter o metal com 99,9% de pureza, aquecendo o tetracloreto de titânio com sódio entre 700 e 800 °C [44].

### 2.1.8 Solubilidade dos elementos de liga no Cobalto

Analisando os diagramas de fase abaixo pode-se constatar que o percentual dos elementos de liga utilizados no experimento foi abaixo do limite de solubilidade máximo da liga no elemento cobalto.

O diagrama de fase Nb Co, representado na Figura 11, indica o limite máximo de solubilidade do nióbio no cobalto equivalente a 5,5% que é muito acima do proposto neste experimento.

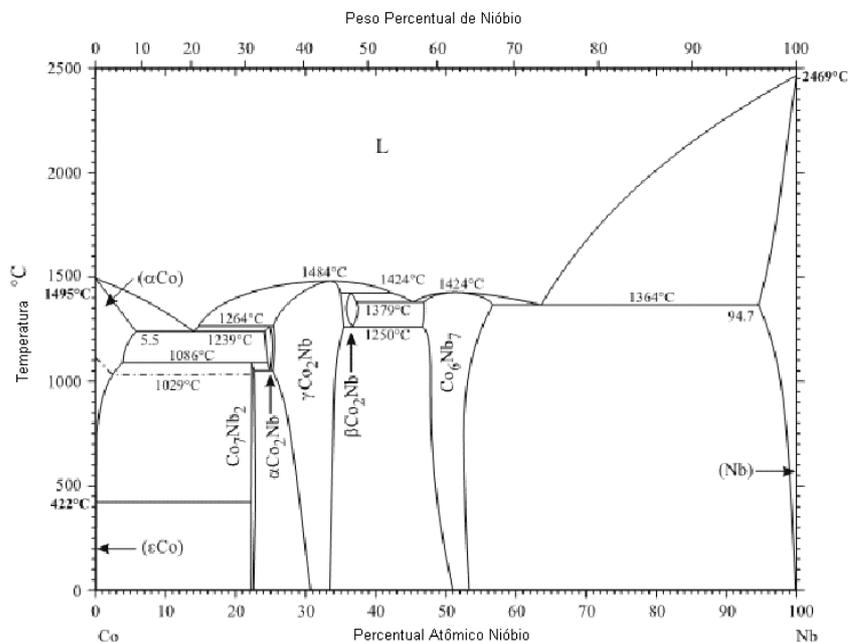


Figura 11 - Diagrama de fase Nb Co [45].

Abaixo é mostrado, na Figura 12, o diagrama de fase Co Mo, no qual é possível verificar o limite máximo de solubilidade do molibdênio no cobalto correspondente ao valor de 3,5% que também é muito acima do proposto neste experimento.

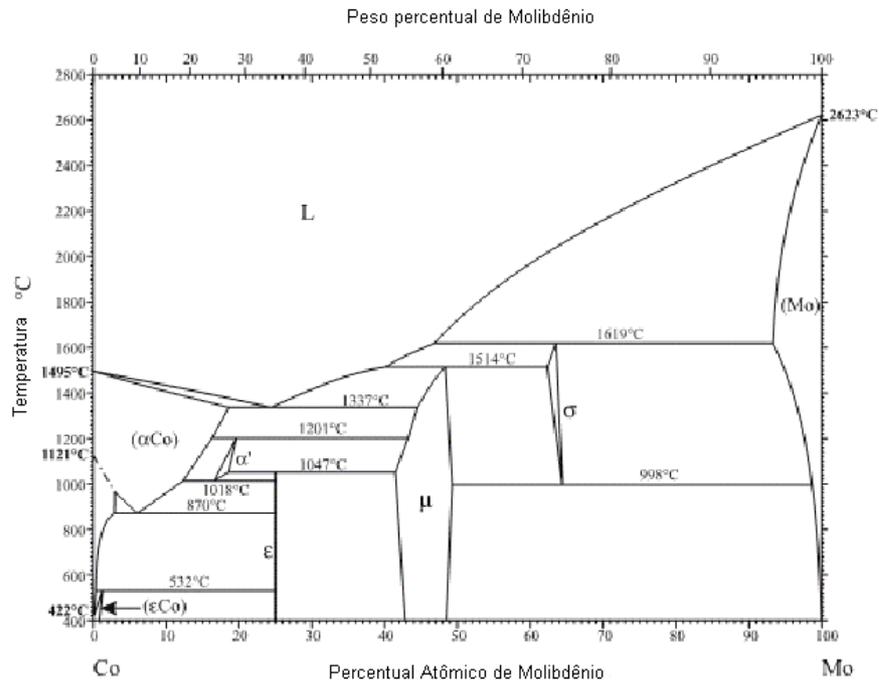


Figura 12 - Diagrama de fase Co Mo [46].

A seguir no diagrama de fase Co Cr, que será visto na Figura 13, é possível verificar o limite máximo de solubilidade do molibdênio no cromo correspondente ao valor aproximado de 5,5% que também é muito acima do proposto neste experimento.

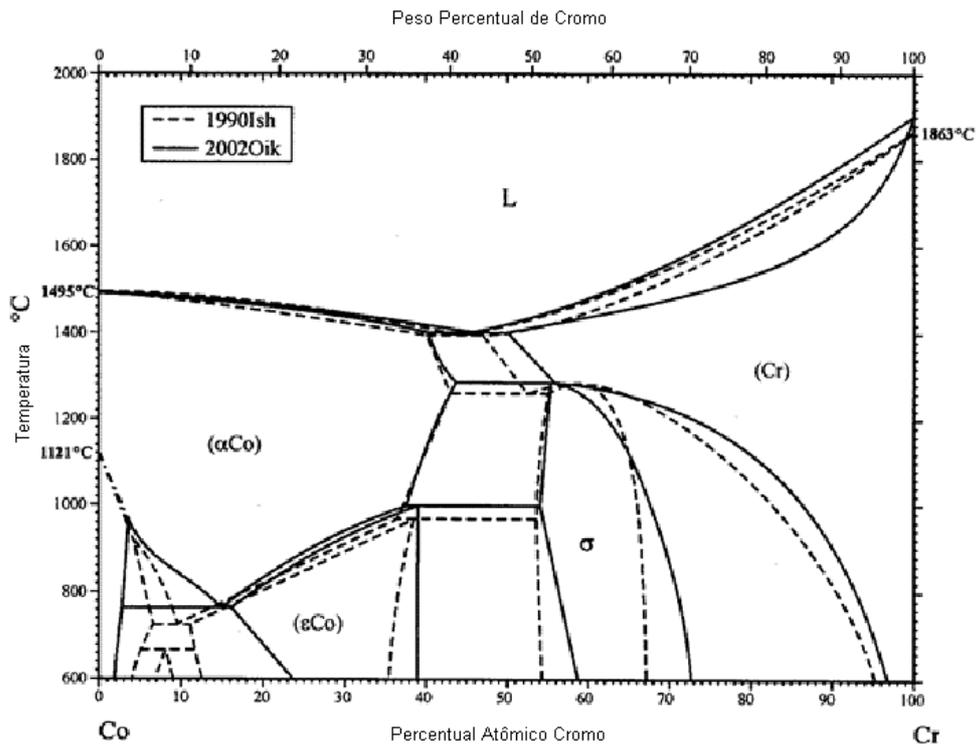


Figura 13 - Diagrama de fase Co Cr [47].

Analisando o diagrama de fase Co Ti, Figura 14, é possível verificar que o limite máximo de solubilidade do titânio no cobalto correspondente ao valor de 17% que é muito superior ao proposto neste experimento.

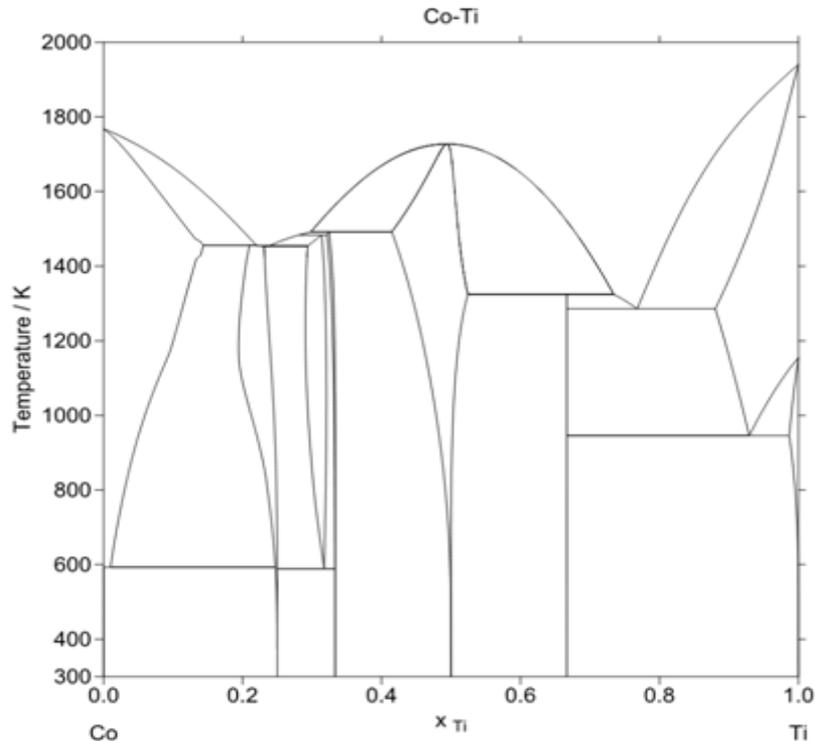


Figura 14 - Diagrama de fase Co Ti [48].

## 2.2 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um processo empregado para transformar pós metálicos e não metálicos em peças ou componentes acabados. Alguns fatores econômicos contribuem para que a metalurgia do pó seja utilizada em grande escala, tais como o número reduzido de operações na produção da peça acabada, em relação a outros processos, e o aproveitamento quase que total da matéria prima [9].

A metalurgia do pó convencional, conforme mostrado na Figura 11, é processada pela sequência de etapas que consistem na obtenção da matéria prima, mistura e moagem, compactação, sinterização e acabamento.

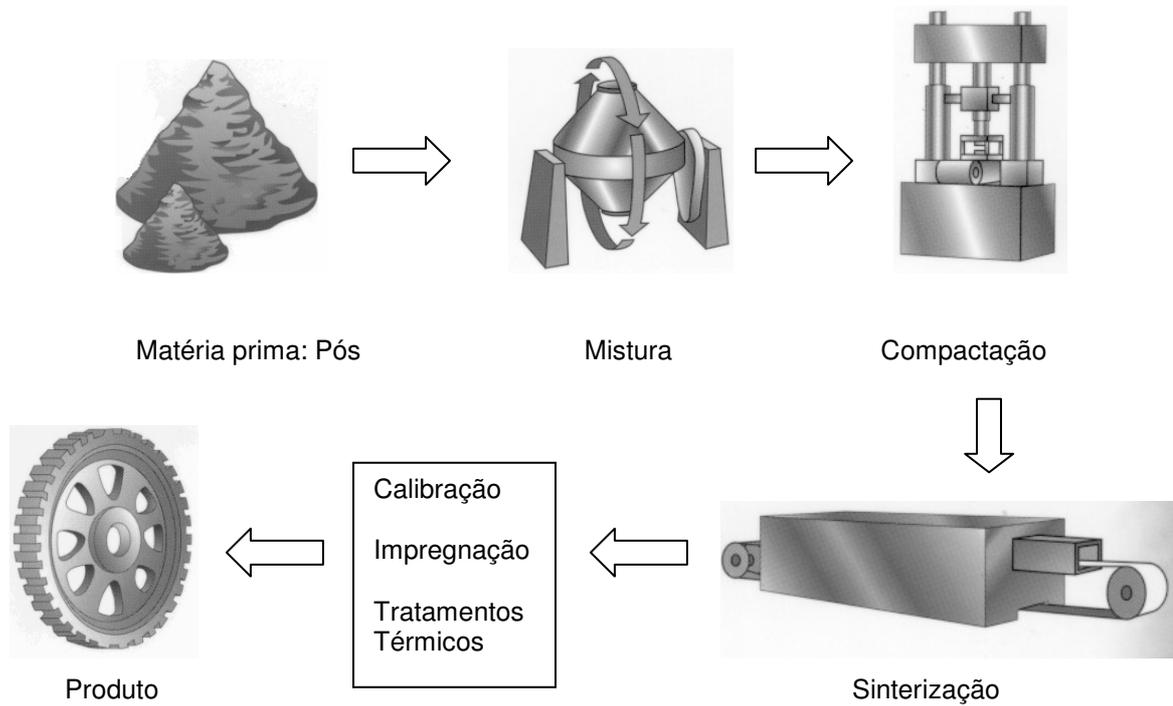


Figura 15 - Processo convencional de Metalurgia do pó [49].

A Figura 16 ilustra o processo convencional de metalurgia do pó, comparando com a compactação e a sinterização das partículas.

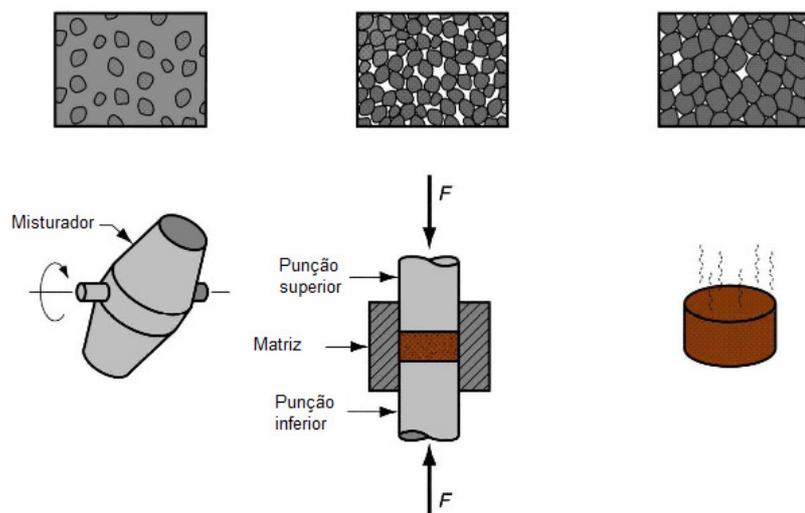


Figura 16 - Metalurgia do pó comparado com a compactação das partículas [50].

A produção de pós é baseada em métodos mecânicos (atomização de metal fundido, quebra e moagem), métodos químicos (reações de redução) e métodos eletrolíticos (deposição eletrolítica). O método de obtenção depende

principalmente da composição química do pó que se deseja obter. Existem outras características que definem o tipo de obtenção a ser utilizada, como a forma do pó, a área superficial, a escoabilidade, a densidade aparente e a compressibilidade. Sendo estas três últimas características fundamentais, pois estão diretamente relacionadas com o controle do produto final no processamento de materiais pela metalurgia do pó [51].

Alguns pós possuem baixa escoabilidade e, assim sendo, precisam ser misturados a algum tipo de lubrificante para permitir o preenchimento uniforme da matriz de compactação. Outros pós, por terem uma ampla faixa de distribuição granulométrica, são mais desejáveis, pois no momento da compactação as partículas mais finas ocupam os espaços entre as partículas maiores. Os pós mais grosseiros são mais fáceis de serem compactados, mas a sinterabilidade e a densificação uniforme são mais difíceis de serem alcançadas. A escolha do tipo de pó a ser usado para moldagem e sinterização depende do fator de forma da partícula e da rugosidade da mesma. A Figura 17 apresenta as principais geometrias de pós utilizados na metalurgia do pó. Os autores ainda afirmam que algumas das características do pó podem ser controladas, tais como distribuição granulométrica, superfície livre específica, composição química, densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade [42].

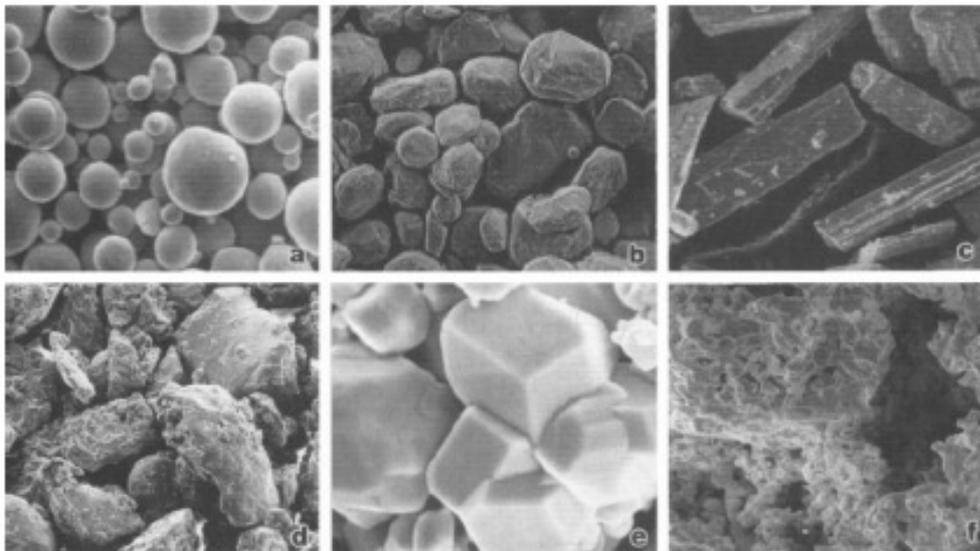


Figura 17 - Morfologias dos pós comercializados: (a) esférico, (b) arredondado, (c) angular, (d) irregular, (e) poligonal, (f) esponjoso [42].

A metalurgia do pó tem como atrativos a possibilidade de se obter, de maneira econômica, peças de geometria complexa com tolerâncias dimensionais estreitas e propriedades finais excelentes [19]. Entre as vantagens estão a alta produtividade e a versatilidade de trabalhar os diversos materiais, incluindo a possibilidade da elaboração de aços ligados de alta resistência por meio do uso de elementos de liga como nióbio e molibdênio [26]. Isso é possível pelo elevado controle da microestrutura durante a etapa de fabricação [52].

### **2.2.1 Mistura e moagem**

A etapa da mistura e moagem é de grande importância no processo de fabricação do metal duro porque a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e a distribuição do tamanho de partícula do WC e do Co dependem diretamente do tipo de moagem e dos parâmetros da mistura. Essa etapa pode ser realizada em moinho de bola (baixa energia) ou em moinhos de tipo atritor, planetário e de alta energia [15].

O moinho de baixa energia é mais eficaz para promover a homogeneização da mistura e a moagem de alta energia, além de homogeneizar, atua no refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais [16].

A moagem de alta energia começa com a mistura, em proporções adequadas dos pós de partida, em seguida esta mistura é colocada no recipiente de moagem, são adicionadas as esferas de moagem, numa correta relação de proporção em massa de esferas e da amostra (pó). Em seguida o recipiente de moagem é fechado, acoplado no moinho e dá-se início ao processo de moagem, no qual alguns parâmetros são previamente definidos, como tempo de moagem, velocidade, energia, temperatura, relação em massa de bolas para massa de pó, uso de substâncias como agentes para controle de processo [16].

#### **2.2.1.1 Atmosfera de moagem**

O maior efeito da atmosfera de moagem diz respeito à contaminação do material. Para muitos compósitos há a necessidade deste controle, pois a presença do oxigênio pode ocasionar reações químicas não previstas, como a oxidação de

algum dos componentes da amostra [9]. Portanto, é desejável que os pós sejam moídos em recipientes nos quais tenha sido realizado um vácuo prévio ou preenchidos com gases inertes como o argônio ou hélio [16].

Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação química que se queira obter. Por exemplo, a moagem de compósitos na presença de nitrogênio pode gerar nitretos [9].

### **2.2.2. Compactação**

Na compactação, o pó ou a mistura de pós é colocado, em uma quantidade predeterminada, na cavidade de uma matriz que possui a geometria final desejada. Um dos principais requisitos da mistura é a boa escoabilidade que deve ser suficientemente elevada para garantir o preenchimento uniforme da matriz que é colocada em uma prensa de compressão, podendo ser mecânica ou hidráulica, e a compactação ocorre pelo deslocamento oposto dos punções [15].

A compactação é a etapa do processo que define a geometria e as dimensões da pré-forma, exercendo influência sobre a densidade final dada as limitações práticas e econômicas da temperatura e do tempo de sinterização [53].

Os principais objetivos da compactação são consolidar o pó no formato predeterminado, estabelecer tanto quanto possível as dimensões finais pra diminuir efeitos de variação dimensional na sinterização, atingir o nível de porosidade desejada e dar resistência mecânica adequada ao manuseio do compactado do pó [54].

Na compactação a massa é densificada até certo valor denominado de densidade a verde, cujo valor obtido depende da pressão aplicada e da conformabilidade ou da compressibilidade dos pós. As pressões de compactação são relativamente baixas, variando de 50 a 200 MPa.

Erros na compactação dentro do processo de sinterização acarretam em falhas no material depois de sinterizado. Em virtude deste fato, quando o pó apresenta baixa escoabilidade, é acrescentado a ele um lubrificante. Este procedimento melhora esta propriedade e, quando aliada à vibração, otimiza o preenchimento da matriz, fazendo com que o compactado apresente maior densidade à verde [53].

A técnica de compactação uniaxial de duplo efeito, Figura 18, é uma das técnicas mais usadas para a moldagem de pós com geometria simples. Neste processo, o pó preenche a cavidade de uma matriz presa a uma base flutuante e então é compactado pelos punções superior e inferior.

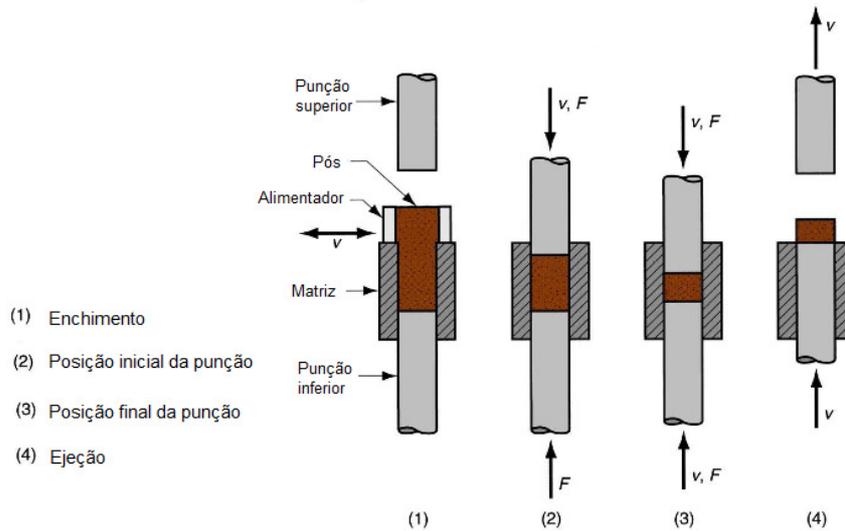


Figura 18 - Compactação uniaxial de duplo efeito [54].

Durante a compactação uniaxial a densidade e a tensão interna variam localmente, criando gradientes de densidade e regiões de concentração de tensões. Quando uma força externa é aplicada ao pó por meio dos punções superior e inferior, o atrito entre as partículas e a parede da matriz aumenta. Assim, se for considerado que a pressão axial é constante, é possível encontrar que a tensão gerada pelo atrito com a parede será dada pelo produto entre o coeficiente de atrito e a pressão radial [51].

Na compactação em matriz de duplo efeito a pressão axial é simétrica em relação à seção central do compactado. Este plano central é denominado “linha neutra” e representa o plano de menor densidade no compactado, Figura 19. Essa distribuição de densidade pode gerar defeitos no elemento sinterizado [42].

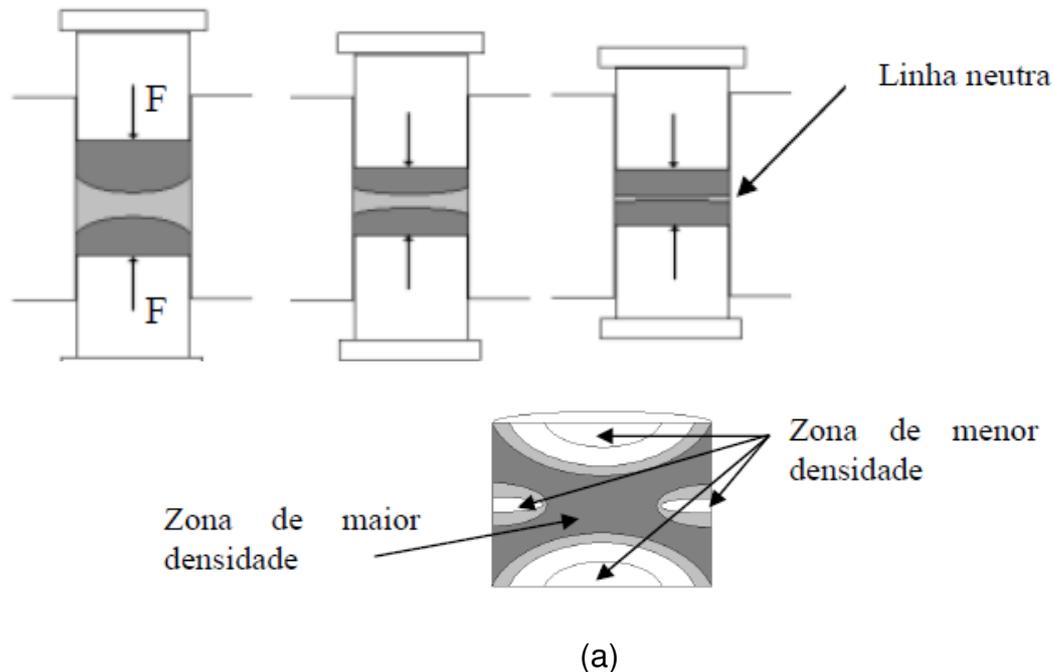


Figura 19 - Formação da linha neutra em compactação de duplo efeito [42].

Gradientes de densidade são introduzidos no compactado devido ao atrito com as paredes da matriz, o que resulta em retração anisotrópica durante a sinterização. Devido ao processo, os compactados podem apresentar poros achatados em relação à direção de compactação, porém alongados na direção perpendicular, conforme mostra a Figura 20 [55].

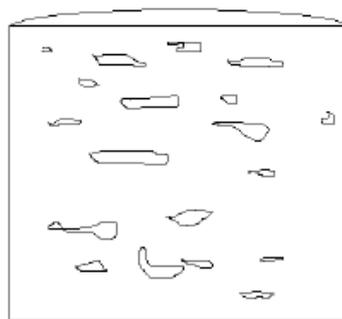


Figura 20 - Formação de poros alongados durante a compactação [42]

O mecanismo de controle do processo de compactação de pós pode ser dividido em três estágios diferentes: rearranjo de partículas soltas para o empacotamento (primeiro estágio), deformação elástico-plástica (segundo estágio) e encruamento para pós dúcteis ou fragmentação para pós frágeis (terceiro estágio) [42].

A presença de compostos não metálicos tais como óxidos superficiais não reduzidos diminuem a compressibilidade do pó em função da elevada dureza e do baixo peso específico. Adições de elementos de liga como carbono e enxofre tendem a agir no mesmo sentido, diminuindo a compressibilidade do pó. De um modo geral, a pureza química de um pó metálico é de fundamental importância para uma boa compressibilidade do material [19].

#### 2.2.2.1 Lubrificantes

O processo de compactação envolve o rearranjo e a deformação das partículas, produzindo, desta forma, ligações entre elas. Para aumentar a eficiência de compactação, o pó deve passar por um processo de condicionamento. Neste processo são utilizados lubrificantes e aglomerantes.

Os lubrificantes são utilizados na parede da matriz de compactação para minimizar o atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz, facilitando a ejeção do compactado e visando diminuir gradientes de densidade. Os aglomerantes são também utilizados para melhorar as propriedades de empacotamento e facilitar o manuseio da peça a "verde".

Os aglomerantes são compostos orgânicos, formados por longas cadeias de carbono, que volatilizam a temperaturas relativamente baixas. Os lubrificantes e aglomerantes mais utilizados são: estearato de zinco, de lítio e polietilenoglicol.

A pré-sinterização ou remoção dos aditivos, é um dos passos mais importantes para se conseguir uma melhor resistência à corrosão e, muitas vezes, é a etapa mais negligenciada no processo de sinterização. A remoção incompleta dos aditivos pode resultar em um elevado teor de carbono nas peças e, conseqüentemente, pode resultar em sensitização das peças sinterizadas [56].

O estearato de zinco é um dos lubrificantes mais utilizados, possuindo ponto de fusão de 126 °C e tem como vantagens o aumento a densidade aparente da mistura comparado com a cera, boa compressibilidade em comparação com a cera, bom desempenho em termos de lubrificação, incluindo a etapa de extração do compactado, boa escoabilidade da mistura e custo baixo [2].

Apresenta também algumas desvantagens podendo causar manchas na superfície da peça, deixa resíduos no interior do forno e restrições devido a presença do zinco [2].

### 2.2.2.2 Curva de compressibilidade

Definiu-se a pressão de compactação por meio da curva de compressibilidade, traçada com base na norma ASTM B331. Esta norma define que a compressibilidade é a capacidade de certa quantidade de pó densificar sob a ação de uma pressão de compactação. Para definir a curva aplicam-se várias pressões de compactação, dos quais resultaram diferentes densidades.

### 2.2.3 Sinterização

A sinterização é um processo de transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros. Esse material compactado, poroso, isolado do meio ambiente por uma atmosfera protetora e alta temperatura, tende ao sistema livre de poros, sofrendo alterações microestruturais e/ou dimensionais, resultando num produto final com as propriedades desejadas [42].

Em sistemas monofásicos o mecanismo de transporte de matéria é a difusão. No caso de misturas de pós de diferentes elementos, além da auto-difusão, ocorre uma inter-difusão devido ao gradiente químico formado quando da adição de outro componente. Neste caso o transporte de matéria pode se dar no estado sólido, ou na presença de uma fase líquida que poderá ser permanente, ou então estar presente durante certo intervalo de tempo, solidificando-se em seguida (fase líquida transiente). Se a fase líquida tiver boa molhabilidade, penetrará entre as partículas e/ou contornos de grãos devido às forças de tensão superficial, acelerando os processos de sinterização e homogeneização, possibilitando alcançar propriedades superiores ou redução de temperatura e tempo de sinterização [39]. De um modo geral, a força motora do processo de sinterização é a energia livre de superfície e a energia dos defeitos cristalinos [57].

O processo de sinterização constitui-se de três etapas representadas numa típica curva tempo/temperatura, que será mostrada na Figura 21. Na primeira etapa, “remoção de aglomerante”, ocorre a eliminação do lubrificante/aglomerante orgânico que é adicionado para facilitar a compactação e a redução do atrito entre

as partes. A segunda etapa, “aquecimento”, prolonga-se até a temperatura de sinterização. O “patamar de sinterização” é atingido na terceira e última etapa e permanece na temperatura de sinterização, no qual é promovida uma total densificação (fechamento de porosidade), porém o uso de tempos elevados nesta etapa pode induzir o crescimento de grão [58].

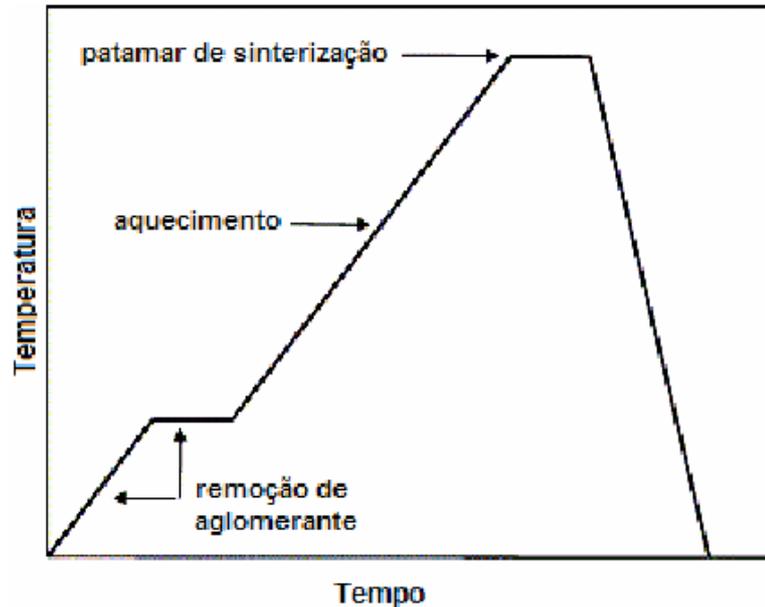


Figura 21 - Curva típica de sinterização [41].

Inibidores de crescimento de grão de WC, tais como VC, TiC, ZrC, TaC, dentre outros, podem ser utilizados em pequenas quantidades durante a sinterização ou para aumentarem a tenacidade à fratura, dureza e termo estabilidade [3].

Na temperatura de transformação eutética o cobalto semi-sólido se infiltra entre os grãos de WC. Isto envolve uma contração linear de 25 a 30%. Os metais duros sinterizam a temperaturas de aproximadamente 1500°C, nesta temperatura existem mudanças de tamanho, forma e distribuição dos grãos de WC, como também na distribuição da fase ligante. Durante o resfriamento, o WC dissolvido no líquido precipita e gera tensões residuais, devido aos diferentes valores de coeficiente de expansão térmica entre as fases presentes no material. Por intermédio da aplicação de pressão em alta temperatura, ocorre a eliminação parcial ou total de poros na microestrutura, resultando em produtos com boas propriedades mecânicas [16].

Será mostrado na Figura 22 um corte vertical do diagrama ternário W-C-Co e observa-se uma região bifásica em que coexistem WC e a fase ligante  $\beta$  (solução sólida de Co com W e C) indicada pela seta. Trata-se de uma região estreita em relação ao teor de C. Isto demonstra que uma pequena variação do teor de carbono altera a estrutura do metal duro, pois podem aparecer novas fases. O aumento do carbono resultará na aparição da grafita livre e uma diminuição causará o surgimento do carbeto complexo  $W_3Co_3C$  (fase  $\eta$ ) [15].

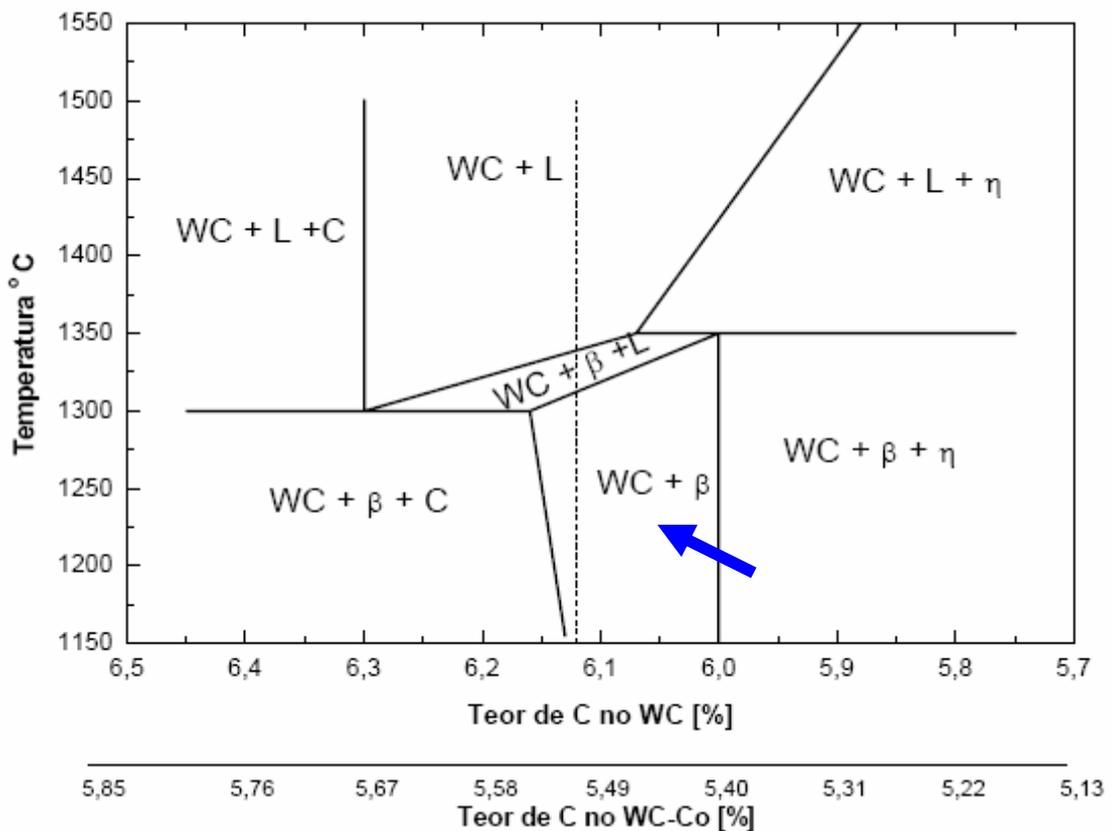


Figura 22 - Seção vertical do diagrama ternário W-C-Co. Adaptado [16].

Na sinterização, o cobalto desempenha o papel de ligante das partículas de WC, sendo o agente formador de fase líquida. A temperatura varia entre 1350 e 1550 °C, com isto o cobalto funde e promove o molhamento do WC. O sistema WC-Co é um dos melhores no que diz respeito ao metal duro devido a três razões principais: o pequeno ângulo diedral do sistema WC-Co que facilita o molhamento; o cobalto dissolve uma significativa quantidade de WC e este não dissolve Co. Essas duas características contribuem para uma boa sinterabilidade, além de aumentar a aderência entre as fases WC e Co, melhorando assim as propriedades mecânicas. A terceira característica é que esse sistema tem um ponto eutético ternário em 1275

°C, fazendo com que a liga desse sistema sinterize em temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão do Co e da temperatura de sinterização de outros sistemas [3].

#### 2.2.3.1 Estágios da sinterização

A temperatura necessária para induzir a massa de pó a iniciar o vínculo entre as partículas e aumentar a densificação depende do tipo de material e do tamanho das partículas. Muitos materiais apresentam uma temperatura de sinterização entre 50 % e 80 % da temperatura de fusão. A evolução do processo de sinterização está associada ao controle da temperatura, da distribuição de tamanho de partículas na massa de pó e, não obstante, do controle da atmosfera de sinterização [42].

O principal objetivo de qualquer tratamento teórico sobre sinterização é determinar os mecanismos de transporte de material e calcular quantitativamente a influência dos parâmetros importantes no processo. Estes parâmetros são o tempo, a temperatura, o tamanho de partícula, a área de superfície, a atmosfera de sinterização, a entropia ou densidade de defeitos [59].

##### *2.2.3.1.1 Sinterização por fase sólida*

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos esses casos, o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que essas citadas, devem ser consideradas porque envolvem o deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas e o não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria [27].

A literatura descreve que a sinterização pode ser dividida em três estágios principais para o modelo de esferas, conforme mostra a Figura 23.

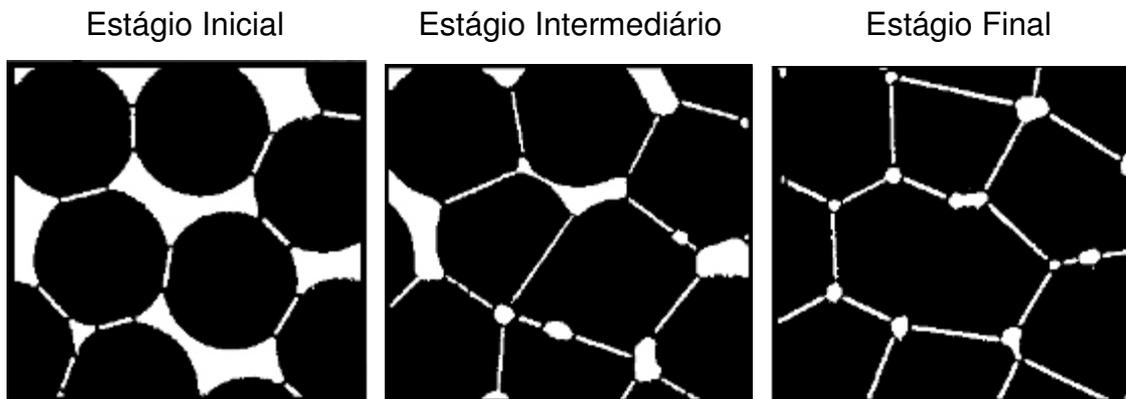


Figura 23 - Estágios de sinterização [42].

Estágio inicial: os contatos entre partículas iniciam a formação da continuidade de matéria e transformam em pontes sinterizadas, denominadas *necks* ou pescoços, que são como micro soldas no contato entre as partículas, porém mantendo a identidade das partículas do pó. O estágio ocorre durante o aquecimento e é caracterizado pelo crescimento rápido dos *necks*. Nesta situação, o volume do *neck* é pequeno, sendo formado por uma pequena massa proveniente das partículas do pó. De acordo com um modelo experimental, o pescoço cresce seguindo uma lei exponencial do tempo [60]. Esse estágio é caracterizado pela formação de contorno de grão na área de contato entre as partículas ou formação e crescimento de pescoço entre as partículas, a partir dos contatos estabelecidos durante os processos de compactação, conduzindo até os instantes onde estes começam a se interferir [61].

Estágio intermediário: com o crescimento da relação raio do *neck*/raio da partícula, excede certo valor após um forte crescimento do pescoço, as partículas começam a perder suas identidades. Esse estágio é caracterizado pela densificação e pelo crescimento de grãos do material. Além disso, uma gradativa redução nos raios de curvatura dos poros faz com que muitos acabem entrando em contato e formem uma rede de poros comunicantes ao longo do volume da peça. Assim, devido ao fato de ocorrer um aumento da continuidade da matéria e, conseqüentemente, uma redução do volume dos poros, essa etapa é caracterizada como a que produz a maior retração do volume do sinterizado. Persiste ainda a rede de poros formada na moldagem, embora diminuindo progressivamente, e ocorre o

crescimento do grão que resulta em uma nova microestrutura. Os poros usualmente estão nos contornos de grão e são interconectados entre si e com a superfície [51].

Estágio final: ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros, os poros são fechados, perdendo sua forma irregular, o que caracteriza uma densidade entre 90 a 95% da densidade teórica e a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados tornam-se crescentemente esferoidizados. No entanto, nos casos em que os gases existentes no interior dos poros não apresentam difusibilidade no sólido, eles ficam presos na porosidade a qual não poderá mais ser reduzida, dificultando o aumento da densidade. Quando os poros são essencialmente vazios (sinterização a vácuo), ou os gases aprisionados difundem facilmente na matriz sólida, uma lenta densificação pode ocorrer posteriormente, especialmente em microestruturas de grãos refinados [62].

O aumento da continuidade da matéria, desde o crescimento do neck até o coalescimento dos poros, acarreta o aparecimento de tensões ao longo do volume do material sinterizado. Muitas dessas tensões apresentam um comportamento mais evidente durante o primeiro estágio da sinterização, pois é afetado diretamente pelo processo de compactação e está associado à área de contato existente entre as partículas no início do processo [42].

#### *2.2.3.1.2 Sinterização por fase líquida*

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência desse líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos [63].

No processo de sinterização por fase líquida o pó inicial é composto de dois ou mais componentes, nos quais um deles tem baixo ponto de fusão em relação ao componente principal da mistura [54].

Durante o processo de sinterização por fase líquida a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas, eliminando desta maneira a interface sólido -

vapor. A evolução da microestrutura sobre a sinterização por fase líquida divide o processo em três estágios que são o rearranjo, a solução - precipitação e o estado sólido [9].

O primeiro estágio é o rearranjo das partículas e o compacto comporta-se como um sólido viscoso devido à ação capilar e a fração de densificação depende da quantidade de líquido, tamanho de partícula e solubilidade do sólido no líquido. Nesse estágio é verificada uma rápida densificação, quer pelo deslocamento das partículas sólidas umas sobre as outras, quer pela ruptura de pontes de material entre as partículas provocadas por altas tensões localizadas que conduzem a uma deformação plástica, e por consequência, um novo rearranjo. Depois do rearranjo ter sido completado os pontos de contato entre as partículas estão ainda sob a força capilar compressiva. O filme de líquido presente entre as partículas na região de contato é que está submetido a maior parte dessa tensão e, portanto, está sujeito a uma pressão substancialmente maior que a massa fundida circundante [64].

O segundo estágio da sinterização via fase líquida é o de solução-precipitação, que é caracterizado pela dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido, precipitando nas superfícies sólidas de partículas grandes [9]. A forma do grão pode ser alterada por difusão para resultar no máximo empacotamento e consequente eliminação dos poros. Devido ao diferencial de pressão, a solubilidade nos pontos de contato entre as partículas é maior que nos outros pontos da superfície das partículas sólidas e isto resulta numa transferência de material a partir dos pontos de contato, fazendo com que a distância centro-centro entre as partículas diminua e, por consequência, ocorra a densificação [64].

A coalescência, terceiro estágio do processo de sinterização, ocorre quando contatos sólido-sólido são formados sem haver uma fase líquida entre eles [63]. Nesse estágio ocorre a união das partículas sólidas, o crescimento do pescoço e contorno de grão onde a fase líquida já foi toda consumida [54]. Esse processo é o mais demorado e é acompanhado da mudança de forma das partículas, o que favorece a uma melhor densificação [64].

A Figura 24 apresenta esquematicamente a sinterização por fase líquida, mostrando os três estágios.



Figura 24 - Estágio da sinterização por fase líquida. Adaptado [9].

### 2.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO

A maior parte da retração ocorre no primeiro período de tempo, especialmente em altas temperaturas e com pós finos. Devido a grande influência da temperatura a opção por tempos mais longos e temperaturas mais baixas só é vantajosa em pouquíssimos casos. O abaixamento da temperatura e o uso de pós mais grosseiros incorrem em prejuízo da densificação [62].

A condutividade elétrica de corpos feitos a partir do pó metálico evolui até mesmo a muito baixas temperaturas de sinterização, enquanto outras propriedades são praticamente imutáveis. Algum crescimento de pescoço ocorre neste estágio por difusão superficial juntamente com a redução de filmes de óxidos. A resistência mecânica é efetivamente desenvolvida a altas temperaturas, porém, pode ainda diminuir com o aumento da temperatura de sinterização devido ao crescimento dos grãos [62].

O tempo de sinterização muito longo ou a temperatura muito alta pode ocasionar propriedades indesejáveis, como o crescimento dos grãos, a impossibilidade de aumentar a densidade ou a resistência, o aprisionamento de gás

nos poros recém criados, a falta de precisão dimensional, etc. As razões podem ser diferentes, dependendo do produto sinterizado, podendo incluir a ocorrência de quantidade indesejável de fase líquida em sistemas multicomponentes [62].

O processo de sinterização resulta num produto com densidade inferior a densidade teórica. A porosidade do material é responsável pela redução de algumas propriedades mecânicas [65].

A Figura 25 mostra, por exemplo, a influência da porosidade em algumas propriedades mecânicas do ferro puro sinterizado.

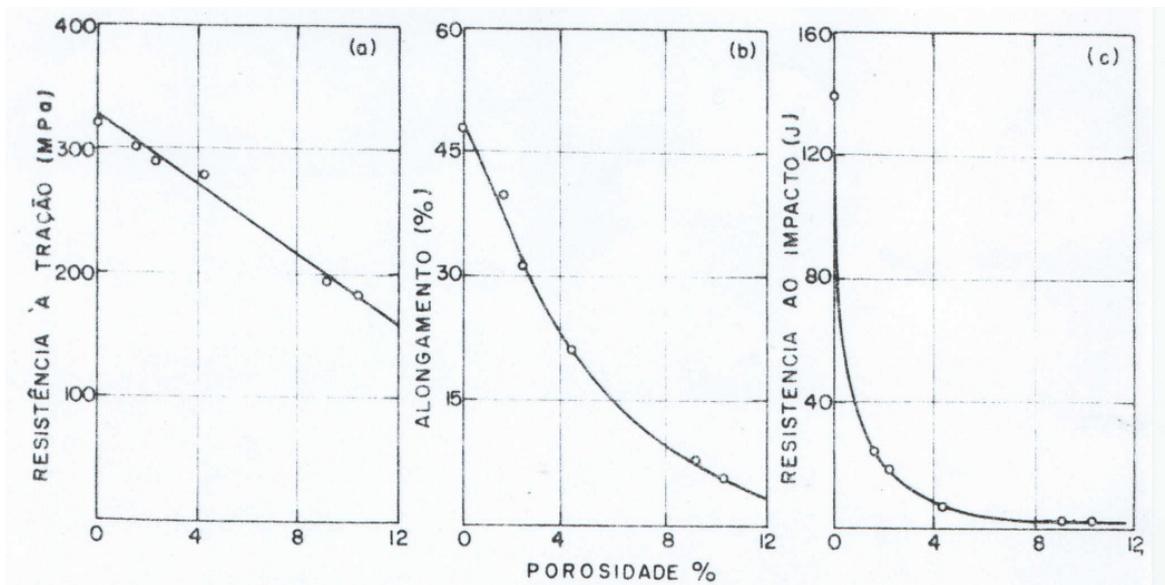


Figura 25 – Influência da porosidade nas propriedades do ferro sinterizado [65].

### 2.3.1 Molhabilidade

Molhabilidade, num sentido mais amplo, é a interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos, sendo associada a uma reação química na interface, dependendo da menor energia superficial sólido-líquido em comparação às energias de superfícies sólido-vapor e líquido-vapor. Dessa maneira o grau de molhabilidade é caracterizado pelo ângulo de contato. O efeito dessa propriedade pode ser observada no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido num meio poroso ou no deslocamento imiscível de um fluido por outro [67].

Fenômenos como a molhabilidade e a capilaridade se originam da interação de dois ou mais fluidos com uma superfície sólida e representam o efeito

macroscópico de interações microscópicas entre as moléculas do fluido e do sólido. De fato, a capilaridade é uma consequência particular da molhabilidade para a situação física na qual o substrato sólido deixa de ser uma superfície simples, como uma placa plana, e passa a ser um meio poroso, como um tubo capilar [67].

A molhabilidade é frequentemente ilustrada pelo experimento de uma gota em repouso, como mostra a Figura 26. Quando uma gota líquida está em equilíbrio com seu vapor e com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha (ou região) comum para as três fases, conhecida como linha de contato, representada por uma circunferência neste caso. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato estático,  $\theta_e$ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido. Desse modo, o ângulo de contato é uma medida de molhabilidade. Quanto menor o ângulo, maior é a molhabilidade [66].

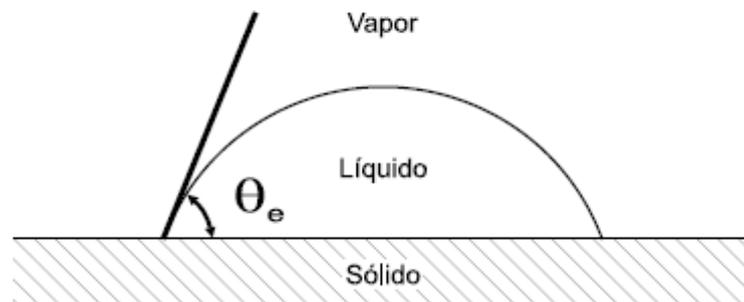


Figura 26 - Medida de molhabilidade por meio do ângulo de contato  $\theta_e$  [66].

O ângulo de contato do cobalto sobre o WC a 1450 °C em atmosfera de hidrogênio foi medido por Gurland apud Manuel e concluíram que o cobalto se espalha livremente sobre a superfície do WC, relatando então que o ângulo é igual a zero [68].

### 2.3.2 Micro dureza

A microdureza é um processo de medir dureza em áreas muito reduzidas e a escala normalmente usada é a Vickers, sendo que dureza pode ser definida como a medida da resistência que um determinado material oferece à penetração de um outro material mais duro [69].

A dureza de um material dependerá de sua composição química, tamanho de grão, quantidade e distribuição de inclusões. As características de resfriamento são de grande importância para materiais metálicos como o aço. Existem tabelas e diagramas específicos para cada material, desenvolvidos experimentalmente, determinando a dureza dos materiais em função da composição química e do tempo de resfriamento [70].

A probabilidade de haver vazios (porosidade residual) e diferentes fases sob uma identificação em uma amostra obtida pela metalurgia do pó são bastante representativas, podendo, então, haver uma grande variação nos valores de dureza de ponto a ponto. Pode existir, portanto, um desvio dos valores nos perfis das amostras sinterizadas [71].

### **2.3.3 Atmosfera de sinterização**

Conforme KNEWITZ, as atmosferas empregadas na operação de sinterização têm os seguintes objetivos:

- impedir a entrada de ar no forno, que reagiria com a amostra;
- facilitar a remoção de lubrificante nos compactados;
- reduzir os óxidos presentes na superfície dos pós;
- fornecer elementos químicos a amostra sinterizada;
- transmitir de modo uniforme e eficiente o calor.

A utilização de atmosferas deve ser empregada levando-se em consideração as possíveis reações químicas que possam ocorrer entre esta e a amostra, em toda a gama de temperaturas e pressões.

#### **2.3.3.1 Sinterização em hidrogênio (H<sub>2</sub>)**

A sinterização em hidrogênio fornece uma atmosfera redutora, que dá um potencial de carbonetação e oxidação para manter o equilíbrio termodinâmico no metal duro. Desta forma o valor nominal do carbono C é controlado com atmosfera de H<sub>2</sub>; por exemplo, em uma composição de 94%WC e 6% Co em peso, o compactado entra ao forno com 5,7 ou 5,8% peso de C e sai com 5,76 +/- 0,04% quando é utilizada uma atmosfera controlada de H<sub>2</sub>. A atmosfera de H<sub>2</sub> é adequada

para WC-Co, mas o potencial de oxidação é muito alto para componentes que contém carbeto de Ta, Ti e Nb. Esse alto potencial de oxidação em fornos comerciais é devido a vazamentos de ar ou por reações com a cerâmica do forno. Assim, para sinterização desses carbeto é utilizado vácuo, que diminui a quantidade de oxigênio disponível [19].

O hidrogênio é gás utilizado para materiais com afinidade ao oxigênio, pois este cria uma atmosfera redutora sobre a camada de óxido, facilitando a adesão e a máxima integridade da peça sinterizada.

### 2.3.3.2 Sinterização a vácuo

Este tipo de sinterização é predominante no nível industrial. Tem como vantagens sobre a sinterização com  $H_2$  o superior controle da composição e a baixa troca de  $H_2$  e  $O_2$  entre a atmosfera e o metal, se a pressão está na faixa de 1,3 a 133 Pa ( $10^{-2}$ -1 Torr). Como tem pouco potencial de  $O_2$  é utilizado em metais duros que contém carbeto como TiC, TaC e NbC [19].

O vácuo oferece flexibilidade e controle no ciclo térmico, especialmente no ciclo de aquecimento. Isto porque é um processo por lote e não contínuo como em atmosfera de  $H_2$ . Baixas taxas de aquecimento são indispensáveis, seguidas de uma manutenção a uma temperatura intermédia para obter peças de ótima qualidade quando são utilizados TiC, TaC e NbC como aditivos. Essas taxas de aquecimento permitem que o tempo seja suficiente para ocorrer reações de C-O, assim como para abrir poros e que o CO escape. Se a temperatura aumenta muito rapidamente, então o gás fica aprisionado e, conseqüentemente, forma poros. Comparado com a sinterização em atmosfera de  $H_2$ , este ciclo de aquecimento é mais facilmente controlado [19].

### 2.3.3.3 Sinterização em Argônio

Gases inertes são bastante utilizados na sinterização de espécies reativas como o titânio, criando uma atmosfera protetora sobre este sem que ocorra nenhuma reação (desde que este possua pureza adequada).

O argônio é um gás inerte muito menos perigoso, não explode em altas temperaturas como o hidrogênio, sendo uma alternativa segura durante a sinterização [73].

#### 2.3.3.4 Sinterização em Nitrogênio

A literatura não sugere a utilização de atmosfera de nitrogênio. Sendo o nitrogênio utilizado para purgar (limpar) fornos de sinterização, é um gás não redutor de óxidos e reage com alguns elementos e podem formar compostos alterando as propriedades do material sinterizado [73].

### 2.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [74].

Quando a amostra está em contato com um líquido corrosivo e não conectada a nenhum tipo de instrumentação, pode-se considerar que ela está “em serviço”. Sendo assim, a amostra assume um potencial (referente ao eletrodo de referência) chamado de potencial de corrosão,  $E_{corr}$ . A amostra com um potencial de corrosão (exposta em meio corrosivo) tem ambas as correntes anódica e catódica presente em sua superfície. Entretanto essas correntes são exatamente iguais em magnitude à corrente que passa pela amostra a ser medida. A amostra está em equilíbrio com o meio (embora deva ser vista corroendo). O  $E_{corr}$  pode ser definido como sendo a taxa de corrosão igual à taxa de redução [75].

É importante destacar que quando a amostra possui um  $E_{corr}$ , ambas as polaridades de corrente estão presentes. Se a amostra está polarizada, isto implica em utilizar uma fonte de voltagem para assumir outro potencial que não seja o potencial de corrosão. A corrente medida neste caso é a corrente de passagem, representando a diferença entre as correntes anódica e catódica [75].

O teste  $E_{corr}$  (Potencial de Corrosão em Regime de Circuito Aberto) vs tempo determina o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio eletrolítico. O potenciostato age como um voltímetro, monitorando a flutuação do potencial (Volts) ao longo do tempo. O potencial obtido após a estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) [76].

#### **2.4.1 Taxa de corrosão**

A taxa de corrosão pode ser determinada por meio de medidas de perda de massa, de alteração na espessura, por produtos de corrosão, entre outros. A determinação da taxa de corrosão em ensaios eletroquímicos se dá por intermédio da obtenção dos seguintes parâmetros: corrente de corrosão no regime de circuito aberto ( $I_{corr}$ ), resistência à polarização ( $R_p$ ), extrapolação de Tafel, entre outros métodos [75].

Os métodos de polarização são convenientemente utilizados para medida de taxa de corrosão porque fornecem resultados de forma bastante rápida. Geralmente são requeridos apenas alguns minutos para se determinar a taxa de corrosão por resistência de polarização, enquanto que são necessários vários dias para realizar uma medida por perda de massa [75].

Uma rápida medida da taxa de corrosão é útil em estudos cinéticos ou quando se deseja monitorar a corrosão em plantas de processo. Os métodos de polarização são altamente sensíveis e não destrutíveis, podendo, inclusive, serem repetidos numerosas vezes sobre o mesmo eletrodo para medir taxas de corrosão consecutivas [77].

#### **2.4.2 Método de extrapolação de Tafel**

O método denominado extrapolação de Tafel é válido apenas para as condições em que o processo de redução ou oxidação é controlado por ativação, ou seja, apenas para altos valores de sobre potencial. No entanto, a medida do sobre potencial de ativação pode ser complicada para casos em que a corrente de troca é alta, devido a dois fenômenos interferentes: a polarização por concentração e a resistência ôhmica [78].

## 2.5 ACABAMENTO

As operações de acabamento são feitas após a sinterização, por meio de trabalho mecânico, para ajuste do formato do corpo sinterizado, utilizando a retífica, por exemplo. Dependendo do componente ou peça a ser fabricada existem etapas como calibragem, que tem como objetivo alcançar as tolerâncias dimensionais do produto por intermédio de uma nova prensagem do material já sinterizado em uma matriz; a impregnação, que tem como objetivo adicionar um material poroso com óleo, visando evitar a corrosão e também proporcionar a autolubrificação do componente; e tratamentos térmicos se fazem necessárias [79].

## 2.6 CLASSIFICAÇÕES E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO METAL DURO

A classificação do metal duro foi normalizada pela “*International Organization for Standardization*” (Norma ISO 513, 2004). Na usinagem existem três grupos: P, M e K também designados por um código de cores e na conformação existe o grupo designado pela letra G. Atualmente mais três grupos (N, S e H) englobam, além do metal duro, outros materiais para ferramenta e definem outras aplicações, conforme será descrito na sequência [80]:

Classe P – compreendem os metais duros com elevado teor de TiC e TaC, o que confere elevada dureza a quente e resistência ao desgaste. São aplicados na usinagem de metais e ligas ferrosas que apresentam cavacos contínuos (ou longos) e dúcteis. As ferramentas dessa classe são empregadas na usinagem de aços não ligados, aços de alta liga, aços fundidos e ferros maleáveis de cavacos longos. Por formarem uma grande área de atrito entre o cavaco e a superfície de saída da ferramenta desenvolvem temperaturas elevadas e grande desgaste de cratera. Não são indicadas para aços inoxidáveis com estrutura austenítica.

Classe M – neste grupo encontram-se os metais duros com propriedades intermediárias, destinados a ferramentas que tenham múltiplas aplicações. São aplicados na usinagem de metais e ligas ferrosas que apresentam tanto cavacos contínuos como cavacos curtos. São empregados na usinagem de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos, aços fundidos, aços-manganês, ferros fundidos e ferros fundidos maleáveis.

Classe K – este grupo foi o primeiro a ser desenvolvido e é composto principalmente por carbeto de tungstênio aglomerado por cobalto. Como esse metal duro não é resistente ao desgaste de cratera, são aplicados na usinagem de metais frágeis e ligas ferrosas que apresentam cavacos curtos e ainda em materiais não-metálicos.

Classe N – os metais duros e PCD deste grupo são aplicados em vários tipos de alumínio e outros metais não-ferrosos; plásticos e madeira.

Classe S – neste grupo se encontram os metais duros e cerâmicas ( $Al_2O_3 + SiC$ ), indicados para a usinagem de ligas resistentes ao calor, ligas especiais à base de níquel ou cobalto, titânio e suas ligas, aços de alta liga e demais materiais de difícil remoção de cavacos.

Classe H – metais duros e cerâmicas ( $Al_2O_3 + TiC$  e PCBN) para aplicações que incluem os materiais endurecidos como aço temperado, ferro fundido temperado, ferro fundido coquilhado e aço manganês.

O grupo G é a classe aplicada na área de conformação mecânica, como insertos para matrizes de forjamento a frio, estampos de conformação de chapas e insertos de ferramentas para mineração [73]. A Tabela 4 mostra a classificação do metal duro com algumas propriedades.

Tabela 4 - Classificação dos metais duros e propriedades [73].

Símbolo	Aplicação	Composição peso %	Dureza (HV)	Resistência a ruptura por flexão MPa
K	Metais com cavacos curtos (ferro fundido preferencialmente) algumas ligas não ferrosas, plásticos e madeiras	WC-Co Co 4-12% 0-3% TiC 0-4% (Ta,Nb)C	1300 - 1800	1200 - 2200
P	Metal com cavacos longos (aço, ferro fundido, metais não ferrosos)	WC-TiC-(Ta,Nb)C-Co Co % - 14% (Ta,Nb) até > 50%	1300 - 1700	800 -2100
M	Vários propósitos e aplicações	WC-TiC-Co WC-TiC-(Ta, Nb) C-Co Co 6 – 15% TiC-(Ta,Nb) C 6-12%	1300 -1700	1350 - 2100
G	Não usinagem Furação de rochas, corte de pedras, desgaste, conformação de metais e abrasivos	WC-Co Co 3 – 30% TiC (TaC, Nb) C 0,2%	800 - 1600	2000-3000

### 2.6.1 Sistema micro estrutural do metal duro

O efeito do impacto da adição de 0,5% de V, Cr e Mn na microestrutura do WC-Co foi estudado por Weidow *et all* [81]. A quantidade de Co foi mantida constante em 10 % em peso. Todos os quatro materiais foram moídos durante 45,5 h e sinterizados por uma hora em 1410 °C no vácuo.

Segundo os autores, durante a sinterização, os grãos menores são dissolvidos na mistura devido à sua maior solubilidade. Por meio da difusão, em primeiro lugar no sólido e no líquido aglutinante, W e átomos de C são transferidos para grãos maiores não dissolvidos. O crescimento de grão também pode ocorrer pela migração do contorno de grão. O menor tamanho de grão resulta num material mais duro e a forma a de reduzir o crescimento dos grãos é adicionar inibidores de crescimento de grão como vanádio ou cromo.

Weidow [81] concluiu que tamanho médio de grão WC para o material de referência foi de 0,71  $\mu\text{m}$ , com dureza 1397 HV3 e densidade 14,58  $\text{g/cm}^3$ . O vanádio foi o mais eficaz inibidor de tamanho de grão, 0,44  $\mu\text{m}$ , fazendo com que o material tenha grãos mais finos e, assim, ser o material mais duro com 1556 HV3 e densidade 14,50  $\text{g/cm}^3$ . O cromo teve apenas um pequeno impacto sobre o tamanho de grão, de 0,68  $\mu\text{m}$ , devido a uma atividade de C maior. O Cr também é um material duro, com 1475 HV3, apesar do tamanho de grão WC e menor quantidade de W na fase ligante e densidade 14,50  $\text{g/cm}^3$ . O manganês pouco afetou o tamanho de grão, 0,70  $\mu\text{m}$  não tendo qualquer efeito significativo na dureza, 1390, em comparação ao material de referência que é de 1397 HV3 e densidade 14,55  $\text{g/cm}^3$ .

Acchar *et all* [82], investigaram os efeitos da adição de carbeto de nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas de WC-Co. Compósito de WC-Co reforçados com NbC foram misturados e, posteriormente, sinterizados em uma atmosfera inerte. O material compósito WC-Co-NbC apresentou valores de dureza elevada (18,9 GPa), resistência à flexão (2100 MPa) e tenacidade à fratura (11,2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).

A influência de TaC e (NbC) sobre o desempenho mecânico de WC é mostrada na Figura 27. Conforme os autores, a dureza diminui ligeiramente com o aumento TaC no conteúdo de (NbC), mas a diminuição da resistência à ruptura transversal é extremamente elevada para TaC (NbC) com conteúdo superior a 20 %

em peso. Estudos recentes têm mostrado um aumento na dureza e na tenacidade à fratura de WC por meio do uso de diferentes fases de ligação e a síntese de nanocompósitos. A adição de algumas partículas duras refratárias, tais como TiC, VC e  $\text{Mo}_2\text{C}$  produziram um efeito de fixação, reduzindo o crescimento de grão da matriz de WC-Co o que contribuiu para as propriedades finais do material. Dados da literatura sobre o uso de NbC no WC ainda são escassos.

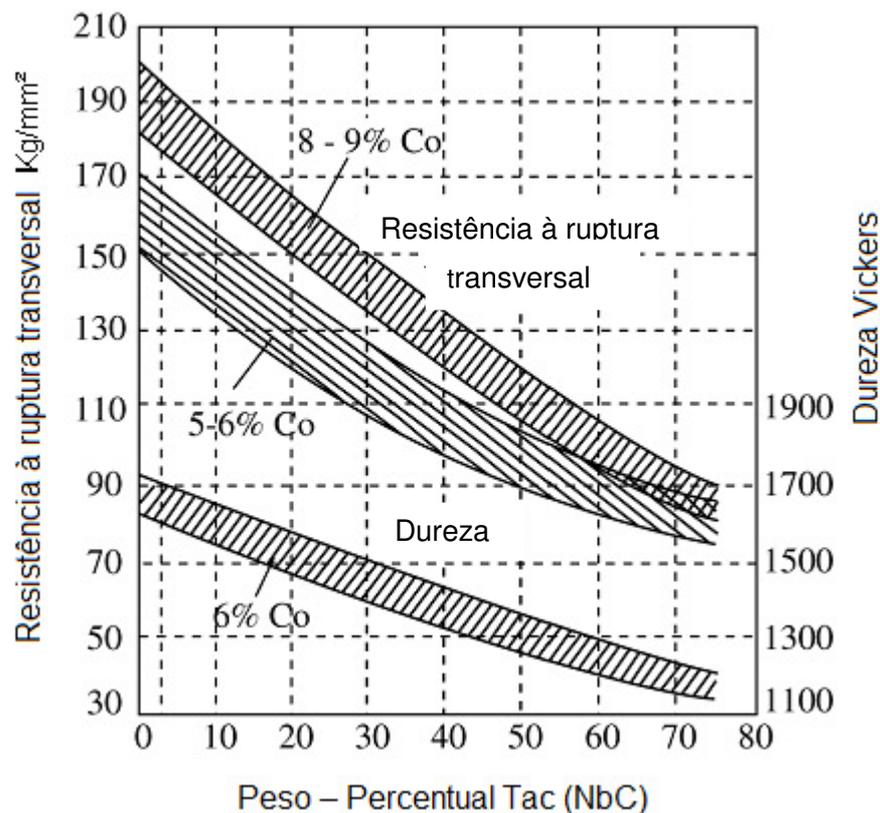


Figura 27 - Propriedades mecânicas do WC-Co com TaC-NbC [82].

Os pós de partida utilizados no trabalho de Acchar [76] consistiram de WC e 10 % em peso de pó de cobalto como fase ligante. Os pós WC e Co foram misturadas com 2 % em peso de NbC utilizado como elemento de reforço, homogeneizada por quatro horas em um moinho de bolas planetário e sinterizados a 1250 °C durante 1 h sob uma pressão de 20 MPa em fluxo de argônio.

Os autores também descrevem que a adição de NbC e de WC-Co promoveu a formação de uma fase de carbeto que contém W e Nb, possivelmente (W-Nb)C. Assim, o NbC pode ser dissolvido dentro da fase do WC, devido à

substituição de W por Nb. Não há na literatura diagrama de fase (W-Nb) C. As propriedades mecânicas do WC-Co-NbC são comparáveis aos dos materiais disponíveis na literatura. A introdução de NbC em WC-Co no metal duro resultou em um ligeiro decréscimo de tenacidade à fratura 12-11,2 MPa.m<sup>1/2</sup>. A adição de NbC para o compósito WC-Co não causou praticamente nenhum efeito sobre a dureza em relação aos valores puros WC-Co. Os valores de dureza HV do material WC-Co-NbC permaneceram quase a mesma que para o compósito WC-Co com 19 GPa. A adição de diferentes tipos de elementos de reforço não influenciou consideravelmente os valores de tenacidade de fratura de WC-Co. A introdução de TiC e TiC + Mo<sub>2</sub>C em WC-Co resultou no metal duro com uma diminuição drástica na dureza 19-14 GPa. Substituição de TiC por NbC melhora a dureza do WC-Co. O aumento na dureza é observado quando VC é adicionado ao sistema. A dureza de um material compósito WC depende fortemente do método de processamento e do tamanho de grão das matérias-primas. Essa dependência pode explicar a variação nos valores de dureza dos diferentes compostos WC-Co, mostrados na Figura 28.

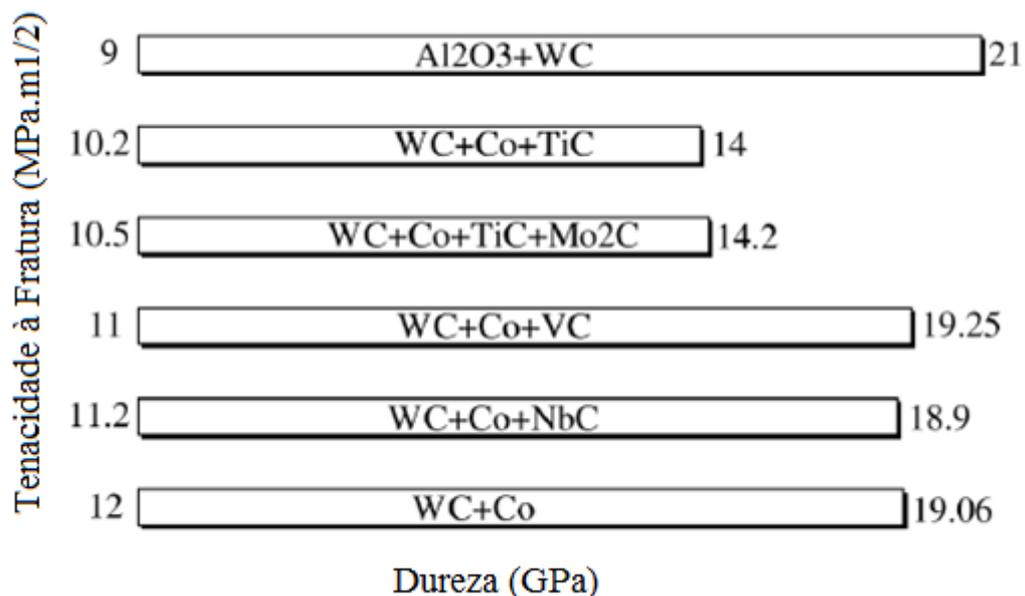


Figura 28 – Comparação de dureza e resistência a fratura de diferentes WC [78].

Os autores ainda relatam que a adição de NbC no sistema de WC-Co promoveu a formação de uma fase de carbeto de tungstênio e nióbio (W, Nb) C. A incorporação de 2% em peso de NbC em WC-Co produziu um material compósito com propriedades mecânicas comparáveis a outros sistemas de carbeto.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental relativo à produção do compósito em estudo parte de um material comercial WC 6% Co com adição de 1% de Nb, Ti, Cr e Mo baseado na técnica convencional da metalurgia do pó e descrito nos tópicos seguintes.

#### 3.1 PROCESSAMENTO

A Figura 29 ilustra o fluxograma do procedimento experimental.

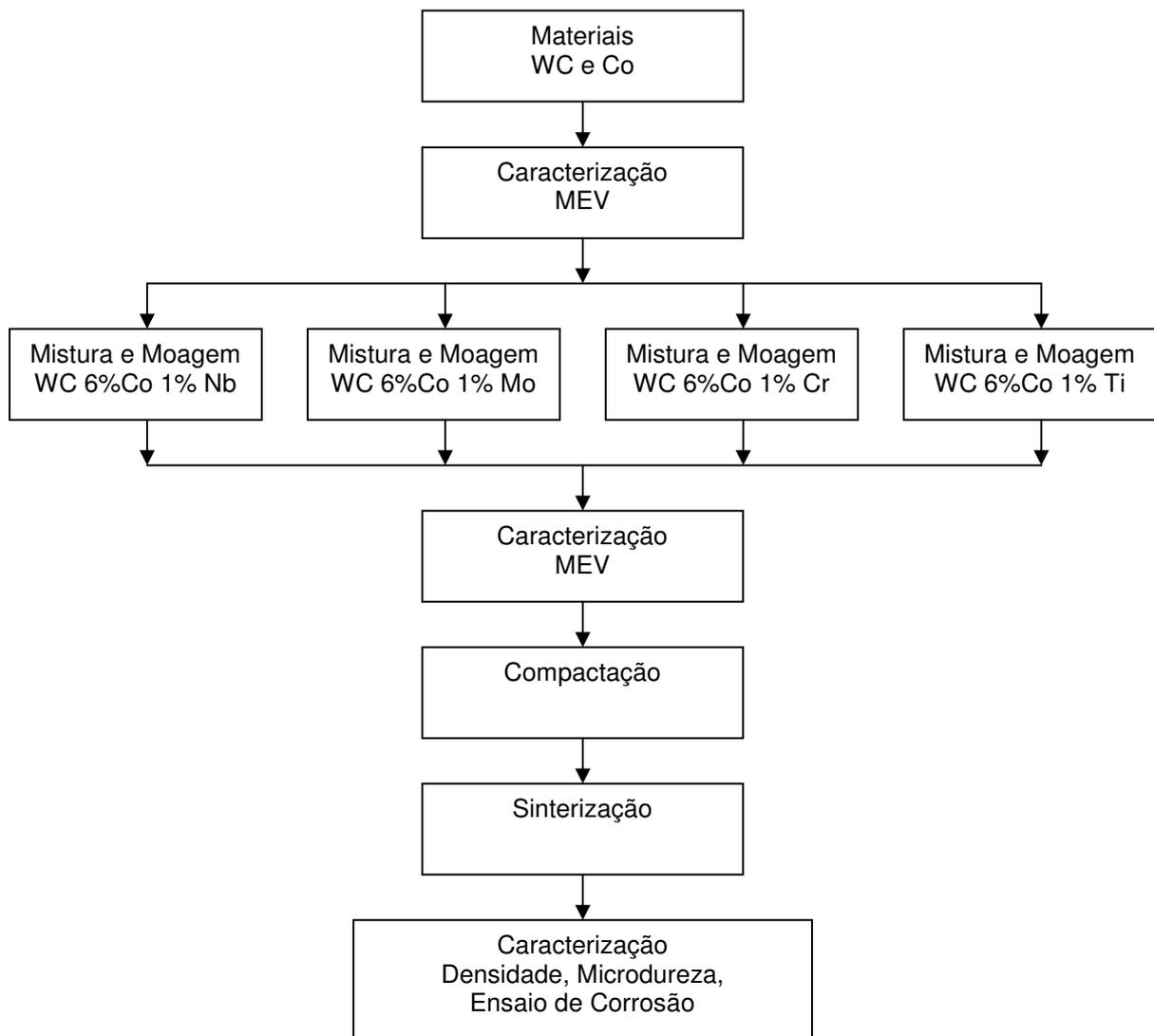


Figura 29 - Fluxograma do procedimento experimental.

### 3.1.1 Matérias Primas

As matérias primas para a confecção das misturas utilizadas foram processadas por moagem dos pós de WC e Co e obtidas da Alfa Aesar®.

Para desenvolvimento deste estudo, partiu-se do pó de WC-6Co, com pureza de 99%, e granulometria de -325 Mesh, que serviu como matéria prima base.

Pesou-se 100 gramas da mistura comercial de 94WC-6Co por ser uma quantidade satisfatória para a realização dos testes em cada um dos compósitos. Utilizou-se de uma balança de precisão de marca Marte para determinar o peso exato de pó e a partir do cálculo de balanço de massa determinou-se a quantidade de nióbio, molibdênio, cromo e titânio a serem adicionados à mistura comercial de 94WC-6Co para obtenção dos metais duros 94WC-6CoNb, 94WC-6CoMo, 94WC-6CoCr e 94WC-6CoTi.

Tabela 5 - Composição química do pó compósito WC-6Co.

Elemento	WC	Co
Peso %	94	6

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS EMPREGADOS NO PROCESSO

Os pós utilizados no experimento, bem como as composições após a mistura e moagem foram caracterizados pela realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizada para a determinação da morfologia e tamanho de partículas por meio do microscópio marca JEOL, modelo 6060, e acoplado o EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) de marca JEOL, modelo 5800, para a análise química semi-quantitativa dos pós, sendo realizados no centro de microscopia da UFRGS, como mostra a Figura 30.



Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura

### 3.2.1 Sistema de Ligante e Mistura

A fase ligante desempenha o papel mais importante na sinterização do metal duro, pois ela é responsável pela densificação, por meio do molhamento, do espalhamento e da formação de aglomerados [6].

### 3.3 MOAGEM

A preparação da mistura foi realizada em duas etapas, sendo a primeira a moagem dos componentes do pó que foram colocadas em um moinho atritor para realizar a mistura e homogeneizar o compósito comercial com os pós dos aglomerantes.

A segunda etapa ocorre por meio do misturador em “Y”, no qual houve a adição do estereato de zinco como lubrificante no compósito processado.

#### 3.3.1 Moinho Atritor

A homogeneização e mistura dos pós ocorreu por meio do moinho atritor, de marca Netzsch®, com rotação de 400 rpm, durante 1 hora em via úmida (álcool etílico), sob atmosfera de argônio. A Figura 31 apresenta o moinho atritor da marca Netzsch, modelo P 05.



Figura 31 - Moinho atritor

Após o processamento no moinho, colocou-se o conteúdo da câmara de moagem em uma peneira de 50 mesh e houve a filtração do álcool. As esferas de aço inox misturadas ao pó de metal duro contidos na peneira foram levadas para o forno retangular de marca Sanchis, sendo aquecidos a 50°C por uma hora. O pó do compósito foi separado do corpo de moagem por peneiramento sobre uma mesa vibratória marca Beltec.

O vaso de moagem do moinho atritor fica em repouso e nele são colocados um ou mais agitadores que giram a centenas de rotações por minuto, misturando assim as esferas e as partículas dos precursores. Desse modo, o atrito e o cisalhamento são predominantes.

O moinho atritor consiste de um tambor vertical contendo impulsores que movimentam esferas no seu interior. As esferas em movimento juntamente com o pó inserido no moinho chocam-se entre si, com a parede do tambor e também com os agitadores. Estes choques permitem a deformação plástica das partículas e esforços cisalhantes devido ao escorregamento entre as esferas contidas no moinho, estes auxiliando na redução do tamanho de partícula.

O material das paredes, dos agitadores e esferas do moinho devem ser resistentes ao desgaste como, por exemplo: aço inox, ágata, zircônia, alumina e metal duro.

Durante a moagem o moinho é refrigerado devido ao elevado calor gerado pelo atrito das partículas e é também realizada a injeção de gás inerte para evitar a oxidação dos pós metálicos, já que estes, devido às condições em que se

apresentam, possuem alta atividade de reação e a presença do oxigênio provoca a descarbonetação.

### 3.3.2 Misturador “Y”

Na segunda etapa, os componentes dos pós de cada liga foram homogeneizados durante 15 minutos em um misturador Y, girando a 24 rpm, com um acréscimo de 1,5% em peso de estearato de zinco, como lubrificante e mostrado na Figura 32.



Figura 32 - Misturador tipo Y.

No processo de compactação há o rearranjo e a deformação das partículas, produzindo, desta forma, ligações entre elas. Para aumentar a eficiência de compactação, o pó deve passar por um processo de condicionamento. Neste processo são utilizados lubrificantes.

O uso do estearato de zinco como lubrificante visa minimizar o atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz, facilitando a ejeção do compactado e visando diminuir gradientes de densidade, melhorando as propriedades de empacotamento e facilitando o manuseio da peça a "verde".

### 3.4 DENSIDADE APARENTE

Define-se a densidade aparente de um pó como a massa (g) de uma unidade de volume de pó solto ou a relação da massa para o volume, em g/cm<sup>3</sup>. A importância do conhecimento dessa característica reside no fato de que ela

determina o verdadeiro volume ocupado por uma massa solta de pó e, em consequência, determina a profundidade da cavidade da matriz e o comprimento do curso da prensa necessários para compactar e densificar o pó. Os valores de densidade aparente foram obtidos utilizando a cavidade da matriz de 50 mm de altura, com diâmetro de 14 mm, preenchendo-a por completo com a mistura de pó solto, tendo um volume fixo de 7,69 cm<sup>3</sup>, em formado cilíndrico.

### 3.5 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

As amostras foram compactadas em uma matriz cilíndrica por prensagem uniaxial a frio para posterior sinterização. Para este procedimento foi utilizado uma prensa hidráulica com pressão de compactação de 200 MPa.

As amostras foram comprimidas com geometria, tamanho e composição do material necessário e integridade suficiente para ser tratada. Verificou-se que na curva de compressibilidade do material, a partir de 400 Mpa, a densidade verde tornou-se constante. Definiu-se a pressão de compactação, obtida na curva de compressibilidade da liga, elaborada com base na norma ASTM B331. Esta norma define que a compressibilidade é a capacidade de certa quantidade de pó densificar sob a ação de uma pressão de compactação. Optou-se por utilizar a pressão de 200 MPa e, portanto, uma densidade média a verde em torno de 8,31 g/cm<sup>3</sup> para as amostras com a adição de pós elementares de Nb, Mo, Cr e Ti.

Para a compactação foi utilizada uma matriz cilíndrica de aço temperado na prensa hidráulica de marca Eka, com capacidade máxima de 40 toneladas. A Figura 33 apresenta a matriz utilizada no processo de compactação das amostras.



Figura 33 - Foto da matriz de compactação

### 3.5.1 Curva de compressibilidade

A curva de compressibilidade, como mostra a Figura 34, apresenta a variação da densidade à verde em função da pressão de compactação, sendo o primeiro ponto da curva a densidade aparente. A curva expressa que acima de 400 MPa não haverá muita densificação a verde independente da pressão que se utilize na compactação. Em função da curva foi utilizada a pressão de 200 MPa que está dentro da faixa de pressão indicada na literatura.

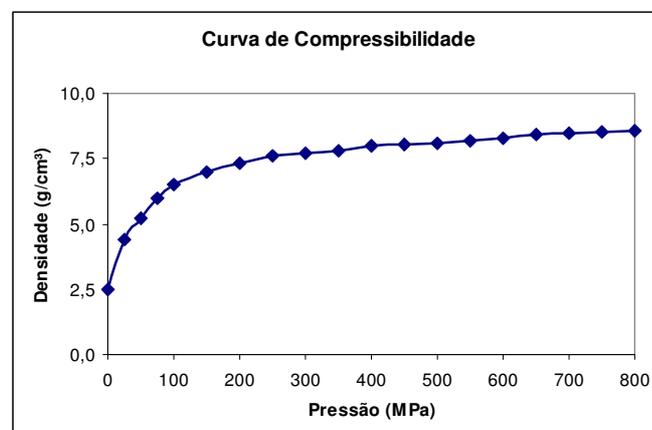


Figura 34 - Curva de compressibilidade do WC-6Co

### 3.6 DENSIDADE À VERDE

Os corpos de provas compactados tiveram suas massas medidas em uma balança de precisão e por intermédio de um micrômetro foram mensurados os diâmetros e alturas para calcular-se o volume. Utilizando a equação da densidade que relaciona o volume e a massa foi obtida a densidade a verde do compactado.

### 3.7 SINTERIZAÇÃO

A sinterização foi realizada em forno resistivo tubular, marca Jung®, com controle eletrônico de temperatura e uma precisão de  $\pm 1$  °C sob atmosfera de argônio de 100% em volume. A Figura 35 apresenta o forno utilizado no processo de sinterização das amostras.



Figura 35 - Foto do forno tubular de sinterização.

O ciclo de sinterização consistiu no aquecimento a taxa média de 12 °C/min até a temperatura de sinterização de 1450 °C, com duração efetiva de 45 minutos e taxa de resfriamento em uma taxa média de 9,5 °C/min. As amostras foram resfriadas no interior do forno até atingirem a temperatura ambiente. A Figura 36 mostra o ciclo de sinterização.

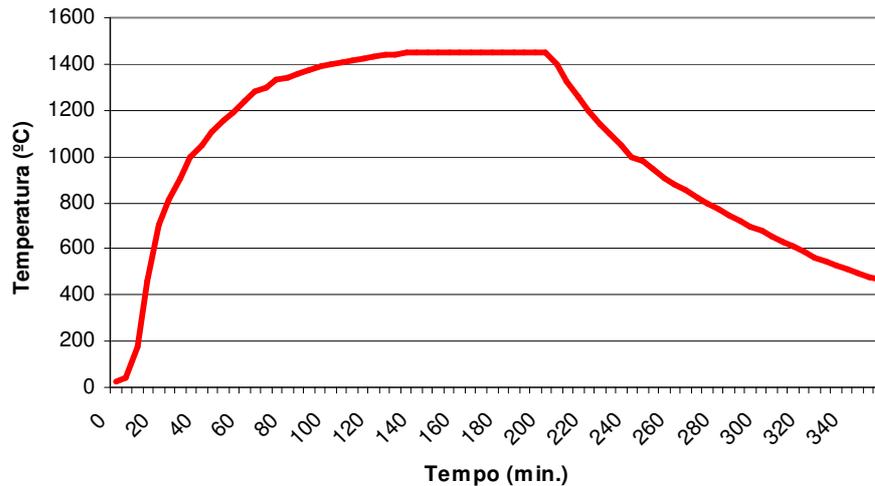


Figura 36 - Ciclo de sinterização.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

A caracterização do compósito sinterizado foi realizada por intermédio de ensaios de densidade, contração linear e volumétrica, microdureza, microscopia ótica e eletrônica e ensaio de corrosão.

#### 3.8.1 Determinação da densidade

O conceito de densidade representa o grau de compactação da matéria, indicando como uma determinada massa se distribui no espaço, sendo entendida como a distribuição volumétrica da massa. A medida da densidade é um aspecto importante a ser analisado, pois com a densificação consegue-se avaliar a efetividade da sinterização.

A densidade, também chamada de massa específica aparente, foi determinada por meio do método de Arquimedes, conforme Norma MPIF-95, que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. A massa seca é medida antes de qualquer outra etapa e essa foi mensurada em uma balança de precisão. A massa saturada é obtida após fervura das amostras em água durante 20 minutos e para isso as amostras devem ser isentas de qualquer gotícula. A massa imersa é a massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo. Por intermédio da determinação do volume da peça sinterizada determinou-se a densidade e a

contração volumétrica. Os diâmetros das amostras sinterizadas foram mensurados com um micrômetro marca Mitutoyo de 0 – 25 mm, juntamente com a altura e determinou-se a contração linear aproximada das peças.

### 3.8.1.1 Cálculo da densidade teórica

A densidade teórica da mistura  $\rho_T$  foi calculada pela equação 1:

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

Onde:

$m_A$ : massa de WC (g);

$m_B$ : massa de Co (g).

A densidade teórica da mistura WC + Co juntamente com os elementos Nb, Cr, Mo e Ti foi calculada pela equação:

$$\rho_{TC} = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

$m_A$ : massa de WC (g);

$m_B$ : massa de Co (g);

$m_c$ : massa do elemento Nb, Cr, Mo ou Ti (g).

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos por intermédio da equação 2.

Tabela 6 - Densidade teórica das amostras

<b>Amostra</b>	<b><math>\rho_{TEÓRICA}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
WC-6Co	14,90
WC-6Co-Nb	14,83
WC-6Co-Mo	14,85
WC-6Co-Cr	14,82
WC-6Co-Ti	14,79

Na Tabela 7 são mostrados os valores obtidos de densidade à verde para uma pressão de compactação de 200 MPa.

Tabela 7 - Valores de densidade à verde para os compósitos de metal duro.

<b>Amostra</b>	<b>Volume da Peça à Verde (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Densidade à Verde (g/cm<sup>3</sup>)</b>
WC-6Co	1,21	9,57	7,91
WC-6Co-Nb	1,23	10,04	8,16
WC-6Co-Mo	1,14	9,43	8,27
WC-6Co-Cr	1,17	9,96	8,51
WC-6Co-Ti	1,18	9,88	8,37

### 3.8.2 Microdureza

A medida de microdureza Vickers, segundo a norma ASTM E 384 – *Standard Test Method for Microhardness of Materials*, define o ensaio de microdureza como a dureza de microindentações realizadas em equipamento calibrado com penetradores de diamantes de geometrias específicas.

Para os ensaios de microdureza escolheu-se a seção superior para as medidas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma MPIF *Standart 51*. Utilizou-se o aparelho Futuretech FM 700, empregando-se carga aplicada de 500 gf e tempo de indentação de 15 s na escala Vickers. O ensaio de microdureza foi realizado no IPAT UNESC.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSOES

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS

A Figura 37 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo as partículas de pó de WC-6Co com magnificação de 3000x.

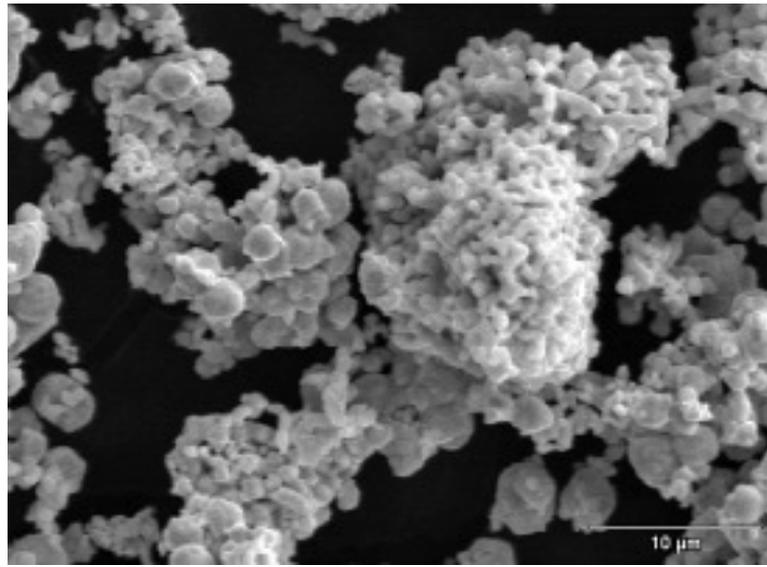


Figura 37 - Partículas de pó de WC-6Co (3000x)

A Figura 38 exibe as partículas de pó de WC-6Co com magnificação de 5000x.

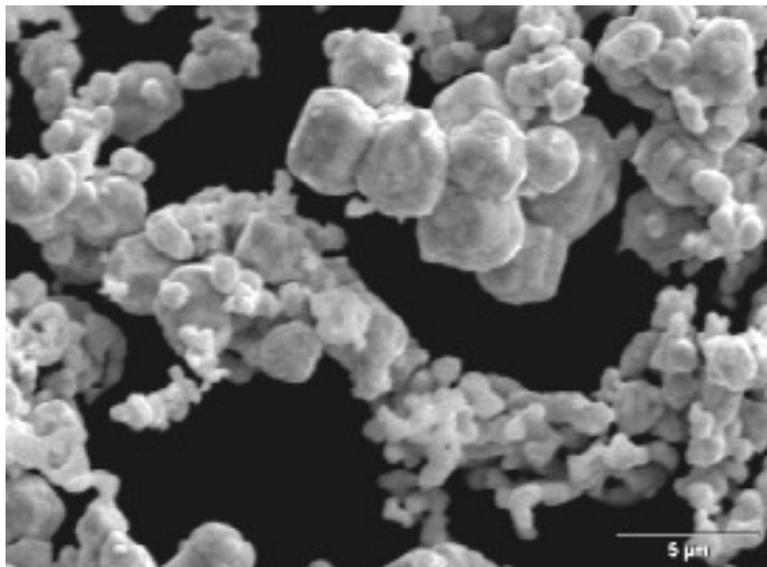


Figura 38 - Partículas de pó de WC-6Co (5000x)

Estas duas figuras mostram que os tamanhos de partículas variam entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  e estão aglomeradas com tamanhos de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

O pó de cobalto, 99% de pureza, fornecido pela empresa ALFA AESAR, - 400 Mesh, serviu como matéria-prima, sendo apresentado na Figura 39 como aglomerado de partícula com tamanho menor que 10  $\mu\text{m}$ .

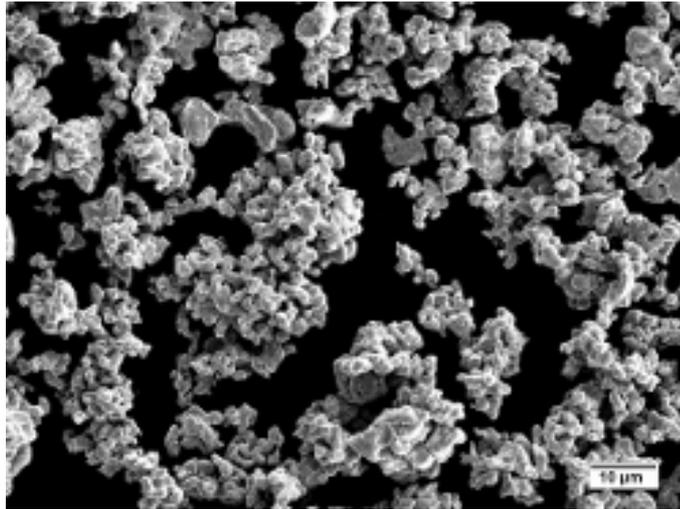


Figura 39 - Micrografia do Cobalto (1500X).

O pó de estearato de zinco, fornecido pela empresa Alkallis Brasil, serviu como lubrificante sendo exibido na Figura 40 como partículas irregulares com tamanho entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

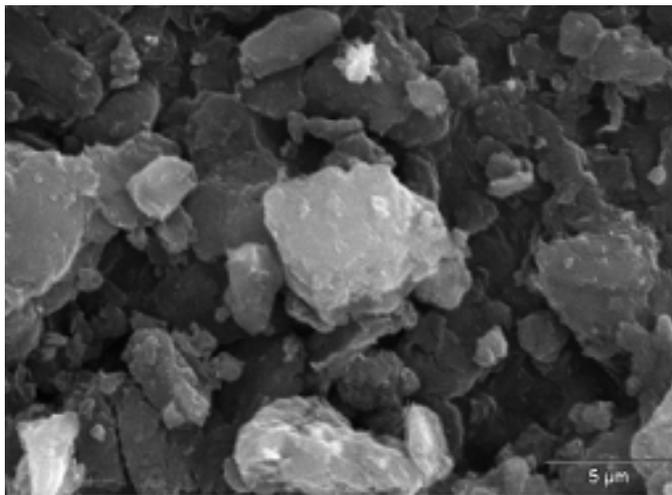


Figura 40 - Micrografia do estearato de zinco (5000X).

A Figura 41 apresenta as partículas de pó de nióbio (Nb) com magnificação de 1500x.

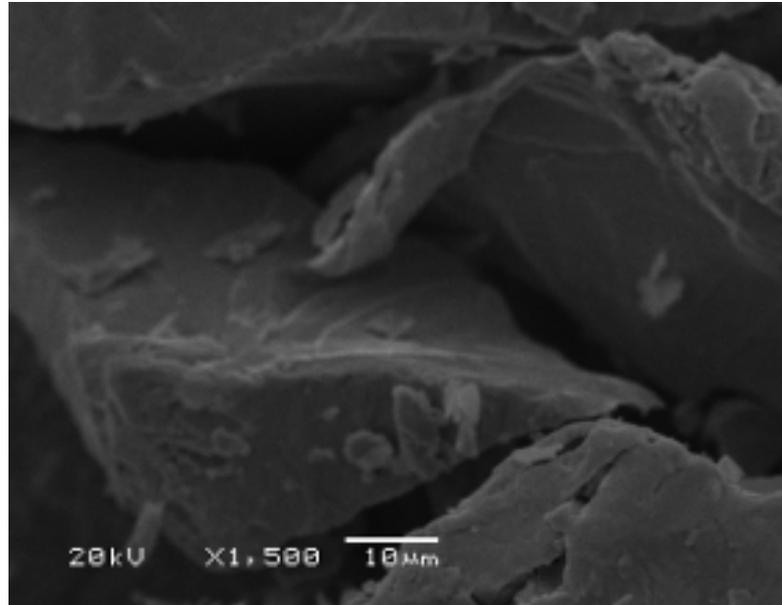


Figura 41 - Partículas de pó de Nb (1500x)

A Figura 42 exibe as partículas de pó de molibdênio (Mo) com magnificação de 2000x.

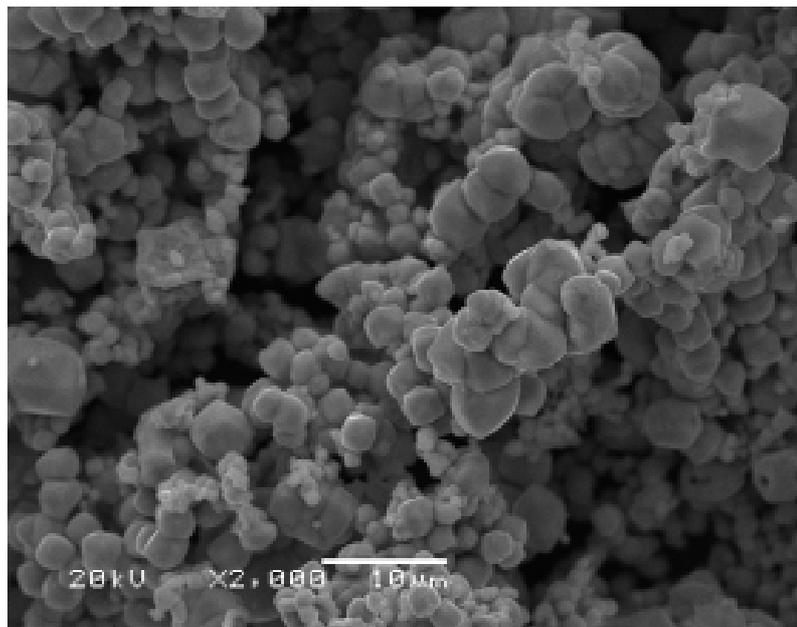


Figura 42 - Partículas de pó de Mo (2000x)

As partículas de nióbio são muito grosseiras, com tamanho maior que 50  $\mu\text{m}$ , diferentemente das partículas de molibdênio, que apresentam o tamanho menor que 5  $\mu\text{m}$ , estando as mesmas aglomeradas em grandes particulados. A Figura 43 apresenta tamanho de partículas de pó de cromo entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ , aglomerados em partículas de 10 e 20  $\mu\text{m}$ , com magnificação de 1000x.

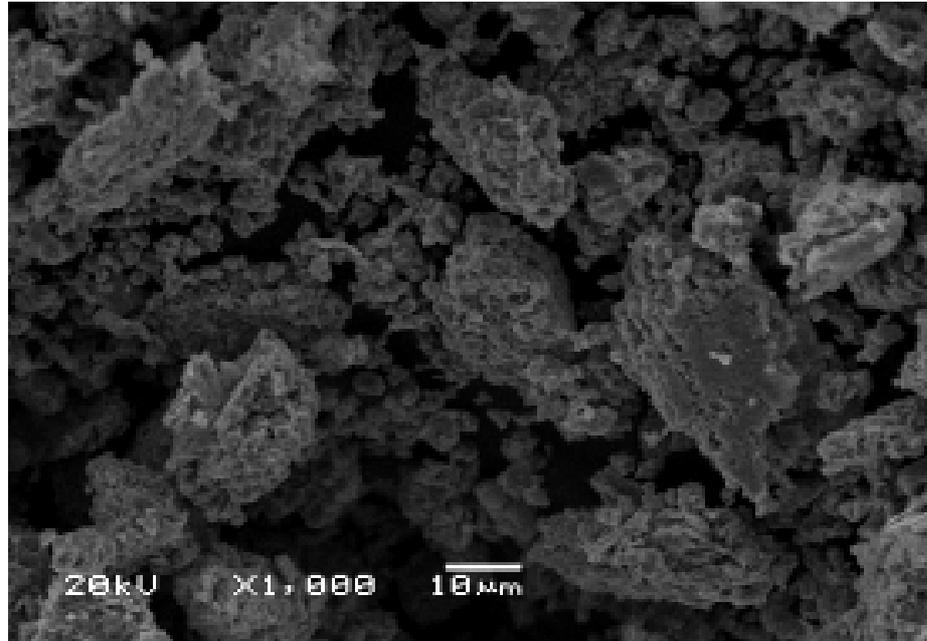


Figura 43 - Partículas de pó de Cr (1000x)

A Figura 44 exhibe tamanho de partículas de pó de titânio entre 2 e 5  $\mu\text{m}$ , aglomerados em partículas de 5 e 10  $\mu\text{m}$ , com magnificação de 1000x.

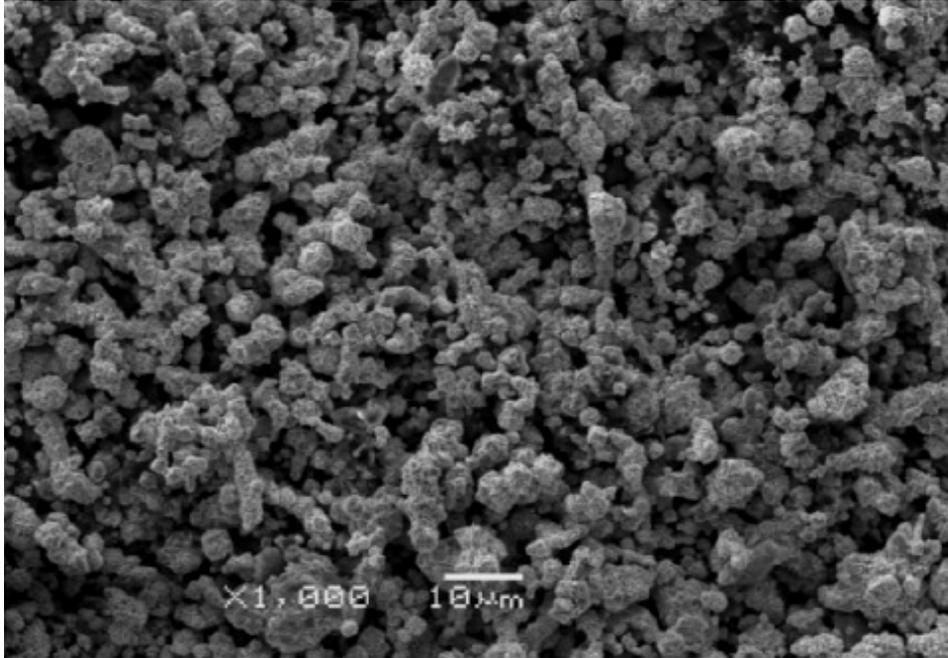


Figura 44 - Partículas de pó de Ti (1000x)

A Figura 45 apresenta as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Nb, com magnificação de 5000x, com tamanho de 1 a 5  $\mu\text{m}$ . Analisando a figura abaixo e comparando com a Figura 36 é possível observar que houve uma redução do tamanho das partículas do nióbio. Esta redução pode ter acontecido durante a moagem do elemento nióbio quando adicionado ao pó WC 6Co.

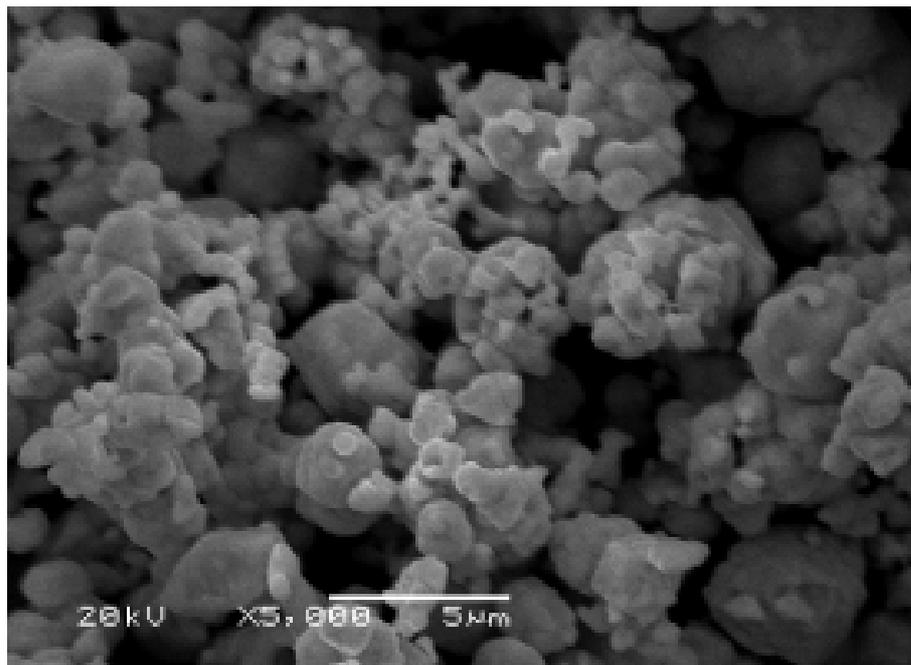


Figura 45 - Partículas da mistura WC-6Co-Nb (5000x)

A Figura 46 exibe as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Mo, com magnificação de 5000x e tamanho de 5  $\mu\text{m}$ . Essas duas figuras mostram que os tamanhos das partículas variam entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  e estão aglomeradas com tamanho de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

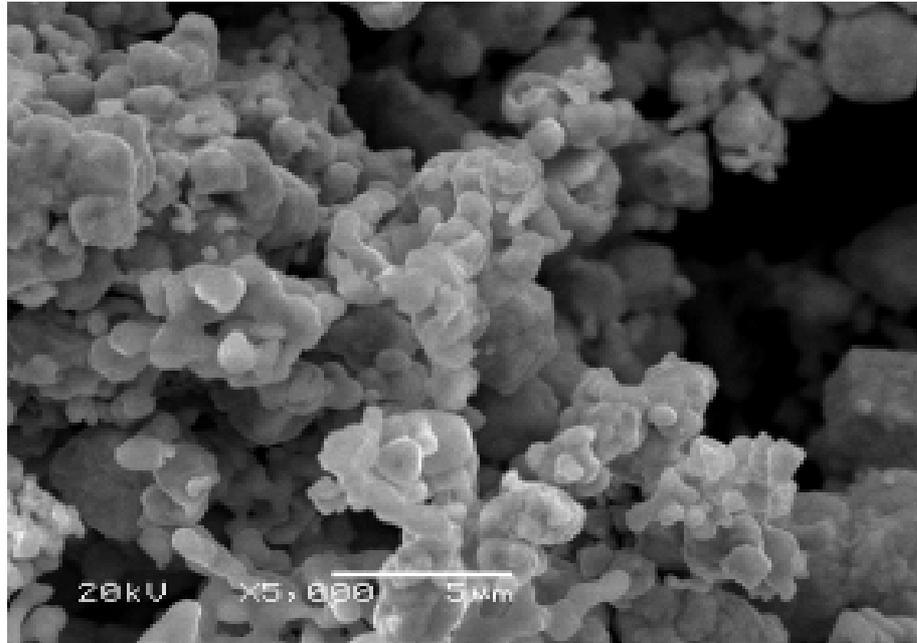


Figura 46 - Partículas da mistura WC-6Co-Mo (5000x)

A Figura 47 apresenta as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Cromo, com magnificação de 5000x.

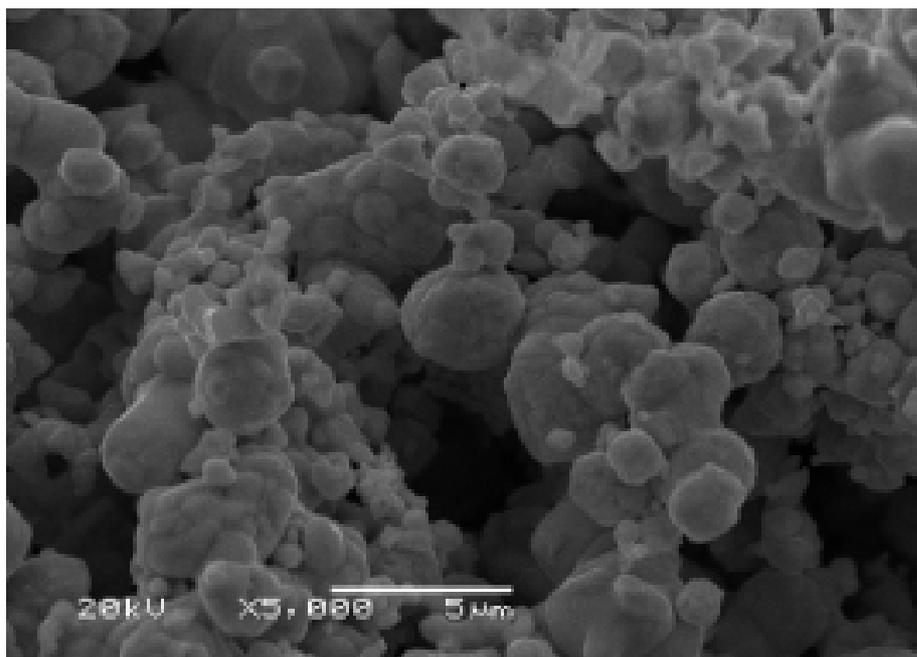


Figura 47 - Partículas da mistura WC-6Co-Cr (5000x)

A Figura 48 exibe as partículas de pó de WC-6Co com 1% de titânio, com magnificação de 5000x. Essas duas figuras mostram que os tamanhos das partículas variam entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  e estão aglomeradas com tamanho de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , não sendo possível distinguir o particulado do composto de metal duro e as partículas de pós elementares.

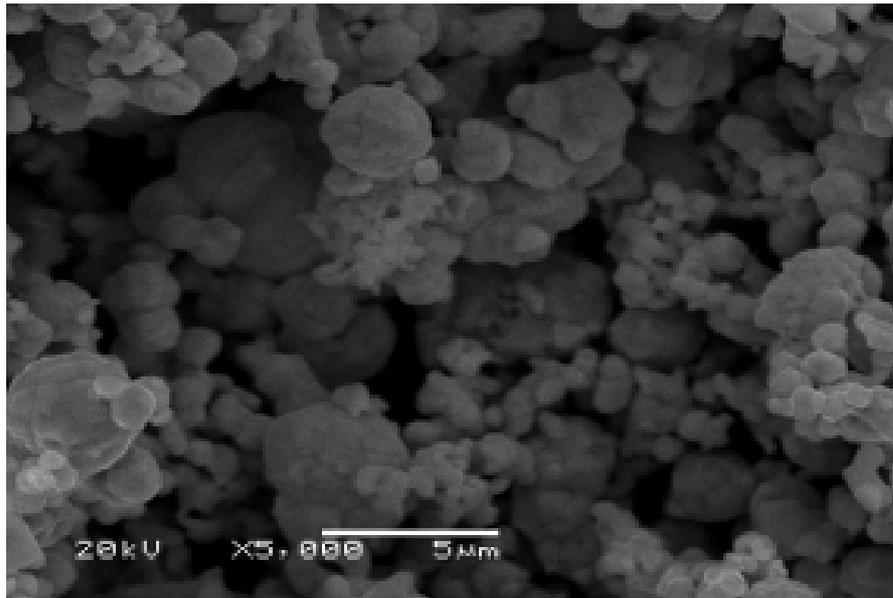


Figura 48 - Partículas da mistura WC-6Co-Ti (5000x)

## 4.2 SINTERIZAÇÃO

A sinterização foi realizada em atmosfera de argônio devido ao fato de ser um gás inerte. Sob ponto de vista científico, o vácuo é considerado a melhor atmosfera, pois viabiliza a sinterização de alguns metais cujos óxidos são dificilmente reduzidos, como o alumínio e o nióbio, entre outros. No entanto a sinterização a vácuo é bastante dispendiosa pela baixa taxa de produção e elevados custos de equipamentos.

Após a sinterização mediram-se as densidades das amostras, utilizando-se o princípio de Arquimedes, conforme a norma MPIF-95 [83]. A Figura 49 mostra duas amostras de WC-6CoCr, sendo a da esquerda compactada e a da direita sinterizada à 1450 °C. Observa-se a grande contração volumétrica e a baixa distorção da amostra em relação a sua geometria inicial.

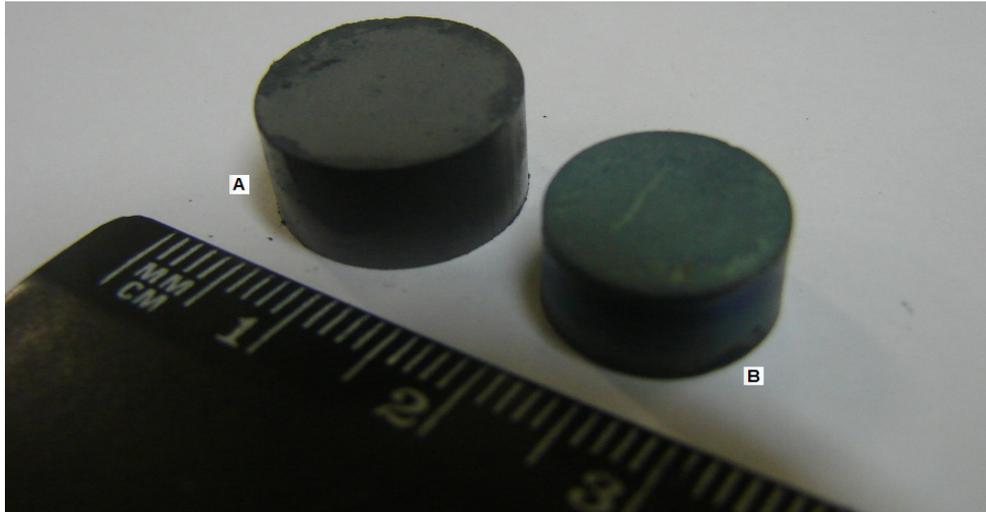


Figura 49 - Amostra à verde (A) e amostra de WC-6Co-Cr sinterizada à 1450 °C (B).

A Figura 50 mostra a densidade relativa dos compósitos WC-6Co, WC-6Co-Nb, WC-6Co-Mo, WC-6Co-Cr, WC-6Co-Ti para amostras sinterizadas à 1450 °C e evidencia que a densidade é alterada em função da densidade dos pós elementares.

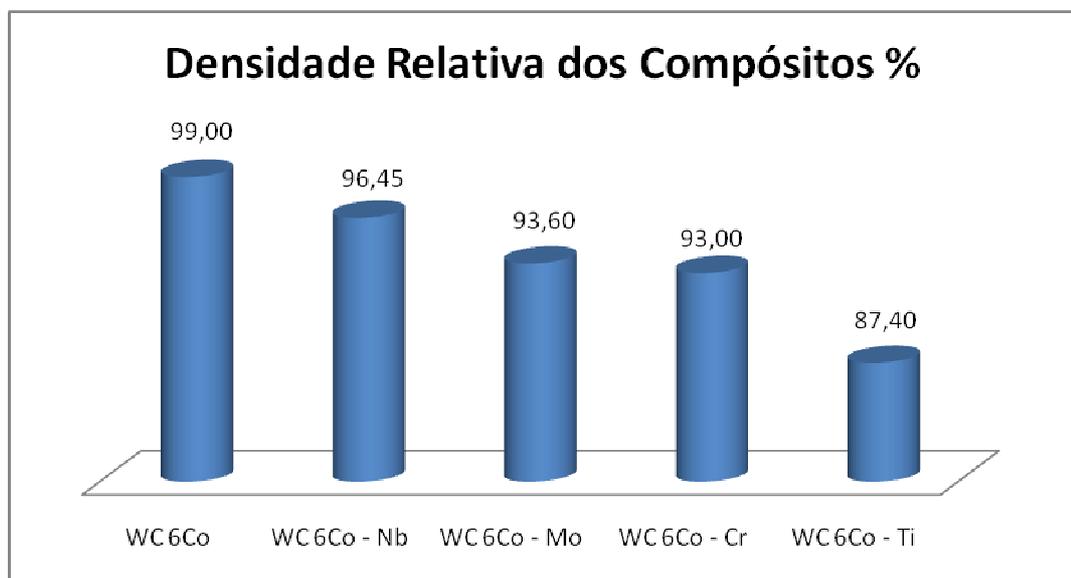


Figura 50 - Densidade relativa para os compósitos sinterizados a 1450 °C.

#### 4.3 MICRODUREZA

Na Tabela 8 estão apresentados os valores da microdureza Vickers obtidos com aplicação de carga de 500 gf durante 15 s para os diferentes compósitos estudados. Comparando a densidade do material sinterizado com a

dureza é de se esperar que os compósitos mais densos apresentem maior valor de microdureza.

Tabela 8 - Micro dureza e densidade em  $\text{g/cm}^3$  das amostras sinterizadas.

<b>Compósito</b>	<b>Densidade Sinterizado (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>Microdureza (HV, 500g)</b>
WC-6Co	14,75	1685 $\pm$ 20
WC-6Co-Nb	14,30	1603 $\pm$ 105
WC-6Co-Mo	13,90	1226 $\pm$ 148
WC-6Co-Cr	13,78	1602 $\pm$ 180
WC-6Co-Ti	12,93	1504 $\pm$ 104

A Tabela 8 mostra que o compósito de WC-6Co apresenta a maior densidade e a maior microdureza com a menor variação. Esta última característica corresponde o seu tipo de processamento na fabricação e obtenção do metal duro.

O metal duro de WC-6Co-Nb apresentou a segunda melhor densidade e microdureza, evidenciando uma melhor molhabilidade do nióbio em relação ao compósito comercial de WC-6Co durante a sinterização com a temperatura indicada.

O compósito de WC-6Co-Mo apresentou a terceira maior densidade do sinterizado e a pior microdureza dos compósitos estudados, isto pode significar uma boa molhabilidade do molibdênio em relação ao tungstênio, causando o crescimento de grão no compósito, porém a temperatura de sinterização está relativamente correta.

O compósito comercial WC 6Co com cromo apresentou a terceira microdureza em relação aos compostos de metal duro estudados com a segunda pior densidade.

O metal duro de WC-6Co-Ti apresentou a segunda menor microdureza e a menor densidade, sendo esta última influenciada diretamente com a densidade do titânio.

As microdurezas em Vickers das composições de metal duro correspondem com os valores da literatura, indicando a validação dos processos de mistura e homogeneização, balanço de massa, tempo e temperatura de sinterização.

#### 4.4 CONTRAÇÃO VOLUMÉTRICA

A Tabela 9 exibe uma relação entre a densidade e contração volumétrica para amostras de WC-6Co.

Tabela 9 - Contração volumétrica e densidade de sinterizado em g/cm<sup>3</sup>.

<b>Compósito</b>	<b>Densidade do Sinterizado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Contração volumétrica (%)</b>
WC-6Co	14,75	45,9
WC-6Co-Nb	14,30	43,1
WC-6Co-Mo	13,90	40,6
WC-6Co-Cr	13,78	38,5
WC-6Co-Ti	12,93	34,7

A Tabela 9 relaciona a densidade dos sinterizados dos compósitos com a contração volumétrica, que conforme indica a literatura deverá estar na faixa de 40 a 50%.

Segundo Seeber [42], o Ti possui elevada afinidade com o oxigênio, formando imediatamente uma camada passiva sobre a superfície exposta a atmosfera. Esses óxidos variam numa longa série estequiométrica, desde TiO até Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. A presença destas fases tende a aumentar a dureza e a resistência por solução sólida intersticial. Além disso, a elevada solubilidade do oxigênio causa oxidação superficial, normalmente esperada, além disso, ocorre a difusão deste elemento ao longo de uma camada abaixo da superfície ( $\alpha$  - case) endurecendo-a.

O titânio tem a molhabilidade limitada por causa da camada óxida e devido a estabilidade de seus óxidos exige atmosfera de sinterização muito pura em relação ao CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. Outra limitação esta na elevada temperatura de sinterização necessária para ocorrer a homogeneização devido a difusividade de elementos como o tungstênio

Assim, a razão de sinterização decresce e ocorre o aumento na quantidade de poros comunicantes. A baixa densificação das amostras esta associada a gradiente de tensões produzidas durante o transporte de massa entre as partículas. Ao mesmo tempo, a presença de uma camada passiva de óxido ao

redor das partículas, característica do titânio, pode impedir o contato entre as partículas, retardando a formação e o crescimento dos contatos de sinterização. A porosidade também pode ter sido influenciada pela presença do argônio da atmosfera de sinterização.

Os pós utilizados nesse experimento foram na forma elementar em função da disponibilidade. Porém, a forma elementar pode formar óxidos e com isto podem apresentar uma estabilidade completamente diferente, comparando com pós pré-ligados.

Os resultados das microestruturas nas figuras 51, 52, 53, 54 e 55 foram obtidos após o ciclo de sinterização de 1450 °C.

Em função das dimensões da superfície das amostras serem suficientemente grandes não foi necessário realizar o embutimento.

As amostras foram retificadas com o objetivo de eliminar os riscos e as marcas mais profundas da superfície, dando um acabamento a esta superfície, preparando-a para o polimento. Este processo de preparação das amostras foi executado com o emprego de máquina retificadora.

Antes de realizar o polimento foi feita uma limpeza na superfície da amostra, de modo a deixá-la isenta de traços abrasivos, solventes, poeiras e outros. A operação de limpeza foi feita por lavagem com água, podendo também ser realizada com líquidos de baixo ponto de ebulição (álcool etílico, fréon líquido, etc.) para que a secagem seja rápida.

O polimento visa um acabamento superficial isento de marcas, utilizando para este fim uma politriz mecânica. O agente polidor foi a pasta de diamante 5 µm, devido as suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desgaste. As propriedades de dureza, homogeneidade, elevada resistência à fragmentação e ação antioxidante caracterizam esse agente polidor.

A pasta misturada às partículas mantém em suspensão as partículas e regula a concentração do agente, permitindo efetuar cortes uniformes por toda a extensão da superfície da amostra. O pano de polimento escolhido foi de acordo com o tipo de agente polidor

Uma amostra lixada e polida está pronta para o exame macro ou microscópico desde que os seus elementos estruturais possam ser distinguidos uns dos outros, por meio da diferenciação de cor, relevo, falhas estruturais como trincas, poros, etc.

A Figura 51 apresenta a amostra sinterizada do compósito comercial WC-6Co com magnificação de 3000x na qual é possível visualizar os lagos de cobalto circundando os grãos de carbeto de tungstênio, que tiveram crescimento de grãos.

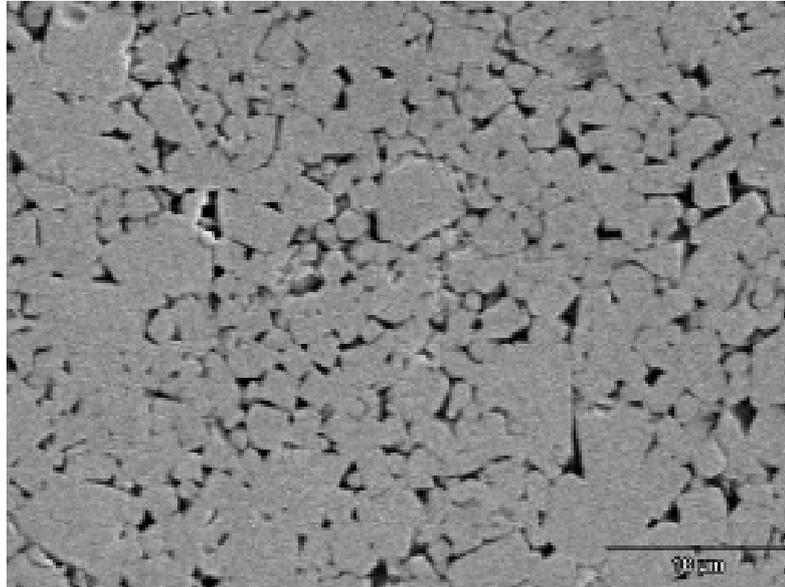


Figura 51 - Amostra sinterizada – WC-6C0

A Figura 52 apresenta a amostra sinterizada do compósito de metal duro WC-6Co-Nb com magnificação de 5000x, exibindo os grãos sem haver possibilidade de diferenciação dos grãos de carbeto de tungstênio.

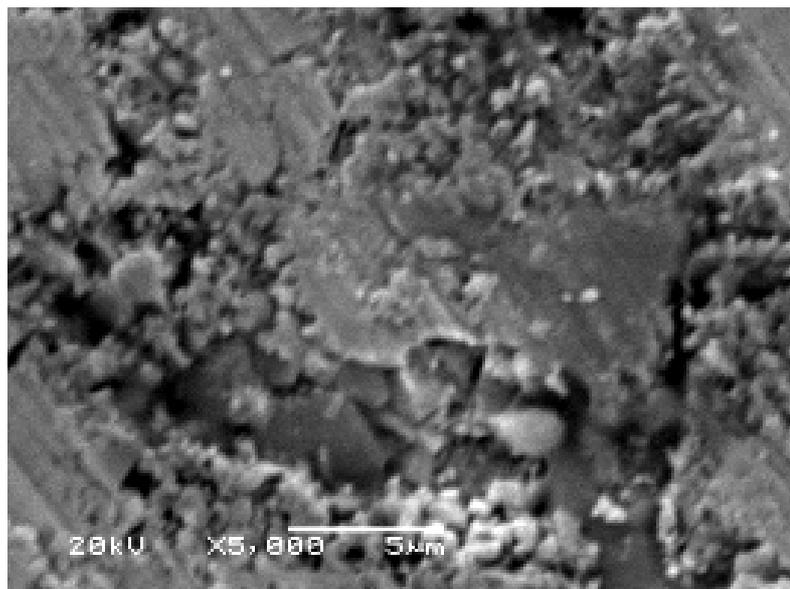


Figura 52 - Amostra sinterizada – WC-6C0-Nb

A Figura 53 exibe a amostra sinterizada do composto WC-6Co-Mo com magnificação de 5000x, na qual é possível visualizar os lagos de cobalto circundando os grãos de carbeto de tungstênio sem haver possibilidade de identificação do molibdênio, que tiveram crescimento de grãos.

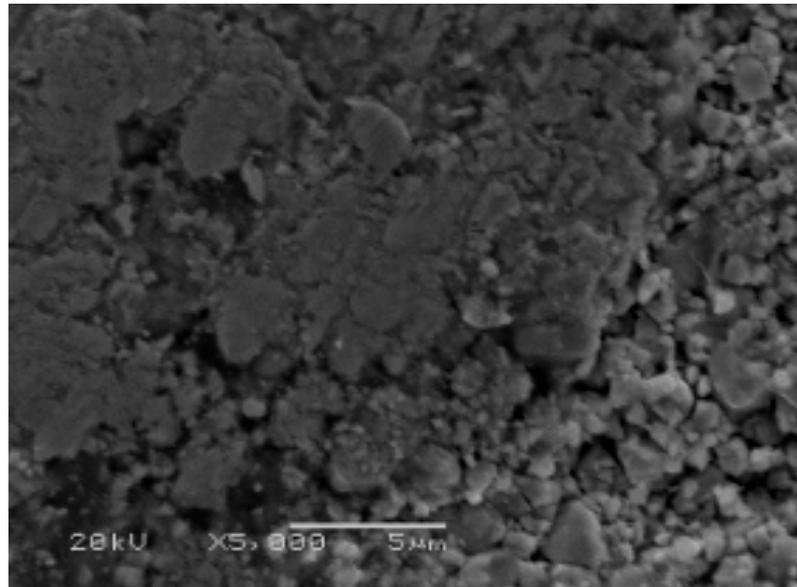


Figura 53 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Mo

A Figura 54 apresenta a amostra sinterizada do composto de metal duro WC-6Co-Cr com magnificação de 5000x, que apresenta os grãos sem diferenciação dos grãos de carbeto de tungstênio e o cobalto.

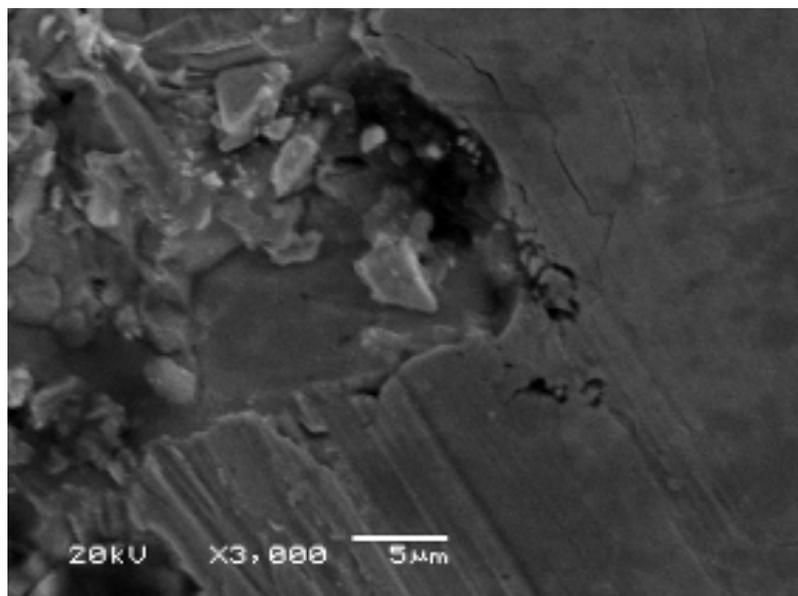


Figura 54 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Cr

A Figura 55 demonstra a amostra sinterizada do compósito WC-6Co-Ti com magnificação de 3000x, na qual é possível visualizar os pequenos grãos de carbeto de tungstênio sem haver possibilidade de identificação do titânio.

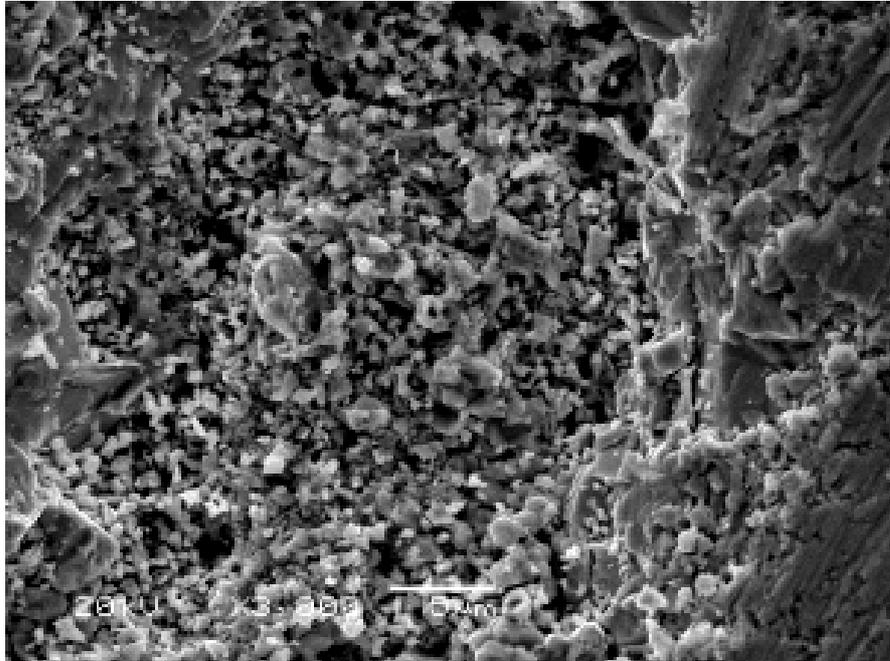


Figura 55 - Amostra sinterizada – WC-6Co-Ti

#### 4.5 ENSAIO DE CORROSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão das amostras analisadas, tendo como foco a comparação de resultados nas curvas de polarização potenciodinâmica e o potencial de corrosão.

Os ensaios das curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas em solução aerada 0,5 M em  $H_2SO_4$ , utilizando a velocidade de varredura de 30 mV/min para que fosse possível uma visão geral do comportamento eletroquímico dos metais duros sinterizados em relação as curvas em função do teor dos ligantes.

As curvas catódicas para WC-6Co-Mo e WC-6Co-Cr apresentam comportamento semelhante.

É possível observar nas curvas potenciodinâmicas que os potenciais de circuito aberto de ambos os corpos-de-prova estão coerentes e próximos de -0,31V SCE, bem como os coeficientes de Tafel.

A Figura 56 mostra a resistência à corrosão em função do pH para vários compósitos de metal duro.

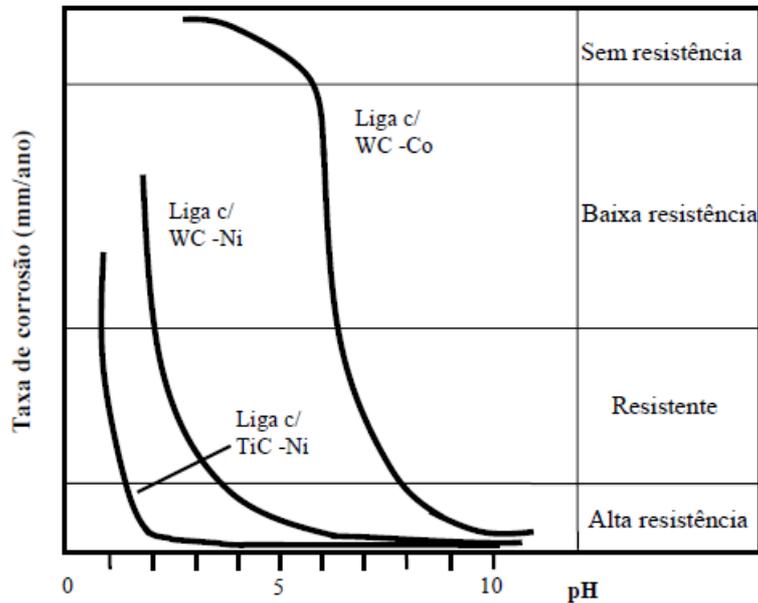


Figura 56 - Curva da resistência à corrosão em função do pH. [76]

A amostra de WC-6Co-Ti apresentou uma grande redução da corrente anódica quando comparada com as demais amostras.

A curva potenciodinâmica da amostra de titânio aparentemente não teve seu filme de óxido destruído, ou seja, o material está sofrendo corrosão mais lentamente, isto significa que é mais resistente.

A Figura 57 mostra a curva de polarização potenciodinâmica com as diferentes adições de 1 % de pós metálicos elementares. Observa-se que os potenciais das amostras referem-se ao eletrodo de calomelano saturado (SCE).

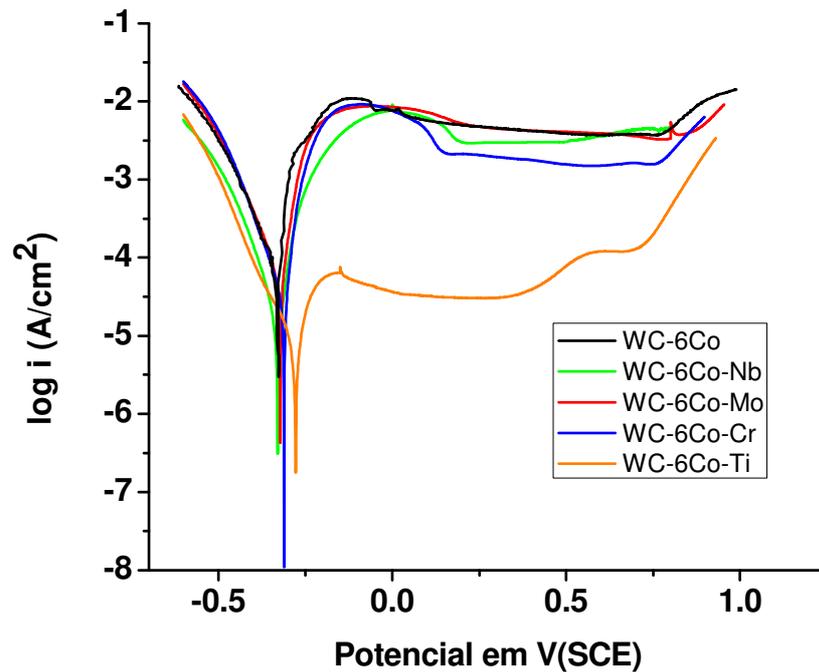


Figura 57 - Curva de polarização potenciodinâmica.

A amostra WC-6Co-Cr pode ter sofrido corrosão intergranular, devido à sensitização do cromo quando da sinterização.

O titânio e o cromo são os mais reativos o que causam a baixa contração volumétrica.

A partir dos gráficos foram obtidos os valores do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $J_{\text{corr}}$ ) pelo método da extrapolação de Tafel, conforme apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores do potencial de corrosão e densidade de corrente.

<b>Compósito</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (V)</b>	<b><math>J_{\text{corr}}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
WC-6Co	-0,33	$1,32 \times 10^{-4}$
WC-6Co-Nb	-0,32	$1,56 \times 10^{-5}$
WC-6Co-Mo	-0,32	$5,67 \times 10^{-5}$
WC-6Co-Cr	-0,31	$2,96 \times 10^{-5}$
WC-6Co-Ti	-0,28	$8,31 \times 10^{-6}$

A partir dos dados da Tabela 10 é possível concluir que há uma diferença nos valores do  $E_{corr}$ . O valor mais positivo (mais nobre) é observado na amostra WC-6Co-Ti, assim como a menor densidade de corrente de corrosão ( $J_{corr}$ ). A amostra de WC-6Co apresentou valor mais negativo de  $E_{corr}$  e maior  $J_{corr}$ .

A Tabela [11] compara os valores obtidos neste experimento com o trabalho de WEIDOW [81]. A composição da pré liga e dos pós adicionados são diferentes, bem como a temperatura de sinterização, a atmosfera e a carga do ensaio de dureza. Porém, é possível observar no experimento que o cromo possui a dureza maior com menor densidade, comparando ao outro trabalho.

Tabela 11 – Tabela comparativa de experimentos.

	WC	% liga	Temperatura C (atmosfera)	Compósito	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	
UFRGS	6 Co	1	1450 (Argônio)	WC-6Co	14,75	1685 ± 20	HV 500 gf
				WC-6Co-Nb	14,30	1603±105	
				WC-6Co-Mo	13,90	1226±148	
				WC-6Co-Cr	13,78	1602±180	
				WC-6Co-Ti	12,93	1504±104	
Chalmers University of Technology	10 Co	0,5	1410 (Vácuo)	WC-10Co	14,58	1397	HV3000 gf
				WC-10Co-V	14,50	1556	
				WC-10Co-Cr	14,50	1475	
				WC-10Co-Mn	14,55	1390	

A sinterização do metal duro com WC-Co ocorre em temperaturas entre 1.380 °C e 1.600 °C, dependendo do percentual de ligante, que pode variar de 6% a 25%. A quantidade de tungstênio dissolvido no compósito Co-W-C pode variar de 7% a 20% em peso e sua solubilidade é dependente do teor de carbono e influenciável pela velocidade de resfriamento e pureza.

Quanto menor a presença de carbono na liga, maior será a quantidade de tungstênio dissolvido, o que contribui para o aumento da resistência a ruptura por tração, dureza e alongamento.

A grande contração do metal duro durante a sinterização é devido a excelente molhabilidade do WC pela fase líquida, por volta de 1.300 °C.

Também as dimensões da peça não são as finais, pois 40 a 50% do volume compactado é porosidade que deverá desaparecer na sinterização, causando uma contração linear de 14% a 21%. O que depende basicamente da quantidade do ligante e dos parâmetros de sinterização.

O efeito da densificação tem influência sobre o controle dimensional das peças. À medida que o material densifica ocorre a contração com redução das dimensões da amostra.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu na produção e determinação das propriedades de densidade a verde, densidade relativa, microdureza, contração volumétrica de um material composto de WC 6% Co adicionado com 1% de Nb, Mo, Cr e Ti.

Os parâmetros do experimento demonstram que a curva de sinterização correspondeu de maneira satisfatória devido aos resultados de contração volumétrica e densidade do sinterizado.

A curva de compressibilidade determinou a pressão correta para a compactação em torno de 200 MPa, que não exige muito do ferramental e obtêm-se peças à verde com resistência na manipulação.

O percentual de metal adicionado no compósito comercial de metal duro WC-6Co é baixo para identificação do metal na micrografia dos pós no MEV.

A densidade a verde se comportou de acordo com os resultados encontrados na literatura, com faixa entre 7,5 a 8,5 g/cm<sup>3</sup>.

A densidade relativa mostra que o percentual de maior densificação ocorreu no compósito de WC-6Co, seguido pelo WC-6Co-Nb, WC-6Co-Mo, WC-6Co-Cr e WC-6Co-Ti, que apresentam esta tendência em função da molhabilidade do pó metálico com a matriz de metal duro.

A contração volumétrica pode indicar que a temperatura de sinterização utilizada foi abaixo da temperatura necessária para contração satisfatória, conforme indica a literatura dentro da faixa de 40 a 50%. Esta informação propõe um estudo mais detalhado dos dois últimos compósitos em relação a temperatura e o tempo efetivo de sinterização.

O titânio possui elevada afinidade com o oxigênio, formando imediatamente uma camada passiva sobre a superfície exposta a atmosfera. Esses óxidos variam numa longa série estequiométrica, desde TiO até Ti<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. A presença destas fases tende a aumentar a dureza e a resistência por solução sólida intersticial. Além disso, a elevada solubilidade do oxigênio causa oxidação superficial e ocorre a difusão deste elemento ao longo de uma camada abaixo da superfície ( $\alpha$  - case), endurecendo-o. O titânio tem a molhabilidade limitada por causa da camada óxida formada.

A microdureza das composições apresentou valores semelhantes com a literatura, validando novamente o processo de balanceamento de massa para obtenção das composições.

Nas microestruturas apresentadas não foi possível a identificação dos elementos de liga que foram adicionados devido a sua solubilização no WC 6Co.

No teste de polarização potencio dinâmico em ácido sulfúrico, a composição WC-6Co-Ti apresentou valor mais positivo do  $E_{corr}$  e com menor densidade de corrente de corrosão ( $J_{corr}$ ). Para a amostra de WC-6Co, apresentou valor mais negativo de  $E_{corr}$  e com densidade de corrente maior  $J_{corr}$ .

A maior resistência a corrosão da amostra de WC-6Co-Ti em relação às demais amostras pode ser atribuída devido à presença do ligante de titânio.

O melhor entendimento do comportamento de alguns materiais, diante de diferentes rotas de processamento, facilita a síntese de novos materiais.

A correta caracterização das propriedades das composições é importante para a fabricação dos ferramentais na obtenção dos anéis dos selos mecânicos, tendo o projeto e fabricação sido executados com sucesso.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado no experimento, são propostas algumas alternativas de estudos para a otimização de suas propriedades:

- estudar diferentes teores dos elementos nióbio, molibdênio, cromo e titânio, observar o seu comportamento e compará-los aos valores obtidos nesse trabalho;
- utilizar as diferentes composições do 94WC-6CoNb, 94WC-6CoMo, 94WC-6CoCr e 94WC-6CoTi com o ligante níquel;
- realizar o experimento em atmosfera de hidrogênio e/ou vácuo e analisar o comportamento do compósito;
- analisar o comportamento do sinterizado quanto à resistência ao desgaste;
- avaliar o custo referente a adição destas ligas;
- avaliar o tamanho de partícula.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BATALHA, G. F. **Produção e Propriedades Mecânicas de Carbonetos Sinterizados (Metais Duros WC-Co)**. 1987. Dissertação de Mestrado Engenharia Mecânica. UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina). Florianópolis, 1987.
- [2] GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Editora Metallum Eventos Técnicos, 2009. 320 p
- [3] RODRIGUES, M. F. **Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo**. 2006. 99 f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacases, 2006
- [4] VEPREK, S. The Search for Novel, Superhard Materials. **Journal Vacuum Science Technology**, Volume 17 (1999) 2401-2420. doi:10.1116/1.581977 (20 pages).
- [5] ESPINOZA, F .R. M. *et al.* Production of Carbides Cemented by Mechanical Alloying. **Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology**. 2001.
- [6] CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5.ed. Local: LTC, 2002. 361 p.
- [7] DA SILVA, A. G. P.; SCHUBERT, W. D.; LUX, B. The Role of Binder Phase in the WC-Co Sintering. **Materials Research**, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 59-62; 2002.
- [8] BORGES. L. H. F. **Sinterização termobárica e por fase líquida de metal duro WC 10%p Co usando pós nanométricos de WC**. 2006. 118 f. Dissertação de Mestrado. UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense). Campos dos Goytacases, 2007.
- [9] TORRES, C. S. **Estudo da Moagem de Alta Energia e Sinterização de Metal Duro WC-Ni**. 2009. 81 f. Dissertação de Mestrado. PPGEM UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre, 2009.
- [10] KURLOV, A. S.; Gusev, A. I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides. **Russian Chemical Reviews**, [S.l.], v. 75, n. 7, p. 617-636, 2006.
- [11] SCUSSEL, H. J. Friction and Wear of Cemented Carbides. **ASM Handbook**, Vol. 18, pp. 795-800, 1992.
- [12] CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do Pó**. 2. ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1988.

- [13] RIBAS, H I. **Resistência ao Desgaste Abrasivo de Metais Duros Sem Cobalto**. 1991. 63 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1991.
- [14] GURLAND, J.; BARDZIL, P. Relation of Strength, Composition and Grain Size of Sintered WC- Co Alloys. **Journal of Metals**, Cidade, 01 feb. 1995 J. Metals Volume 7. Pages: 311-15
- [15] GUTIERREZ, J. A. E. **Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de metal Duro**. 2002. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina). Florianópolis, 2002.
- [16] PINTO, G. B. **Análise do Efeito do Tempo da Moagem de Alta Energia no Tamanho de Cristalito e Micro deformação da Rede Cristalina do WC-Co**. 2008. 82 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.
- [17] GURLAND, J. **A study of effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys**. Trans. Am. Inst. Met. Eng. 200 (1954) Page 285-290 (Phase Diagram, Phase Relations, Morphology)
- [18] ROEBUCK, B. **Terminology, Testing, Properties, Imaging and Models for Fine Grained Hardmetals**. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 13 (1995) 265-279.
- [19] KLEIN, A. N., **Processamento de Materiais a Partir do Pó**. 1992. Monografia para concurso de Professor Titular da UFSC. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1992.
- [20] NORTH, B.; PFOUTS, W.R.; GREENFIELD, M.S. Pressure Sinter and HIP on Cemented carbides. **Metal Powder Report** Vol. 46 no. 12, pp. 40-45. 1991, p. 40-45, 1991.
- [21] POWEL, J. **Cemented Carbides in Engineering**. Technical File, [S.I.], n. 108, 1982.
- [22] KIM, Chang-Soo. **Microstructural- Mechanical Property Relationships in WC-Co Composites**. 2004. Tese. University Pittsburgh. [S.I.], 2004.
- [23] LOU. D *et al.* Interactions Between Tungsten Carbide (WC) Particulates and Metal Matrix in WC Reinforced Composites. **Materials Science and Engineering A**, [S.I.], v. 340, p.155-162, 2003.
- [24] HUPPMANN, W.J. Sintering to High Density. **The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology**, Vol. 21, pp. 183-188, 190, 191. July 1985
- [25] SCHWARZKOPF, P.; KIEFFER, R. **Cemented carbides**. New York: MacMillan, 1986.

- [26] KLEIN, A. N.; SALCEDO, R. ; ARROYO, I. K. Aços sinterizados de Elevada Resistência Contendo Nb, Mo, Mn e Si. In: 7° **CBECIMAT**, 1986, Florianópolis. Florianópolis, 1986, p. 351 – 355
- [27] SILVA, A. G. P.; ALVES, C. Teoria De Sinterização Por Fase Sólida: Uma Análise Crítica de sua Aplicação Cerâmica. **Cerâmica** v.44, n.289, São Paulo, Sep,1998.
- [28] DIAGRAMA DE ELLINGHAM. Disponível em <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Jchamorro/termodinamica/Diagramas%20de%20Ellingham.pdf>. Acesso em 03 fev. 2011.
- [29] QUELHAS, K. A. S. **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico**. 2007. 105 f. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- [30] SIMÕES, D. G. *et al.* **Síntese de Carbetos de Nióbio por Moagem de Alta Energia**. Revista Metalurgia e Materiais, ABM v 62 ed. 570, setembro, 2006.
- [31] GUEDES, B. C. F. *et al.* Moagem de Pós Compósitos Para Sinterização de Aços Reforçados por Adição de Carbetos. In: 17º **CBECIMat** - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006.
- [32] PEREIRA. A. C. **Análise de Capabilidade Para Avaliar a Influência da Geometria de Brocas Helicoidais em Furação Profunda de uma Liga de Alumínio**: Estudo de Caso. Curitiba, 2010. 142 p.
- [33] MURADAS, R. R. **Mecano-Síntese e Caracterização de Ligas de Ti-Nb-Sn**. 2007. 138 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2007
- [34] BRIGGS, J.Z. Molybdenum. Em: ASM Handbook: Metals Handbook, ASM International, v.2, 10th edition, p. 1140-1143, 1990.
- [35] GRGAC, P *et al.* Thermal stability of metastable austenite in rapidly solidified chromium–molybdenum–vanadium tool steel powder. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 375-377, p. 581-584, 2004.
- [36] ENDO, H. Technology Trends in Sintered Structural Parts. **Hitachi Powdered Metals Technical Report**, [S.l.], v. 1, p.3-8, 2002.
- [37] IMO. International Molybdenum Association. History, Properties. Disponível em [http://imoa.info/molybdenum/molybdenum\\_properties.html](http://imoa.info/molybdenum/molybdenum_properties.html). Acesso 20 jul. 2010.
- [38] SILVA, V. C. **Obtenção de Compósitos e matriz Metálica Através da Adição de TiCN e WC na Base de HSS tipo M2 via Metalurgia do Pó**. 2003. 131 f. Dissertação de Mestrado UDESC (Departamento de Engenharia Mecânica). Universidade do Estado de Santa Catarina . Joinville, 2003.

[39] BROOKS, C.R.; “*Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*”, ASM, Metals Park, Ohio, USA, p. 139 – 227, 1982.

[40] METALMUNDI. Disponível em: <<http://www.metalmundi.com/si/site/1263>>. Acesso em: 12 jun. 2010.

[41] TAYLOR, L. **Metals Handbook**: Properties and Selection of Metals. ASM: Ohio, 1961.

[42] SEEBER, Allan. **Estudo da sinterização de titânio puro em descarga elétrica luminescente em regime anormal**. 2008. 116 f. Tese de Doutorado (Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

[43] HAN, X.L *et al.* First-principles Study of the Effect of Hydrogen on the Ti Self-diffusion Characteristics in the Alpha Ti-H System. **Scripta Materialia**, [S.l.], v. 56, p. 77-80, 2007.

[44] HARA, Z. Increase of Sintering Rate of Titanium Powder During Cyclic Phase Transformation. **Powder Metall**, [S.l.], v. 24, p.41-46, 1981.

[45] Co-Nb (Cobalt-Niobium). Supplemental Literature Review. **Journal of Phase Equilibria**. Volume 21, Number 5, 495 p. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/x784w41260888732>>. Acesso em: 30 ago. 2011.

[46] Co-Mo (Cobalt-Molybdenum). Supplemental Literature Review. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**. Volume 28, Number 3, 300 p. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/c42744642868jk11>>. Acesso em: 30 ago. 2011.

[47] Co-Cr (Cobalt-Chromium). Supplemental Literature Review. **Journal of Phase Equilibria**. Volume 24, Number 4, 377-378 p. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/g7t112767561328h>>. Acesso em: 30 ago. 2011.

[48] Co Ti Phase diagram. **MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory**. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/coti.htm>>. Acesso em: 30 ago. 2011.

[49] FOGAGNOLO, J. B. Metalurgia do Pó. Disponível em: [www.saofrancisco.edu.br/cursos/.../linhadepesquisa\\_ligasmetalicas002.pdf](http://www.saofrancisco.edu.br/cursos/.../linhadepesquisa_ligasmetalicas002.pdf). Acesso em: 28 jul. 2010.

[50] Moreira, A. H., Apostila de Fabricação Mecânica - Metalurgia do Pó. Universidade Paulista. [S.l.:s.n.] 47 p

[51] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2. ed. Metal Powder Industries Federation: Princeton, 1994

- [52] ARROYO, I. K.; KLEIN, A. N., PALMA, E. S., Recentes Avanços na Técnica de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa. In: 7° CEBECIMAT, 1986, Florianópolis. [s.n.], 1986, p. 357-361
- [53] PAVANATI, H. C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em regime Anormal**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
- [54] GOMES, U. U. Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações. Natal: UFRN Editora Universitária, 1995.
- [55] GERMAN, R. M.; BOSE, A. Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997.
- [56] BARBOSA, L. P. **Caracterização quanto à corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados**. 1999. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais. IPEN SP.
- [57] PALMA, Ernani Sales. **Desenvolvimento de um aço sinterizado ligado ao manganês e fósforo**. 1985. 76 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, 1985.
- [58] ALLIBERT, C.H. Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powders. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, Vol 19, Issue 1 2001, p. 53-61.
- [59] VARELA, J. A. ; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido - parte I, Modelos teóricos. **Cerâmica**, [S.l.], v. 30, n. 172, p. 95-102, 1984.
- [60] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. Oxford Science Publications, 1993. 346 pp. [S.l.:s.n.].
- [61] SILVA J.R., **Estudo da Síntese e Sinterização de Pós Compósitos do Sistema Ta-Cu**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008, 74p
- [62] FUSÃO, D. **Estudo da extração de ligantes e da sinterização assistidas por plasma de peças produzidas por moldagem de pós por injeção**. 2007. 217 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, 2007.
- [63] BRITO, F. I. G. Um Estudo Teórico Sobre A Sinterização Na Metalurgia Do Pó. Disponível em <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/139/129>. Acesso em: 15 jul. 2010.

[64] MELO, F. C. L. **Efeito De Aditivos Na Sinterização De Carbetos De Boro**. 1994. 147 f. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares. São Paulo, 1994.

[65] ALVES, F. Jorge Lino. **Sinterização**. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~falves/3asinteriz.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2010.

[66] WOLF, F. G. **Modelagem da Interação Fluido-sólido para Simulação de Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo Lattice-Boltzmann**. 2006. 154 f. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

[67] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 95:65\_87, 1805.

[68] MANUEL, J. B. **Efeito da Moagem de Alta Energia na Microestrutura e nas Propriedades magnéticas do Compósito WC 6%Co**. 2008. 118 f. Tese de Doutorado. UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2008.

[69] MALISKA, A. M. **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados**. 1995. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1995.

[70] COBOS, A. **Estudo da Descarbonetação Durante a Sinterização por Plasma de Aço Carbono**. 2003. 71 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

[71] SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

[72] KNEWITZ, F. L. **Estudo comparativo de amostras de niti produzidas por metalurgia do pó**. 2009. 159 f. Dissertação de Mestrado UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande Sul). Porto Alegre, 2009.

[73] MARTINS, V. **Estudo das propriedades mecânicas dos compósitos WC-6Co, WC-10Co, WC-20Co, WC-6Co-6Ni, WC-6Co-12Ni obtidos por metalurgia do pó convencional para aplicação em anéis de selos mecânicos**. 2010. 127 f. Dissertação de Mestrado. UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre, 2010.

[74] NEVES, J. C. K. **Manutenção do teor de carbono na sinterização por plasma Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de injetados em aço ao carbono baixo liga**. 1999. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Ciências de Materiais). Universidade do Extremo Sul Catarinense. Florianópolis, 1999.

[75] MORONA, M. T. **Ensaio Eletroquímicos e Influência da Nitretação a Plasma na Resistência à corrosão do Aço Inoxidável ISO 5832-1**. 2007. 111 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

- [76] BERNADELLI, A. E. **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Ferramenta Inoxidável 15-5 PH**. 2007. Dissertação (PPGEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- [77] JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Department of Chemical and Metallurgical Engineering. University of Nevada, Reno. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [78] KAEFER, L. F. **Análise do Comportamento Eletroquímico de Revestimentos de Carbetos de Tungstênio Cimentados Obtidos por Aspersão Térmica**. 2004. Dissertação Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE). UFPR (Universidade Federal do Paraná). Curitiba, 2004.
- [79] COSTA, A. C. B. **Simulação de medidas de granulometria de WC em ligas de metal duro**. 2003. Tese de doutorado. UFRGN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2003. p. 5 -11.
- [80] RIBEIRO, J. L. S., **Fresamento do Aço VHSUPER nos Estados Recozido e Temperado com Metal Duro e Cermet**. 2007. 244 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais). UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais), 2007.
- [81] WEIDOW, J., *et al.* Effect of V, Cr and Mn additions on the microstructure of WC-Co. **Journal of Refractory Metals & Hard Materials** **27**, Stockholm, p. 817–822, 2009.
- [82] ACCHAR, W., *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of WC-Co Reinforced With NbC. **Materials Research**, V. 7, n. 3, p. 445-450, 2004.
- [83] METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. **MPIF 42**: method for determination of density of compacted or sintered powder metallurgy products. Princeton, N.J, 1995.