

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE METAL
DURO WC-NI**

Dissertação de Mestrado

Camila dos Santos Torres

Orientador: Prof. Dr. Lírio Schaeffer

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

**ESTUDO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE METAL
DURO WC-NI**

Camila dos Santos Torres
Engenheira Metalurgista

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

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre
2009

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Lirio Schaeffer pela orientação, disponibilidade, conselhos, observações na realização dos ensaios e estruturação desta dissertação.

Às Engenheiras Daiane Baptista, Elisabete Silva e Cíntia Gabriely Zimmer que me auxiliaram nas análises e disponibilizaram grande parte do seu tempo para que este trabalho fosse realizado.

Ao Engenheiro Fábio Knewitz pelas idéias e discussões indispensáveis na realização deste trabalho.

À FINEP pelo financiamento do projeto.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT	XIII
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Metal Duro.....	3
2.1.1 Carbetos de Tungstênio - WC.....	6
2.1.2 Natureza do Ligante: Níquel	8
2.2 Metalurgia do Pó	10
2.2.1 Mistura dos Componentes	12
2.2.2 Compactação	12
2.2.3 Sinterização	14
2.3 Moagem de Alta Energia.....	21
2.3.1 Variáveis do Processo.....	24
2.3.2 Tipos de Moinhos	28
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Processamento	33
3.1.1 Matérias Primas	34
3.1.2 Moagem de Alta Energia.....	34
3.1.3 Compactação do pó.....	35

3.1.4	Sinterização	36
3.2	Caracterização dos Pós	38
3.2.1	Análise de Tamanho de Partículas.....	38
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.3	Caracterização da Microestrutura e Propriedades do Material Sinterizado	39
3.3.1	Densidade	39
3.3.2	Avaliação das Características Microestruturais	40
3.3.3	Microdureza.....	40
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Caracterização dos Pós de Partida	41
4.2	Caracterização dos Pós Sintetizados.....	42
4.2.1	Efeito do Tempo de Moagem no Tamanho de Partículas	42
4.2.2	Evolução Morfológica das Partículas de Pó do Compósito	44
4.2.3	Microanálise por EDS	46
4.2.4	Compressibilidade das Misturas.....	50
4.2	Caracterização e Determinação das Propriedades do Material Sinterizado	52
4.2.3	Caracterização Microestrutural.....	52
4.2.1	Densidade	56
4.2.2	Microdureza.....	57
5.0	CONCLUSÕES.....	59
6.0	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7.0	BIBLIOGRAFIA	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de fases W-C.....	7
Figura 2.2 Efeito do níquel na resistência a corrosão de metais duros.....	10
Figura 2.3 Processo convencional de Metalurgia do Pó.....	11
Figura 2.4 Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação.....	13
Figura 2.5 Comparação entre compressibilidade de pós dúcteis e pós duros.....	14
Figura 2.6 Seção vertical do diagrama ternário W-C-Ni.....	16
Figura 2.7 Estágios da sinterização por fase sólida.....	17
Figura 2.8 Micrografia ilustrando o processo de sinterização no estágio inicial com a formação do pescoço.....	18
Figura 2.9 Estágios da sinterização por fase líquida.....	20
Figura 2.10 Ilustração de uma colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem de alta energia.....	22
Figura 2.11 Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem.....	23
Figura 2.12 (a) Moinho do tipo atritor e (b) principais componentes do moinho atritor (b)....	29
Figura 2.13 (a) Moinho do tipo Planetário Fritsh e (b) e esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem.....	30
Figura 2.14 (a) Moinho do tipo SPEX e (b) Esquema da movimentação do recipiente de moagem de um Moinho de vibração SPEX nas direções (X, Y, Z).....	31
Figura 3.1 Fluxograma do processo.....	33
Figura 3.2 Moinho atritor utilizado neste trabalho.....	35
Figura 3.3 Forno de sinterização utilizado neste trabalho.....	37
Figura 3.4 Gráfico indicando o perfil de temperatura utilizado na sinterização.....	37
Figura 4.1: Micrografia eletrônica de varredura do pó WC inicial.....	41
Figura 4.2: Micrografia eletrônica de varredura do pó Ni inicial.....	42

Figura 4.3: Efeito do tempo de moagem no tamanho de partículas (D_{90}).....	43
Figura 4.4: Micrografia do pó de WC-20Ni, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas.....	45
Figura 4.5: EDS dos pós com 1 hora de MAE.....	47
Figura 4.6: EDS dos pós com 2 horas de MAE.....	47
Figura 4.7: EDS dos pós com 4 horas de MAE.....	48
Figura 4.8: EDS dos pós com 8 horas de MAE.....	48
Figura 4.9: EDS dos pós com 16 horas de MAE.....	49
Figura 4.10: EDS dos pós com 32 horas de MAE.....	49
Figura 4.11: EDS dos pós com 64 horas de MAE.....	50
Figura 4.12: Curva de compressibilidade das misturas de WC-20Ni.....	51
Figura 4.13: Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas. Aumento 1000x, sem ataque.....	53
Figura 4.14: Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas. Aumento 1000x, ataque Murakami's.....	55
Figura 4.15: Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por 8 horas. Aumento 1000x, ataque Murakami's.....	56
Figura 4.16: Densidade do compósito sinterizado em função do tempo de moagem.....	57
Figura 4.17: Microdureza do compósito sinterizado em função do tempo de moagem.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades de diferentes tipos de metais duros.....	4
Tabela 2.2 Propriedades dos carbeto e ligantes do metal duro.....	5
Tabela 2.3 Propriedades dos metais duros com níquel.....	5
Tabela 2.4: Propriedades do níquel.....	8
Tabela 2.5 Comparação entre os tipos de moinhos.....	29
Tabela 3.1: Características dos pós de partida.....	34
Tabela 4.1: Tamanho médio de partículas.....	42

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

T – Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

m – massa da amostra [g]

ρ_T – densidade teórica da mistura [g/cm^3]

ρ_{TA} – densidade teórica do WC [g/cm^3]

ρ_{TB} – densidade teórica do Ni [g/cm^3]

m_A – massa de WC [g]

m_B – massa de Ni [g]

D10 – 10% de

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – “American Society of Testing and Materials” – Sociedade Americana de Ensaios e Materiais

CFC – Estrutura Cúbica de Face Centrada

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

HBM - Hottinger Baldwin Messtechnik

HC – Estrutura Hexagonal Compacta

LdTM – Laboratório de Transformação Mecânica

MAE – Moagem de Alta Energia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

MP – Metalurgia do Pó

PCA – Agente Controlador de Processo

RPM – Rotações por Minuto

RESUMO

O metal duro é um material compósito utilizado em diversas áreas de usinagem, mineração e construção civil, podendo ser aplicado diretamente em componentes de equipamentos de perfuração de petróleo e gás. O presente trabalho teve como objetivo principal a aplicação da técnica de moagem de alta energia visando produzir o compósito WC-Ni e estudar os efeitos do tempo de moagem nas propriedades do material. A moagem do metal duro WC-20Ni, partindo dos pós de WC e Ni, foi realizada para tempos de moagem de 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas. Os pós de partida foram caracterizados por granulometria à laser, MEV e EDS. Nas amostras sinterizadas foi realizada análise microestrutural por microscopia ótica, medição de microdureza e medida de densidade pelo método de Arquimedes. Os melhores resultados para o compósito WC-20%Ni, foram conseguidos para o tempo de 8 horas de moagem, onde a densificação e dureza alcançaram após a sinterização 97,09% e 1058 ± 54 HV respectivamente. Tempos de moagem maiores que 8 horas foram prejudiciais nas propriedades do material.

Palavras-chave: moagem de alta energia, metal duro, WC-Ni, metalurgia do pó, sinterização.

ABSTRACT

The hard metal is a composite material used in several areas of machining, mining and construction, it can be applied directly in components of the drilling equipment for oil and gas. This work had as main objective the application of high energy milling technique to produce the composite WC-Ni and studying the effects of time milling in the material properties. The milling of hard metal WC-20Ni, from the WC and Ni powders, was performed for milling times of 1, 2, 4, 8, 16, 32 and 64 hours. The starting powders were characterized by laser granulometry, SEM and EDS. Microstrutural analysis of the sintered samples was performed by optical microscopy, microhardness and density by Archimedes. The best results for the composite WC-20%Ni, was achieved for 8 hours milling, where the density and hardness reached after sintering 97.09% and 1058 ± 54 HV respectively. Longer times of milling, after 8 hours milling, provided a detrimental effect on the properties of the material.

Keywords: high energy milling, hard metal, WC-Ni, powder metallurgy, sintering.

1.0 INTRODUÇÃO

O metal duro é um material obtido a partir de carbetos de metais refratários, com tungstênio, molibdênio, titânio, nióbio, tântalo e cromo. É um compósito de matriz metálica composto por uma fase dura, os carbetos, e uma fase dúctil, o metal ligante, podendo ser cobalto, níquel ou ferro, que exerce o papel de ligante da fase dura, conferindo ao material a tenacidade adequada (1). Desde o início do século 20, os metais duros têm sido amplamente utilizados em muitos processos de fabricação que utilizam a sua combinação de alta dureza, tenacidade fratura e resistência ao desgaste.

O metal duro é utilizado em diversas áreas de usinagem, mineração e construção civil, podendo ser aplicado diretamente em componentes de equipamentos de perfuração de petróleo e gás. Entretanto as ferramentas de metal duro são na sua maioria importadas, o que causa atraso tecnológico ao país. Assim, a nacionalização da produção dessas ferramentas, através de uma tecnologia que possa ser viável economicamente, possibilita competir com produtos já existentes.

Este compósito é produzido por metalurgia do pó. As suas propriedades são dependentes da composição, das características dos pós de partida e do processo de fabricação. Portanto, o tamanho, forma e distribuição das partículas, a homogeneidade da microestrutura e a porosidade afetam as propriedades mecânicas do material. Este trabalho tem por objetivo investigar a influência da moagem de alta energia nas características dos pós WC-20Ni e o efeito destes pós na estrutura sinterizada.

A contribuição tecnológica da presente dissertação de mestrado consiste em produzir o compósito metal duro WC-20Ni para viabilizar o uso da sinterização por fase sólida como meio de consolidar metal duro na indústria, através da aplicação da técnica de moagem de alta

energia na etapa de processamento dos pós. Como contribuição científica foi determinada à influência dos parâmetros de moagem, sobre as características dos pós produzidos e seu efeito sobre as propriedades do material sinterizado.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre a obtenção do compósito metal duro WC-Ni pela rota da metalurgia do pó.

2.1 Metal Duro

O metal duro é composto por duas fases: a fase dura e frágil formada por carbeto (WC, TiC, TiCN), e a fase ligante (Co, Ni, Fe). Ambas as fases podem ser modificadas com o objetivo de alcançar as propriedades finais desejadas (2). A quantidade de ligante esta diretamente relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quanto maior a quantidade de ligante a dureza do material diminui e a resistência a fratura aumenta (3).

Metais duros são materiais compósitos com elevada dureza e relativamente elevada tenacidade à fratura, que oferecem alta resistência ao desgaste. Portanto, eles são utilizados em ferramentas de corte industrial e outras aplicações onde alta resistência ao desgaste é necessária (4). Algumas de suas principais aplicações são ferramentas de corte, matrizes de compactação e brocas para perfuração de poços de óleo e gás. Os compósitos de metais duros contribuem para diminuir custos e aumentar a vida útil das ferramentas comparadas a ferramentas de aço convencional.

Existem dois tipos de metais duros: carbeto cementado e cermets. Quando se fala de carbeto cementado geralmente refere-se ao compósito à base de WC e Co. Este compósito tem elevada tenacidade e boa resistência ao desgaste. Cermets contém carbetos de metais de transição, como carbeto de titânio (TiC) e carbeto de tântalo (TaC) e o ligante pode ser Ni ou Co. Eles têm uma menor tenacidade, mas maior dureza e resistência ao desgaste. Em muitos

casos, o TiC é utilizado em combinação com TiN dando o composto TiCN. A diferença entre carbetos cementados e cermets não é muito clara porque alguns autores indicam que os cermets são parte da família dos carbetos cementados (5).

Como mencionado acima, a composição clássica do carbeto cementado é WC-Co. Os grãos de WC proporcionam uma elevada dureza e resistência ao desgaste e o cobalto usado como ligante aumenta a tenacidade. As principais características microestruturais estão relacionadas ao tamanho de grão do WC, a ligação interfacial entre as duas fases e da fração de volume do ligante. Uma boa combinação de todos esses fatores confere propriedades adequadas para cada aplicação selecionada. A Tabela 2.1 mostra as propriedades básicas das principais composições do metal duro WC-Co e WC-Co com adição de um carbeto auxiliar (TiC, TaC, NbC ou MoC).

Tabela 2.1 Propriedades de diferentes metais duros (6).

Composição	Dureza (HV)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Ruptura Transversal (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Tenacidade à Fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)	Coefficiente de Expansão Térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	Densidade (g/cm^3)
WC-3Co	1900	7100	1600	673	8,5	5,0	15,25
WC-10Co	1625	6000	2280	580	10,8	5,5	14,50
WC-20Co	1050	3100	2850	490	14,5	6,4	13,55
WC-10Co-22(Ti, Ta, Nb, Mo)C	1500	5900	2000	510	9,0	6,1	11,40

Para melhorar a resistência à corrosão do metal duro em ambientes agressivos, outros metais são adicionados (7). É o caso do níquel, níquel-cromo e níquel-cromo-molibdênio. O níquel é mais resistente à corrosão do que o cobalto e o cromo forma um filme protetor estável. O composto WC-10Co-4Cr, por exemplo, é citada para aplicações, tal como, válvulas gaveta para controle do fluxo de óleo (8). Já o molibdênio é utilizado nas ligas de carbetos de tungstênio para assegurar resistência à corrosão por pite em meios contendo cloreto (8).

Como em todos os compósitos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes, podendo estas serem variadas para se

obter as características requeridas. A Tabela 2.2 mostra as propriedades básicas dos principais carbeto e ligantes do metal duro.

Tabela 2.2 Propriedades dos carbeto e ligantes do metal duro (6).

Material	Dureza (HV)	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (µm/m·K)
WC	2200	HC	2800	15,63	696	5,2
TiC	3000	CFC	3100	4,94	451	7,7
VC	2900	CFC	2700	5,71	422	7,2
HfC	2600	CFC	3900	12,76	352	6,6
ZrC	2700	CFC	3400	6,56	348	6,7
NbC	2000	CFC	3600	7,80	338	6,7
TaC	1800	CFC	3800	14,5	285	6,3
Co	<100	CFC/HC	1495	8,9	207	16,0
Ni	<100	CFC	1455	8,5	207	15,0

Metais duros com níquel ou ferro apresentam tenacidade similar aos metais duros com cobalto. Entretanto, o composto WC-Ni/Fe é referido por ter um valor de tenacidade maior quando comparado ao WC-Co. Metais duros com Ni-Cr, Ni-Co-Cr, Ni-Co-Cr-Mo como ligantes são citados por manter a tenacidade quando usados em atmosferas corrosivas e em altas temperaturas (9). A Tabela 2.3 lista algumas propriedades dos metais duros contendo níquel como ligante.

Tabela 2.3 Propriedades dos metais duros com níquel (10).

Composição	Densidade (g/cm³)	Tamanho de Partícula do WC (µm)	Dureza (HV)
WC-5Ni	15,13	1,14	1322
WC-10Ni	14,56	1,17	1125
WC-20Ni	13,68	0,93	832

2.1.1 Carbeto de Tungstênio - WC

O carbeto de tungstênio foi descoberto por Henri Moissan em 1893 durante a sua busca por um método para fabricação de diamantes sintéticos (11). Ele descobriu que a dureza do WC é comparável à do diamante. Este material, no entanto, revelou-se tão frágil que o seu uso comercial foi seriamente limitado. Posteriormente, pesquisas focaram na melhoria da sua tenacidade, e importantes contribuições para o desenvolvimento do metal duro foram feitas em 1920 por Karl Schröter (11).

Devido as suas propriedades, o carbeto de tungstênio (WC) está presente em diversas áreas da indústria automobilística, mecânica, química, eletrônica e aeroespacial entre outras. O carbeto de tungstênio pertence ao grupo dos materiais cerâmicos de grande importância industrial e é o principal constituinte dos metais duros (12). O WC é um composto frágil, com dureza entre 1.300 e 2.200 HV, dependendo da direção cristalográfica (13). Possui um conjunto de propriedades como alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, alta resistência ao choque térmico, condutividade térmica e boa resistência à oxidação (12).

No sistema binário do W-C existem principalmente dois carbonetos constituintes o WC e o W_2C . A principal desvantagem do carbeto de tungstênio é o seu baixo calor de formação. Esta propriedade faz com que os compostos de carbeto de tungstênio sejam facilmente dissolvidos em metais fundidos (14). A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases W-C em temperaturas elevadas, onde podemos verificar que a faixa onde o WC tem estequiometria desejada é muito estreita (área em azul), seguindo assim até temperaturas mais baixas, por este motivo, é muito difícil obter uma fase pura de WC (15).

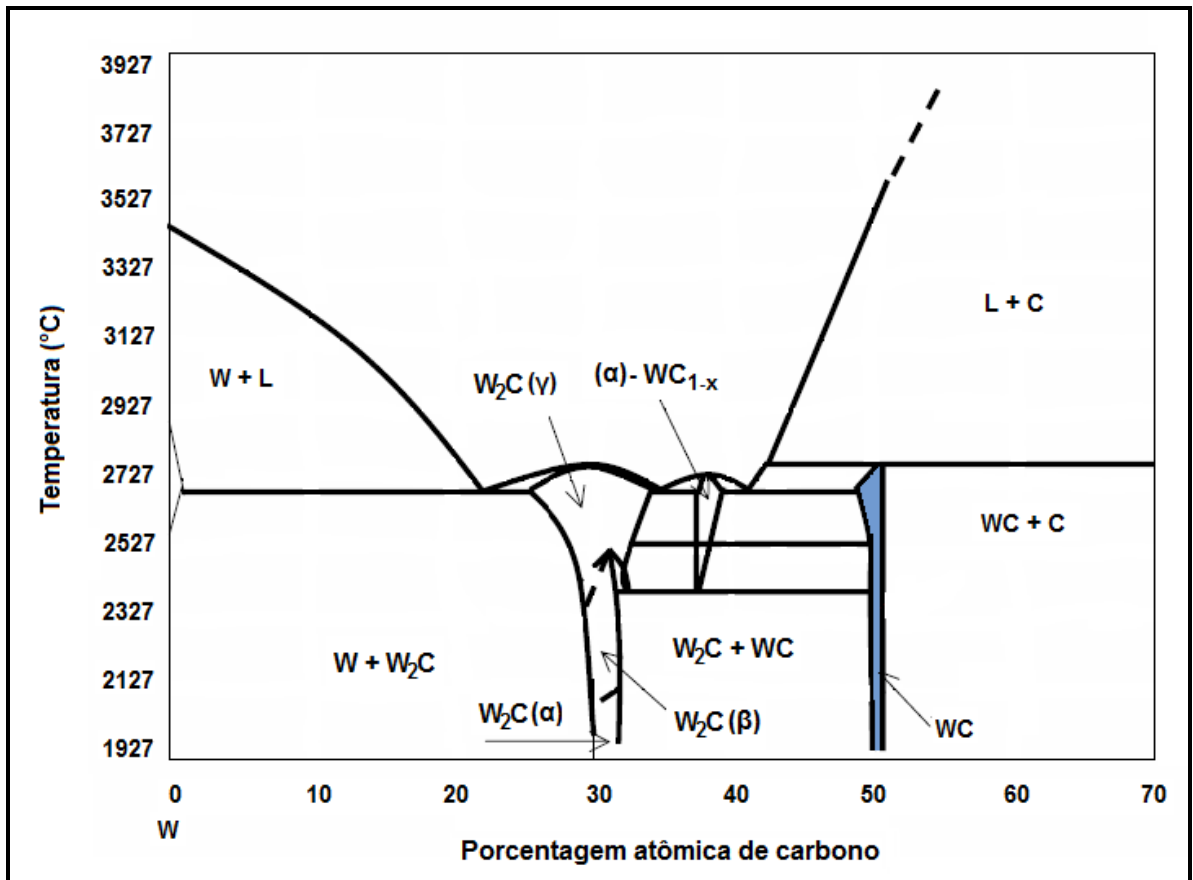


Figura 2.1 Diagrama de fases W-C (adaptado de 16).

Estudos mostraram que a dependência da temperatura de máxima solubilidade do carbono no tungstênio pode ser representada por uma linha e mostra que a máxima solubilidade do carbono no tungstênio na temperatura eutética de 2710°C é de 0,70% atômica (17).

Um controle do teor de carbono no metal duro é muito importante, já que uma pequena variação na quantidade ideal de carbono pode influenciar na ocorrência de grafita livre ou compostos ternários, ambos indesejáveis, pois comprometem as propriedades do produto final (18).

2.1.2 Natureza do Ligante: Níquel

O níquel é um dos metais mais importantes e versáteis da indústria. É um elemento de liga essencial em ferros fundidos, aços e ligas não ferrosas. O níquel também se destaca pela sua relativa resistência a oxidação e corrosão, sendo mais duro que o ferro. A Tabela 2.4 lista as propriedades básicas do níquel.

Tabela 2.4 Propriedades do níquel (19).

Densidade (g/cm³)	8,50
Temperatura de fusão (°C)	1455
Temperatura de ebulição (°C)	2913
Condutividade elétrica (10⁶/m Ω)	14,38
Condutividade térmica (W/ m·K)	91,2
Módulo de Young (GPa)	207
Dureza (HV)	64
Estrutura cristalina	CFC

A utilização do níquel é ampla na produção de aços inoxidáveis e ligas especiais. Também é empregado na fabricação de baterias recarregáveis, reações de catálise, moedas, revestimentos metálicos e fundição. O uso do níquel é considerado crescente em diversos setores da indústria, onde se destaca na informática, aeronáutica e energia, especialmente a nuclear.

O uso do cobalto como ligante apresenta alguns problemas. Em particular o cobalto é raro, e conseqüentemente caro, e também tem menor resistência à corrosão em ambientes aquosos e ácidos (20). Várias pesquisas para encontrar um ligante alternativo para o metal duro WC foram feitas. Holleck (21) e Prakash et al. (22) demonstraram que o ferro e/ou níquel, com pequenas adições de cobalto, podem ser usadas como ligante proporcionando propriedades comparáveis ao cobalto.

No início da história dos metais duros, especialmente na indústria alemã durante e após a Segunda Guerra Mundial, alguns esforços foram feitos para produzir metais duros com ferro

como ligante (23). Estes metais duros nunca entraram no mercado com sucesso e rapidamente desapareceram devido às propriedades deletérias ou dificuldades na produção de qualidades estáveis.

No final dos anos 1970 pesquisas sobre uma ampla gama de ligas-(Fe/Ni/Co) mostraram que metais duros com ligantes de ferro têm melhores propriedades, como maior dureza, resistência e tenacidade, em comparação aos metais duros com Co como ligante. Com base nesta pesquisa, algumas classes de metais duros para ferramentas de corte e abrasão foram desenvolvidas e lançadas no mercado no final dos anos 1990 (23).

A adição de níquel, ao ligante usual cobalto, no carbeta de tungstênio (WC), ou a inteira substituição do cobalto pelo níquel, sempre melhora a resistência à corrosão e oxidação dos metais duros. O níquel, no entanto, não tem uma molhabilidade nas partículas de WC tão eficaz quanto o cobalto, e seu uso também resulta em um sacrifício da resistência, dureza e resistência ao desgaste. A resistente à corrosão das classes de WC-Ni, que geralmente contenham de 6 a 10% de níquel, são utilizadas em componentes que entram em contato com fluidos corrosivos, por exemplo, válvulas, bocais, e selos mecânicos. Classes de metais duros contendo de 3 a 9% de Ni-Co-Cr também tem sido utilizados em ambientes químicos agressivos.

O níquel é um ligante superior para o carbeta de titânio (TiC) e, portanto é utilizado em todos os materiais de TiC, independentemente da necessidade de resistência à corrosão. Para aplicações resistentes à corrosão, níquel puro (6 a 10%) é utilizado. Para aplicações resistentes à oxidação, TiC-NiMo₂C contendo de 12,5 a 22,5% de Ni são utilizados.

A Figura 2.2 compara a resistência à corrosão versus pH de três diferentes tipos de metais duros: WC-Co, WC-Ni e TiC-Ni. Ambos os materiais que contém níquel apresentam resistência à corrosão superior.

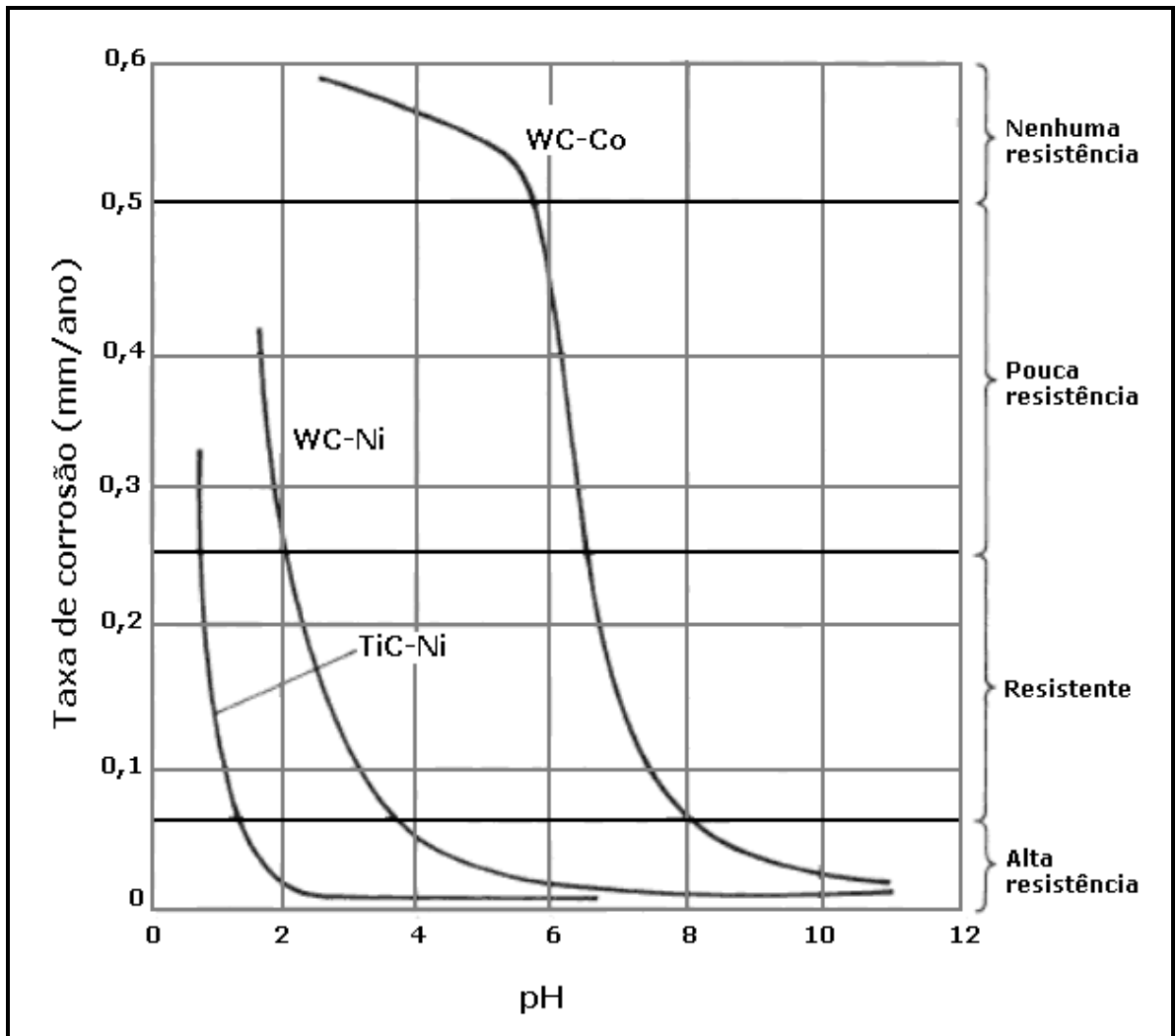


Figura 2.2 Efeito do níquel na resistência a corrosão de metais duros (19).

2.2 Metalurgia do Pó

A tecnologia do pó é, às vezes, uma rota alternativa na produção de produtos e, outras vezes, a única alternativa de produção. Neste trabalho, a rota utilizada para a obtenção do compósito WC-Ni é a 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 atualmente a metalurgia do pó venha sendo utilizada em larga escala, tais como, o número

reduzido de operações na produção da peça acabada, em relação a outros processos, e o aproveitamento quase total da matéria prima (24).

A técnica da metalurgia do pó apresenta características únicas como obtenção de composição química desejada e, conseqüentemente, distribuição de fases variadas (17). A metalurgia do pó convencional envolve etapas que consistem em: mistura dos componentes, compactação e sinterização (Figura 2.3).

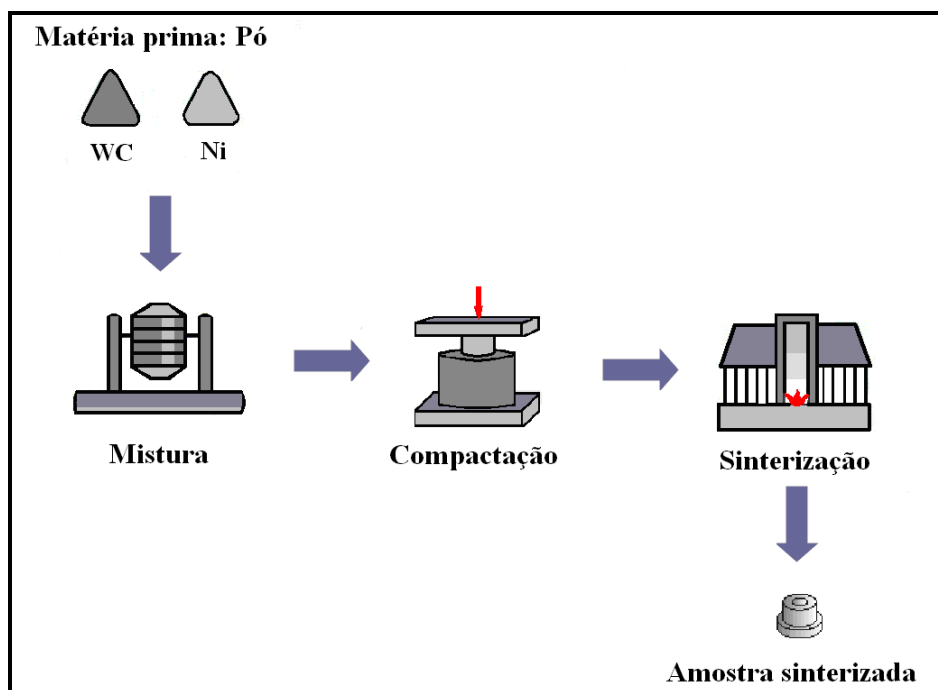


Figura 2.3 Processo convencional de Metalurgia do Pó.

Para se trabalhar com a metalurgia do pó é necessário conhecer detalhadamente a aplicação pretendida (função, tipo de solicitações mecânicas, térmicas, químicas). Isto permite a especificação técnica do produto que se deseja produzir. A especificação técnica do produto (conjunto de propriedades) é fundamental na escolha da matéria prima, isto é, a escolha dos pós que possuam as características e as propriedades adequadas. Estas propriedades (tamanho e distribuição do tamanho de partículas, superfície livre específica, propriedades mecânicas, químicas e termodinâmicas), em conjunto com os parâmetros de compactação e sinterização, são decisivas na definição da microestrutura e propriedades da peça sinterizada (28).

Nos últimos anos um maior desenvolvimento científico e tecnológico, permitiu a obtenção de peças com melhores propriedades mecânicas, levou a uma rápida expansão da tecnologia e do mercado de peças sinterizadas. A facilidade de automação completa do ciclo produtivo, bem como, a versatilidade na obtenção de componentes acabados com estreitas tolerâncias dimensionais, características próprias da metalurgia do pó, contribuíram para a sua expansão (21).

2.2.1 Mistura dos Componentes

A mistura adequada dos componentes, na proporção desejada, é essencial para finalizar uma peça após a sinterização, dentro das propriedades mecânicas desejadas. Esse processamento tem basicamente dois objetivos: dar ao pó condições necessárias ao processamento posterior, e produzir pós com boa dispersão dos constituintes (23).

A mistura uniforme proporciona uma microestrutura homogênea ao final do processo. E para melhorar esta homogeneização é adicionado a mistura, um lubrificante, com a função de diminuir o atrito entre partículas da mistura e também das partículas com a parede do molde durante a compactação (24).

2.2.2 Compactação

A compactação de peças é responsável pela definição da geometria e densificação da mistura de pós. As matrizes empregadas têm o formato do produto final desejado. O tamanho da matriz deve ser superior ao tamanho do produto final para permitir a retração dimensional que ocorre durante a fase final de sinterização. Estas matrizes possuem um alto custo e geralmente são feitas normalmente são feitas com revestimento de carbetos de tungstênio. Geralmente, as pressões utilizadas na compactação a frio são da ordem de 200 MPa, o uso de pressões muito elevadas provocam maior desgaste da matriz (25).

O comportamento dos pós, quando submetidos à compressão é mostrado na Figura 2.4. No estágio inicial com a introdução de força mecânica, ocorre um rearranjo das partículas soltas para um denso empacotamento. Subseqüentemente, os pontos de contatos se deformam com o aumento da força mecânica. Finalmente, as partículas sofrem ampla deformação plástica (26).

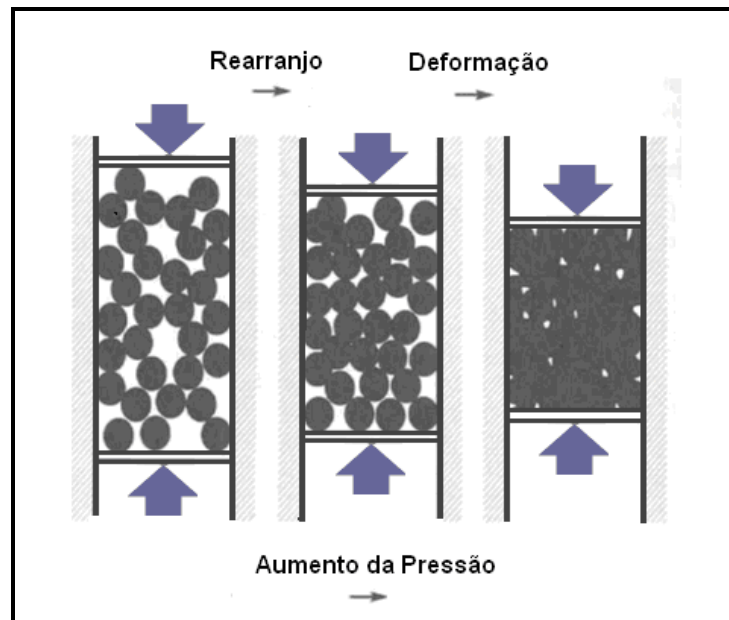


Figura 2.4 Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação (27).

Após a compactação é obtido um compactado denominado de corpo verde, que possui densidade chamada de densidade verde, cujo valor obtido depende da pressão aplicada e da compressibilidade dos pós (18).

A principal variável que afeta a compactação é a compressibilidade do pó, que pode ser definida como a extensão segundo a qual uma massa de pó pode ser densificada pela aplicação de pressão. A compressibilidade é uma característica importante, pois determina a pressão a ser exercida pelo ferramental para se conseguir uma determinada densidade da peça.

A compressibilidade do pó é uma propriedade inerente a cada material, sendo um método bem usado no controle de qualidade e no controle de produção do pó metálico, por meio de construção de curvas de compressibilidade (28).

Enquanto nos pós dúcteis a principal etapa de densificação é a compactação, nos materiais duros (cerâmica, tungstênio e ligas, compostos particulados) a principal etapa de densificação é a sinterização. Assim, é necessário maior sinterabilidade dos materiais duros, devendo-se adaptar com as elevadas variações dimensionais que ocorrem durante a sinterização (29). A Figura 2.5 mostra esquematicamente, a diferença de comportamento, entre pós dúcteis e duros, durante a compactação.

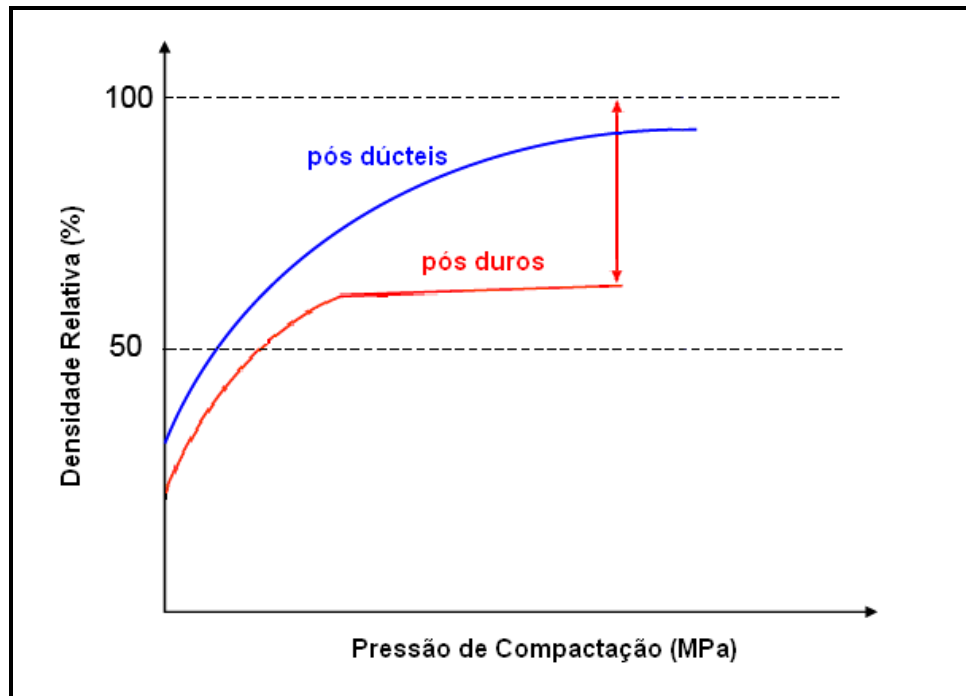


Figura 2.5 Comparação entre compressibilidade de pós dúcteis e pós duros. Adaptado de (29).

2.2.3 Sinterização

A sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida através da redução da

área superficial específica. O resultado é a formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços, de união interpartículas, levando o sistema a densificação e a contração volumétrica (30).

No processo de fabricação do metal duro a sinterização é uma das etapas mais importantes, uma vez que é nesta etapa que o compactado resultante da conformação dos pós é exposto à máxima temperatura. Durante este processo, várias mudanças ocorrem na estrutura do metal duro, entre elas a densificação e o crescimento de grãos. No processo de fabricação do metal duro, o objetivo principal é obter um corpo sinterizado com distribuição de tamanho de grãos bem definidos, com densidade máxima e livre de defeitos.

A sinterização como a etapa mais complexa na rota da metalurgia do pó, é influenciada por diversos parâmetros (solubilidade mútua, molhabilidade, etc.) que atuam simultaneamente no processo e a diversidade de sistemas impossibilitou até o momento elaborar um modelo único de sinterização que seja capaz de atender os mais variados e possíveis sistemas (31). Os tempos e temperaturas de sinterização são escolhidos visando obter-se um corpo com porosidade, tamanho de grão, resistência mecânica, rigidez ou qualquer outra propriedade definida.

Existem, dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com a sinterização por fase sólida é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida (32).

A sinterização do metal duro esta baseada nos mecanismos associados ao surgimento da fase líquida, tais como rearranjo das partículas sólidas, dissolução e precipitação de fases e o crescimento de grãos de WC (18).

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 (1).

A sinterização em fase líquida do metal duro, geralmente é realizada em forno à vácuo ou com atmosfera controlada. O compactado é aquecido até a temperatura acima da eutética do diagrama pseudo-binário WC-Ni, onde ocorre a sinterização por fase líquida (6).

A Figura 2.6 mostra um corte vertical do diagrama ternário W-C-Ni, nota-se uma região bifásica, onde coexistem WC e a fase ligante β , (solução sólida de Ni com W e C). Trata-se de uma região estreita em relação ao teor de carbono, mostrando que uma pequena variação desta, causará a precipitação das fases β , η e carbono. (18, 1)

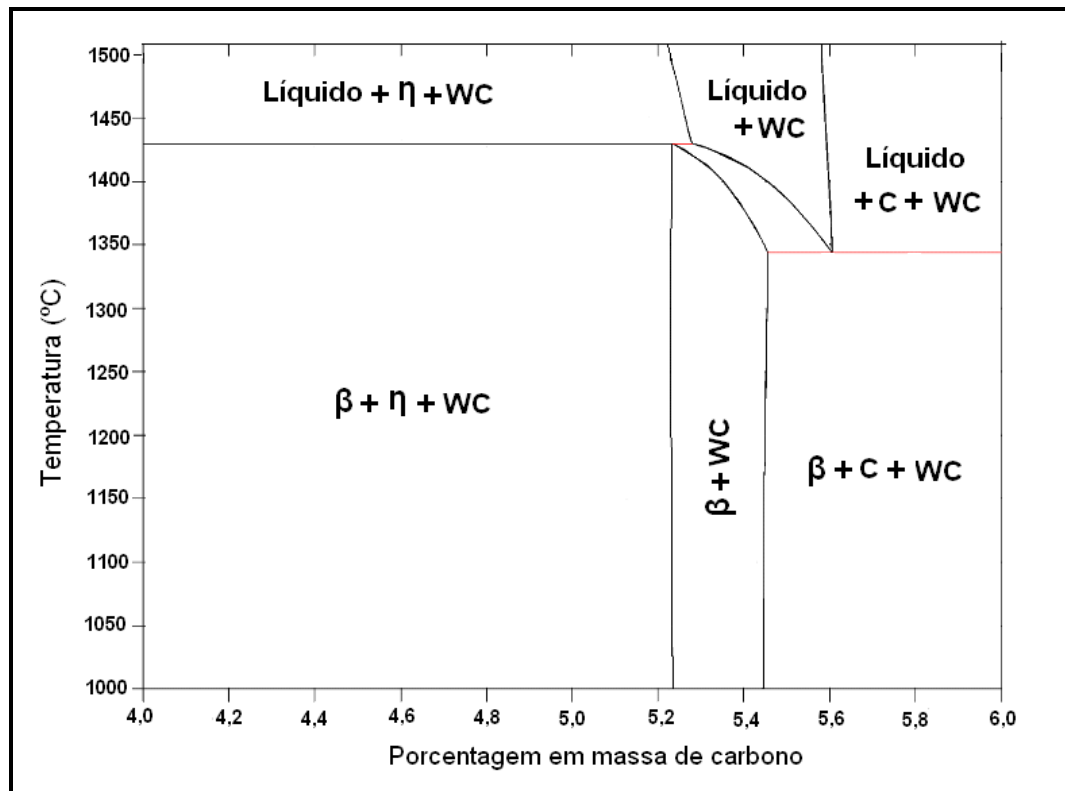


Figura 2.6 Seção vertical do diagrama ternário W-C-Ni. Adaptado de (33).

2.3.2.1 Sinterização por Fase Sólida

Sinterização em fase sólida corresponde ao processo de sinterização onde não ocorre a formação de fase líquida (32). A energia livre superficial total de um sistema de partículas é

considerada a força motriz do processo de sinterização que tem origem na redução de área superficial específica, o qual produz a minimização de energia livre total (34).

Durante a sinterização por fase sólida ocorrem várias mudanças na microestrutura, que permitem a divisão deste processo em estágios. Os estágios de sinterização são observados a partir de mudanças geométricas onde os poros têm sua forma totalmente definida enquanto diminuem de tamanho. A Figura 2.7 exemplifica os estágios da sinterização por fase sólida.

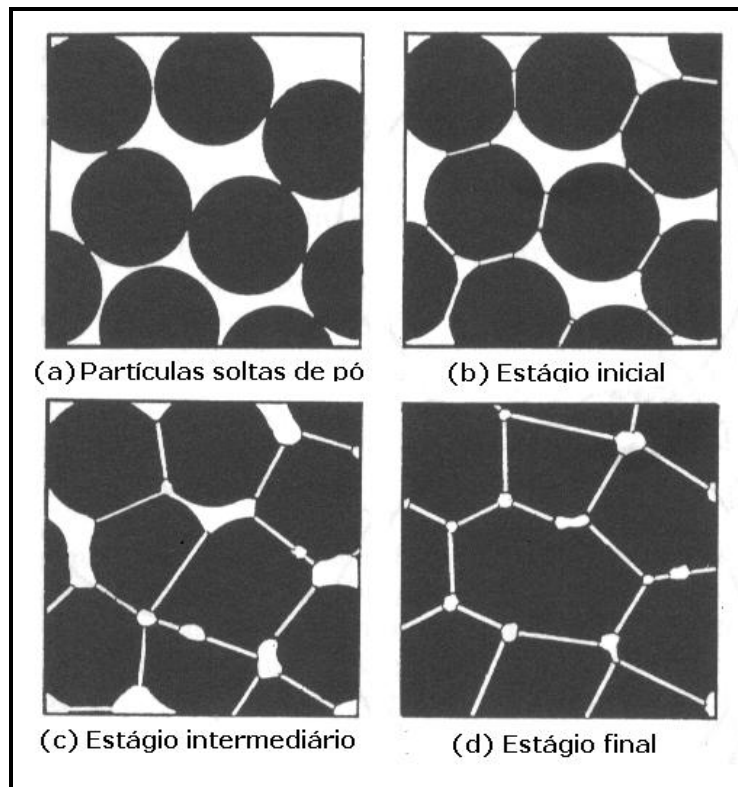


Figura 2.7 Estágios da sinterização por fase sólida (35).

No primeiro estágio ocorre a sinterização inicial, onde as partículas de pó são rearranjadas e ocorre a formação de uma ligação forte ou pescoço, nos pontos de contato entre as partículas, a Figura 2.8 mostra uma micrografia, onde pode-se observar a formação deste pescoço. Com o avanço do processo os poros diminuem, reduzindo muito a taxa de sinterização e tornando-a muito sensível à morfologia do contorno de grão/poro. A densidade relativa aumenta em aproximadamente 10%, com uma redução da área superficial superior a 50% do valor original. Neste estágio a cinética é dominada pelo gradiente de curvatura

próximo ao pescoço. Os poros são abertos e totalmente interconectados, porém sua forma não é suave.

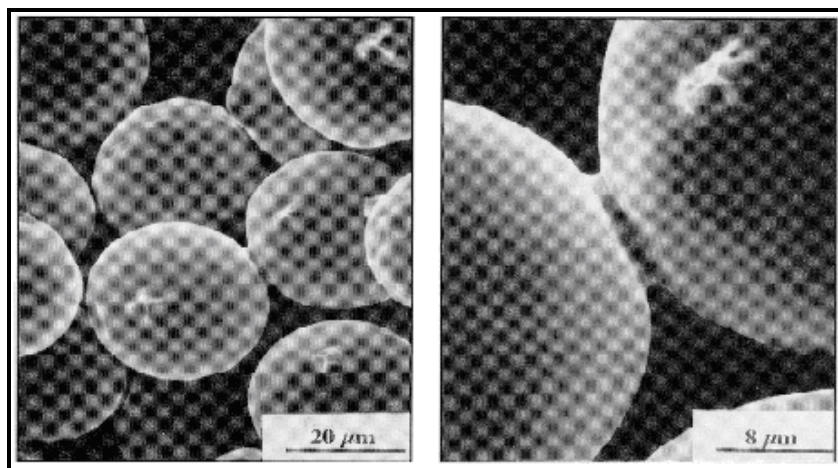


Figura 2.8 Micrografia ilustrando o processo de sinterização no estágio inicial com a formação do pescoço (36).

No estágio intermediário o tamanho dos contatos aumenta enquanto ocorre uma diminuição da porosidade. As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. As partículas se aproximam levando a retração da peça, quando então os contornos de grão são formados, crescendo lentamente. A rede de poros cilíndricos interconectados se transforma em poros esféricos isolados, a densidade atinge cerca de 90% da densidade teórica.

O terceiro estágio é a sinterização final. Os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação e aumento do tamanho de grão. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros. Qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação (37).

2.2.3.2 Sinterização por Fase Líquida

A sinterização por fase líquida é um processo de densificação usado na produção de materiais, cujas características representam dificuldade para sua sinterização em estado sólido (39). Neste tipo de sinterização, o sistema consiste de pelo menos dois componentes, onde um deles é uma fase líquida que surge a uma dada temperatura, em consequência a fusão de um dos componentes ou do resultado de uma reação entre estes. A presença do líquido é responsável pela rapidez e elevado percentual de densificação da estrutura (27).

Os mecanismos de densificação atuantes são dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhabilidade, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Existindo sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, as forças capilares promovem um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura (39).

A teoria sobre a sinterização por fase líquida divide o processo de densificação em três estágios que se desenvolvem ao mesmo tempo, com cada um dos estágios descritos em relação ao mecanismo dominante naquele estágio. Os mecanismos são: rearranjo, solução - reprecipitação e estado sólido (27). A Figura 2.9 ilustra esquematicamente as etapas da sinterização assistida por fase líquida.

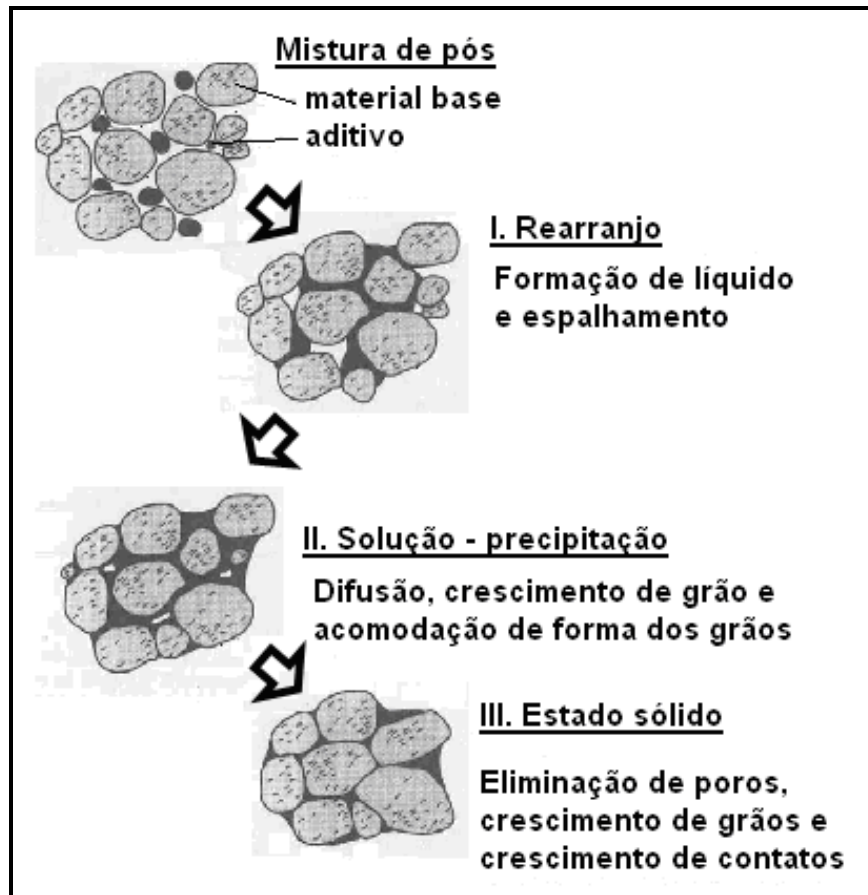


Figura 2.9 Estágios da sinterização por fase líquida (27).

Durante o primeiro estágio, rearranjo de partículas, o compactado comporta-se como um sólido viscoso devido à ação de forças capilares e a fração de densificação é dependente da quantidade de líquido, tamanho de partícula e solubilidade do sólido no líquido.

O segundo estágio da sinterização por fase líquida é o de solução-precipitação, que é caracterizado pela dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes. Este estágio é caracterizado por densificação, acomodação de forma dos grãos, achatamento de contatos, eliminação de poros e coalescimento de pescoços.

O último estágio característico de sinterização via fase líquida é marcado pela diminuição da taxa de densificação ou completa cessação da mesma, causada pelas maiores

distâncias de difusão. Normalmente é o estágio mais demorado e é acompanhado por mudanças na forma das partículas, que favorece a uma melhor densificação (40).

2.3 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia (MAE) foi desenvolvida pela primeira vez na década de 60, por John Benjamin nos laboratórios da “International Nickel Company”, para a produção de superligas à base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos (41). Nos anos 80 esta técnica atingiu sua importância comercial, despertando interesse na fabricação de vários materiais (42). Atualmente, vem permitindo a obtenção de materiais compósitos, materiais nanoestruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros (43, 44).

A técnica consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas, em movimento energético.

Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos (45,46). Esse mecanismo de fratura e solda de partículas está representado na Figura 2.10 e a Figura 2.11 ilustra as várias etapas do processo.

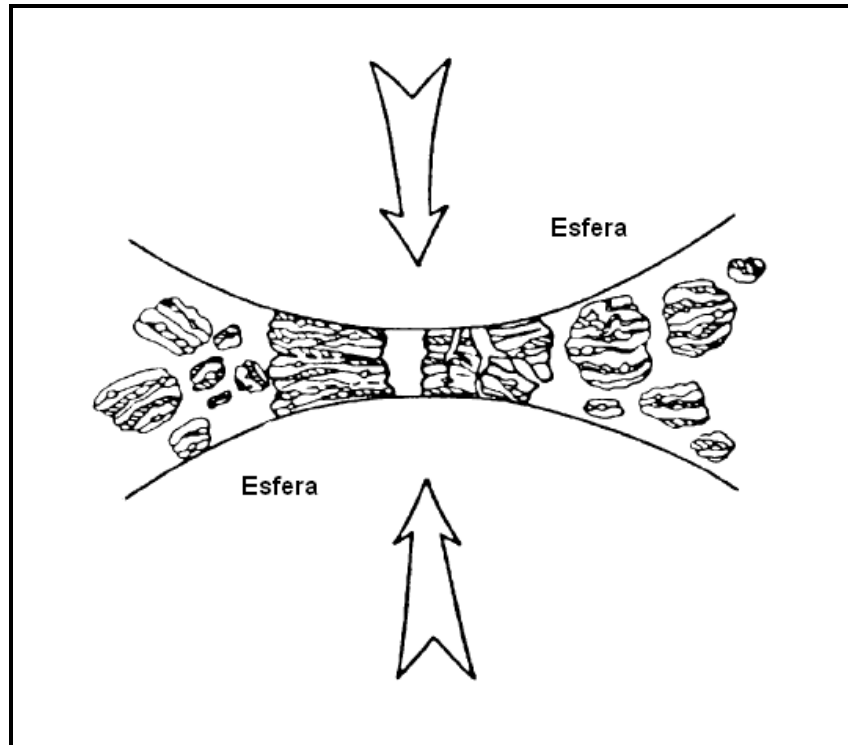


Figura 2.10 Ilustração de uma colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem de alta energia (45).

Durante a moagem de alta energia, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. A presença desses defeitos, além do refinamento da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, e do aumento da temperatura durante a moagem, aumentam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional (47).

O processo de moagem de alta energia é baseado nas seguintes etapas que ocorrem no estado sólido:

Estágio 1: durante a colisão das esferas, as partículas que estão retidas entre as duas superfícies, ficam esmagadas, como se as duas superfícies fossem “microforjas”. Partículas achatadas com o formato de flocos podem ser então formadas.

Estágio 2: a partícula resultante, em formato de floco, possui uma maior superfície favorecendo a soldagem a frio das partículas e microestruturas lamelares são formadas. Um acréscimo do tamanho das partículas normalmente ocorre neste estágio.

Estágio 3: com a continuação do processo de moagem, partículas criadas inicialmente passam a diminuir de tamanho, devido ao encruamento que o trabalho a frio causa. Assim os mecanismos de fratura passam a ser mais atuantes.

Estágio 4: os mecanismos de soldagem a frio e fratura encontram o equilíbrio, onde a dureza e o tamanho da partícula tendem a se estabilizar. Há a consolidação das partículas compósitas, atingindo um estado homogêneo em todas as partículas. A figura B mostra todas as etapas de MAE.

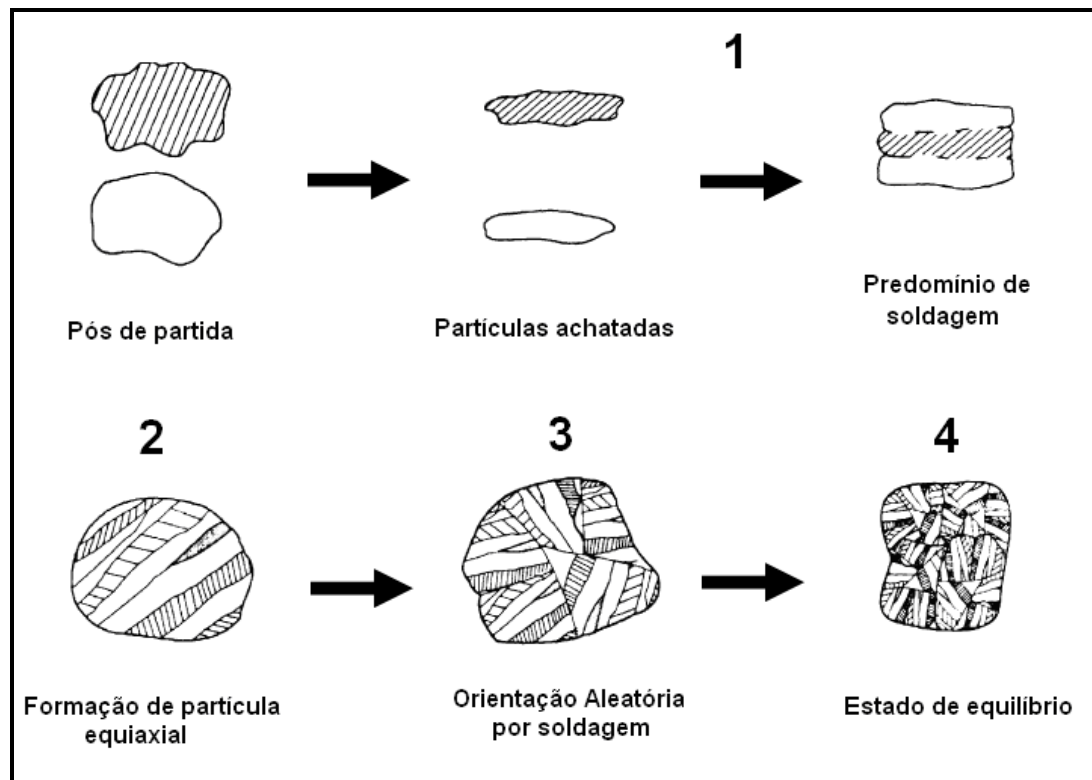


Figura 2.11 Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem (45)

Apesar de aparentemente simples, o processo de moagem de alta energia possui muitos parâmetros ajustáveis que influem na qualidade do produto final. Os problemas com contaminação do pó processado pelas ferramentas de moagem e/ou agentes de controle têm

sido largamente reportados e métodos para eliminar e/ou reduzir estes efeitos têm sido propostos com base na escolha correta das variáveis do processo (48).

2.3.1 Variáveis do Processo

A técnica de moagem de alta energia envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase, a dispersão e/ou a microestrutura do produto final. As variáveis do processo são interdependentes, de forma que elas podem atuar simultaneamente e o efeito de cada uma delas durante o processamento é influenciado pelas outras (45).

2.3.1.1 Razão Esfera/Pó

A razão entre a massa das esferas para a massa dos pós (conhecida pela sigla BPR – *Ball-to-powder weight ratio*), esta diretamente ligada com o tempo de moagem, quanto maior a BPR menor o tempo de moagem. Para uma carga de esferas muito baixa, a transferência de energia é pequena e conseqüentemente o tempo de moagem muito maior; se for alta, a razão de transferência de energia é alta e ocorre aquecimento excessivo, podendo ser alterada a constituição dos pós em razão da alta temperatura (45, 46).

Os valores em massa usados vão de 1:1 até 220:1. Recomenda-se uma razão esfera/pó baixa, por exemplo, 6:1 para moinhos de baixa capacidade como o Pulverisette, e uma alta razão, por exemplo, 50:1, para os de alta capacidade como um moinho do tipo atritor (45).

2.3.1.2 Material e Tamanho das Esferas

Os materiais mais usados para as esferas de moagem são aço inoxidável, aço ferramenta, alumina, zircônia ou metal duro. Entretanto, como no caso do recipiente de moagem, alguns materiais especiais são usados para os corpos de moagem, dependendo da composição dos pós da mistura de partida. Sempre que possível é desejável que o material do recipiente e dos corpos seja o mesmo dos pós, para evitar contaminações (45).

O tamanho e a densidade das esferas também influenciam na eficiência da moagem, de modo que, quanto maiores forem esses valores, maior será a energia de impacto transferida às partículas de pó (45).

2.3.1.3 Tempo de Moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes do processo e normalmente é definido de modo a alcançar um estado estável entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó. O tempo de moagem é função de uma combinação de parâmetros, os vários tempos requeridos dependem de:

- Tipo de moinho utilizado;
- Intensidade de moagem;
- Relação bola/massa;
- Temperatura de moagem.

Os tempos são definidos de acordo com a combinação desses parâmetros e para cada sistema de pós em particular. Tempos muito longos de moagem devem ser evitados, pois desgastam o equipamento e conseqüentemente podem contaminar o material sob moagem (45).

2.3.1.4 Velocidade de Moagem

Quanto maior a velocidade do moinho, maior será a energia aplicada na moagem do pó, entretanto existe uma velocidade crítica para a moagem, em que o movimento adequado das esferas pode não ocorrer. Isto se deve a possibilidade da velocidade ser tão alta que as esferas não exerçam mais impacto entre elas e o pó, e sim fiquem aderidas na parede do recipiente de moagem (45).

Outra limitação quanto à velocidade de rotação máxima que um moinho pode atingir é que, em altas velocidades, a temperatura do interior do recipiente pode alcançar um valor

muito elevado. Isto pode ser benéfico em alguns casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou formação de liga entre os pós. Em outros casos, este aumento na temperatura pode ser indesejável, pois irá acelerar os processos de transformação durante a moagem e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis (45).

As altas temperaturas geradas também podem promover a contaminação dos pós. A temperatura máxima atingida é diferente em diferentes tipos de moinhos e seus valores são amplamente variados (45).

2.3.1.5 Atmosfera de Moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem diz respeito à contaminação do material. Para muitos compósitos há a necessidade do controle da atmosfera, pois a presença do ar atmosférico pode ocasionar reações químicas não previstas, como a oxidação de algum dos componentes da amostra (45).

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 e o hélio. 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 (45).

2.3.1.6 Temperatura de Moagem

A importância deste parâmetro reside no fato de que a alteração da temperatura do compósito sob moagem pode alterar sua composição, ou interferir no controle do resultado desejado. A temperatura que os pós atingem durante a moagem pode acelerar os mecanismos de difusão e micro-soldagem em nível microscópico e estes processos estão envolvidos na formação do produto final, seja este uma solução sólida, um intermetálico, um nanocompósito ou uma fase amorfa (49).

Parte da alta energia mecânica envolvida nas colisões dos corpos durante a MAE é dissipada na forma de calor, conseqüentemente, a temperatura do meio de moagem aumenta. Este aumento depende dos materiais envolvidos, da energia cinética das esferas de moagem que está fortemente associada ao acionamento mecânico do moinho (função das características e condições operacionais do equipamento), bem como o tempo de processamento. Nos moinhos que possuem controle de temperatura, não devem ocorrer maiores problemas devido a este fator (45, 47).

2.3.1.7 Agentes Controladores do Processo (PCA)

Em várias matérias primas utilizadas, principalmente no caso dos materiais muito dúcteis, a solda predomina sobre a fratura, ocorrendo à aglomeração dos pós. Neste caso, pode-se utilizar um agente controlador para diminuir a superfície de contato, diminuindo assim este efeito.

Os agentes de controle do processo, conhecidos também como lubrificantes, são adicionados a mistura de pós para diminuir a soldagem a frio durante a moagem. Os lubrificantes são na maioria orgânicos, podendo estar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles atuam na superfície das partículas interferindo na soldagem a frio (especialmente se elas forem dúcteis) e diminuindo a tensão superficial do material (50). Existe uma ampla variedade de lubrificantes utilizada na MAE como: ácido esteárico, hexano, metanol e etanol, entre outros. (45).

Não existe um lubrificante universal e o mesmo influencia diretamente na MAE. Estes agentes, além do efeito citado, podem introduzir mudanças na pureza e composição do material, tamanho e forma das partículas, e em muitas outras propriedades, podendo assim ocorrer à formação de materiais com propriedades novas, de interesse tecnológico ou não. O inconveniente no uso de agentes controladores é a possibilidade de contaminação da mistura pelos elementos contidos nessas substâncias (51).

2.3.1.8 Contaminação dos Pós

A contaminação dos pós durante a MAE pode se causada principalmente por dois fatores. O primeiro é devido a ação mecânica da moagem em que o equipamento (esfera, recipiente, etc.) se desgasta durante o processo e contamina o pó com o material de que é constituído. O segundo se dá por reações químicas do pó com a atmosfera ou agentes controladores do processo (45).

A presença de impurezas altera a formação das fases e a constituição das ligas, causando diferenças nos resultados publicados na literatura, afetando as propriedades desejadas e todo o planejamento científico pretendido. A extensão da contaminação é diretamente proporcional à velocidade de moagem, ao poder de microforjamento e ao tempo de moagem (45).

2.3.2 Tipos de Moinhos

Existem diferentes tipos de equipamentos de moagem que podem ser usados no processamento da MAE. Esses moinhos diferem na capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura dos pós de partida. Dentre os tipos de moinhos podemos citar o moinho Atritor, Planetário, SPEX, entre outros (47). Cada um tem capacidade de moagem distinta, como listado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Comparação entre os tipos de moinhos (52).

Moinho	Capacidade	Energia do impacto (W/g)	Velocidade das esferas (m/s)	Uso
Planetário	< 1000 g	0 - 1,604	<11,24	Laboratório
Atritor	0,5 – 100 kg	< 0,001	< 0,8	Laboratório/ Industrial
Vibratório (SPEX)	< 40 g	< 0,24	< 3,9	Laboratório

2.3.2.1 Moinho Atritor

O moinho atritor consiste em um tanque vertical cilíndrico onde o pó e as esferas são colocados, como pode ser visto na Figura 2.12. Moinhos atritores são capazes de moer de 0,5 até 100 quilogramas de pó, quantidade muito superior a moinhos do tipo agitadores. O material das paredes, hastes e esferas do moinho deve ser de um material resistente ao desgaste, como por exemplo: aço inox, ágata, zircônia, alumina e metal duro.

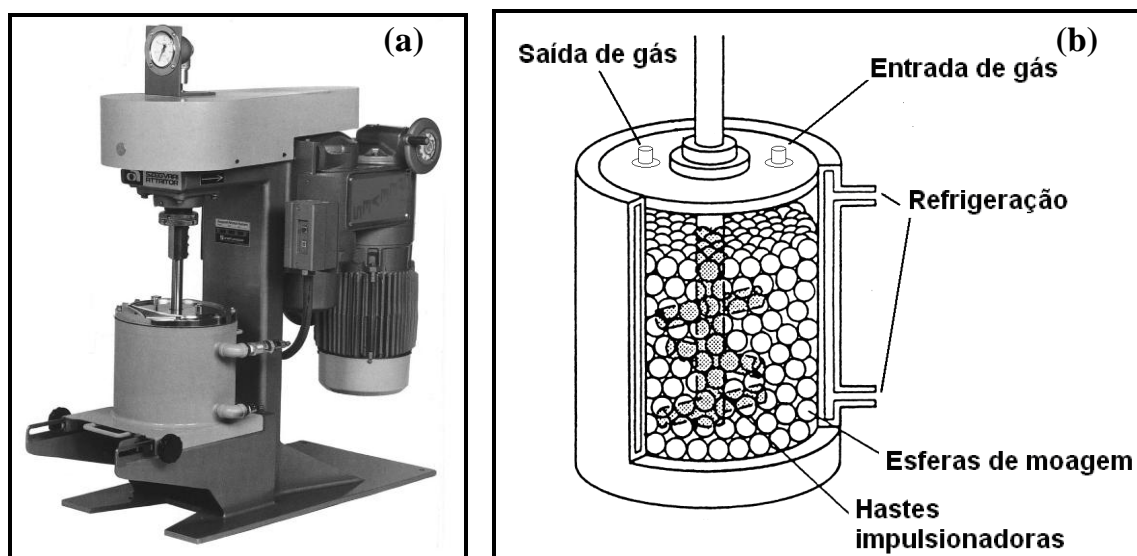


Figura 2.12 (a) Moinho do tipo atritor e (b) principais componentes do moinho atritor (b). (45)

O recipiente permanece estático durante a moagem, o que movimenta as esferas e o pó durante a moagem é um eixo vertical com várias hastes impulsoras horizontais girando no interior do moinho (53).

As esferas e os pós inseridos no moinho chocam-se entre si, com a parede do tanque e com os impulsadores. Estes choques permitem a deformação plástica das partículas e esforços cisalhantes, devido ao escorregamento entre as esferas contidas no moinho, auxiliando na redução do tamanho de partícula (45, 47).

2.3.2.2 Moinho Planetário

O moinho planetário (Figura 2.13) tem capacidade de moer pequenas quantidades de pó em cada moagem. Este tipo moinho possui uma plataforma onde estão localizados os suportes dos vasos. O movimento do suporte faz o vaso girar em torno do seu próprio eixo, é então gerada uma força centrípeta que atua nas esferas fazendo com que elas colidam. Como o vaso e o suporte têm movimentos contrários, a força centrípeta atua da mesma maneira em direções opostas. Este movimento faz com que as esferas permaneçam na parte inferior do vaso, onde elas movimentam-se, provocando choques entre si e com a parede do vaso, estes choques promovem a moagem (45, 47, 53).

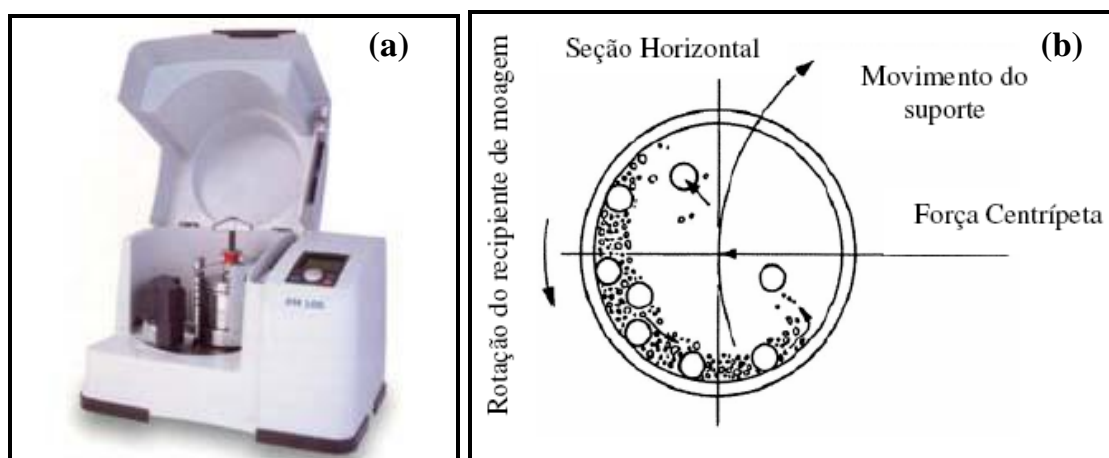


Figura 2.13 (a) Moinho do tipo Planetário Fritsh© e (b) e esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem (45, 54).

2.3.2.3 Moinho de Vibração SPEX

O moinho de vibração (Figura 2.14) Esses moinhos se movem nas três direções do espaço com uma alta frequência, até 100 Hertz, impelindo os corpos de moagem durante a MAE. Esse tipo de moinho envolve principalmente choques de impacto frontal. A cada agitação as esferas colidem com a amostra e as paredes internas do recipiente, misturando e moendo a amostra. Apesar das velocidades lineares das esferas neste tipo de moinho serem menores que as alcançadas nos moinhos planetários, a frequência de impactos é muito maior (45, 55, 47).

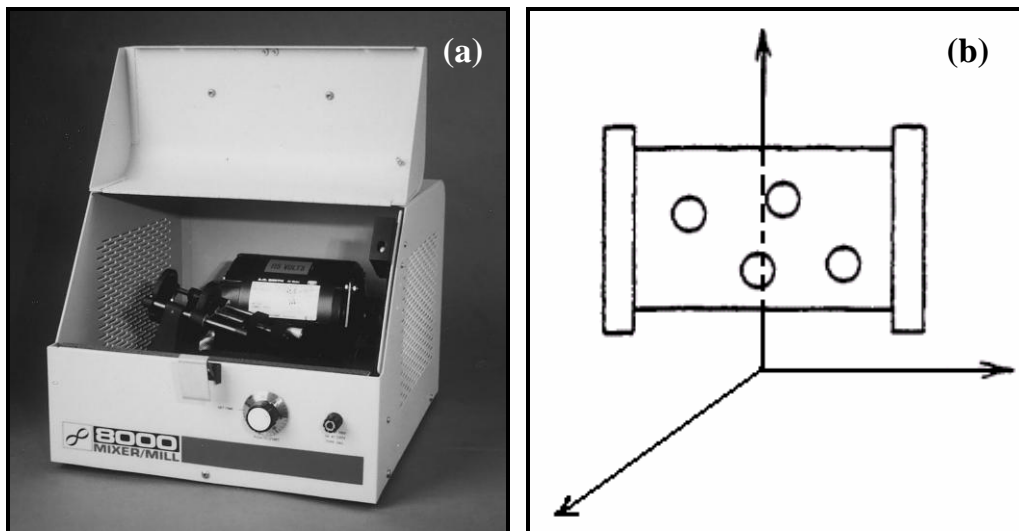


Figura 2.14 (a) Moinho do tipo SPEX e (b) Esquema da movimentação do recipiente de moagem de um Moinho de vibração SPEX nas direções (X, Y, Z) (45, 55).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos realizados neste trabalho abrangeram os seguintes tópicos:

- Preparação e caracterização da matéria prima;
- Moagem de alta energia dos pós (MAE), variando o tempo de moagem;
- Caracterização dos pós obtidos através da MAE;
- Compactação, sinterização e caracterização das amostras sinterizadas.

O procedimento experimental relativo à fabricação do compósito em estudo, WC-Ni, tem como base as técnicas convencionais da metalurgia do pó associada à técnica de moagem de alta energia. A Figura 3.1 ilustra o fluxograma do processo adotado.

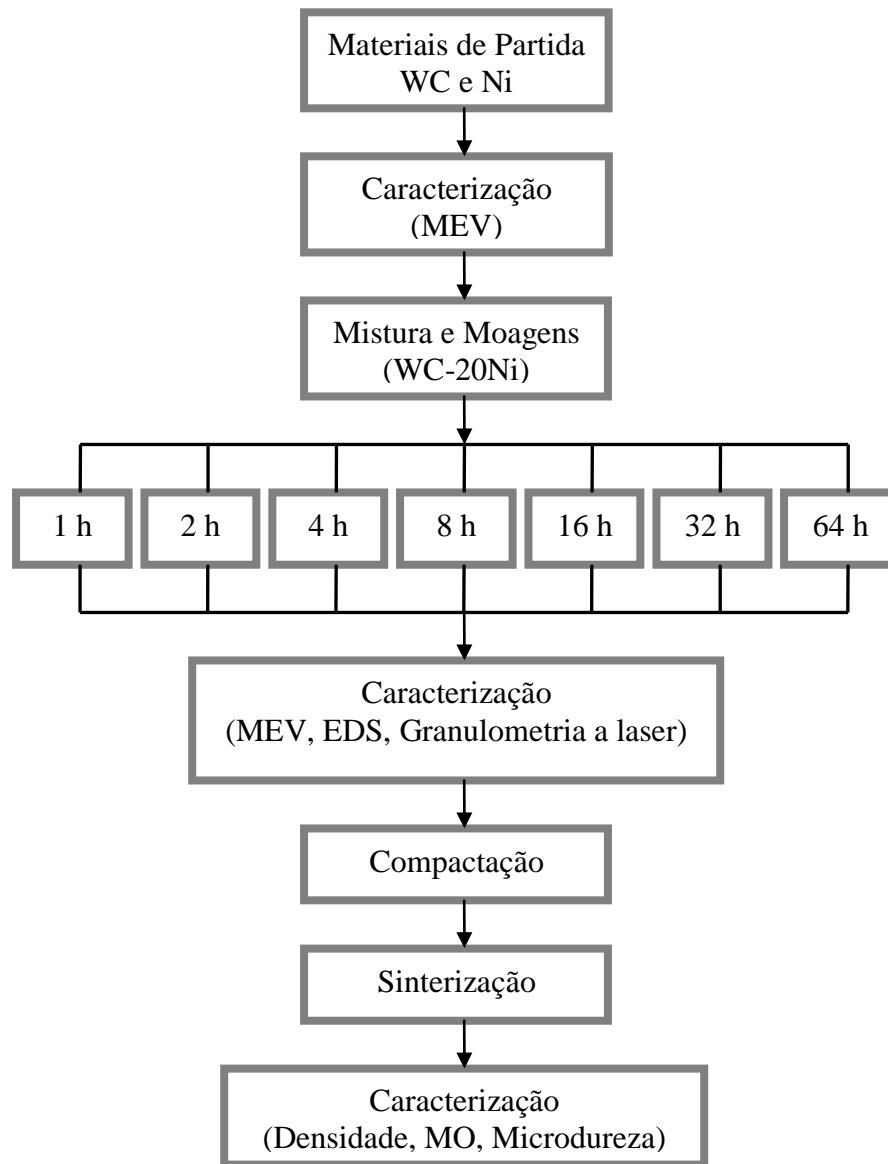


Figura 3.1 Fluxograma do processo.

3.1 Processamento

A seguir são descritos os procedimentos e condições de processamento utilizado neste trabalho.

3.1.1 Matérias Primas

As matérias primas utilizadas para a confecção das misturas processadas por moagem foram pós de WC e Ni adquiridos da Alfa Aesar®. As características dos pós utilizados listadas na Tabela 3.1 foram fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.1 Características dos pós de partida.

Pó	Grau de Pureza	Tamanho de Partícula	Fabricante
WC	99%	< 53 µm	Alfa Aesar
Ni	99,8%	< 44 µm	Alfa Aesar

Após a caracterização dos pós de partida, foi preparada a mistura na proporção em massa de 80% de WC e 20% de Ni.

3.1.2 Moagem de Alta Energia

A moagem dos pós de WC e Ni em moinho de alta energia visam à síntese de pó composto de metal duro por MAE. Os pós de WC e de Ni foram colocados no recipiente de moagem que foi completado até a metade do seu volume com hexano. Este último desempenha os papéis de agente controlador do processo (PCA) e de inibidor de oxidação dos pós. O recipiente de moagem e os corpos de moagem (esferas com 5 mm de diâmetro) utilizados são de aço, a relação de massa das esferas por massa de pó foi de 8:1

A mistura foi submetida à moagem de alta energia em moinho do tipo atritor da marca Netzsch®, sob atmosfera de argônio e a velocidade de rotação de 800 rpm. A figura 3.1 mostra o moinho atritor utilizado no processamento dos pós.



Figura 3.2 Moinho atritor utilizado neste trabalho.

Os tempos de moagem foram de 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas, sendo retirada amostras dos pós obtidos para caracterização. De forma, a observar a evolução da formação das partículas compósitas.

Os pós processados em cada moagem foram retirados do recipiente de moagem ainda misturados com hexano e colocados em beckers. Esses levados a uma estufa a 60°C para secagem do hexano, por aproximadamente 1 hora. Posteriormente foram retiradas amostras para análises das modificações ocorridas durante a moagem de alta energia.

3.1.3 Compactação do pós

Amostras foram compactadas em matriz cilíndrica com diâmetro de 9,04 mm por prensagem uniaxial a frio para posterior sinterização. Foi utilizada uma prensa de compactação hidráulica e pressão de compactação de 300 MPa.

3.1.3.1 Compressibilidade das amostras

Para determinar a pressão de compactação mais adequada a cada tipo de mistura foi levantada a curva de compressibilidade do material. Uma matriz de compactação de efeito simples foi preenchida até a altura máxima da cavidade (h_0), sendo a massa de pó já conhecida (m) pôde-se determinar por esses dados a densidade aparente de cada mistura. Posterior a isso essa matriz foi levada a uma máquina de ensaios universal Kratos com capacidade máxima de 10 tonf, para levantar a curva de compressibilidade do material, realizando ao longo da compactação a medição da força (célula de carga, fabricada no LdTM e calibrada com anel dinamométrico) e medição de deslocamento através de sensor do tipo LVDT (transdutor de deslocamento indutivo). Como a área ($132,7 \text{ mm}^2$) e a massa se mantêm constante ao longo do ensaio a densidade será em função da altura instantânea medida pelo LVDT.

O ensaio foi parado com a aplicação de 8 tonf devido a inexistência de mecanismo de segurança para realizar a parada automática do equipamento. A velocidade de deslocamento do punção foi fixada em 1 mm/s. A aquisição dos dados adquiridos pelos sensores foi realizada através do sistema Spider 8, da HBM, com o uso do programa Catman Express. Objetivando-se calibrar os resultados do ensaio a densidade final das amostras foi medida através do uso do método de Arquimedes.

3.1.4 Sinterização

A sinterização foi executada em forno resistivo tubular, marca Jung©, com fluxo contínuo de argônio analítico 5.0. A figura 3.2 mostra o forno de sinterização utilizado nesta etapa.



Figura 3.3 Forno de sinterização utilizado neste trabalho.

As amostras foram sinterizadas via fase líquida segundo o perfil de tempo e temperatura apresentado na Figura 3.3. As amostras foram resfriadas no forno até sua temperatura atingir a temperatura ambiente.

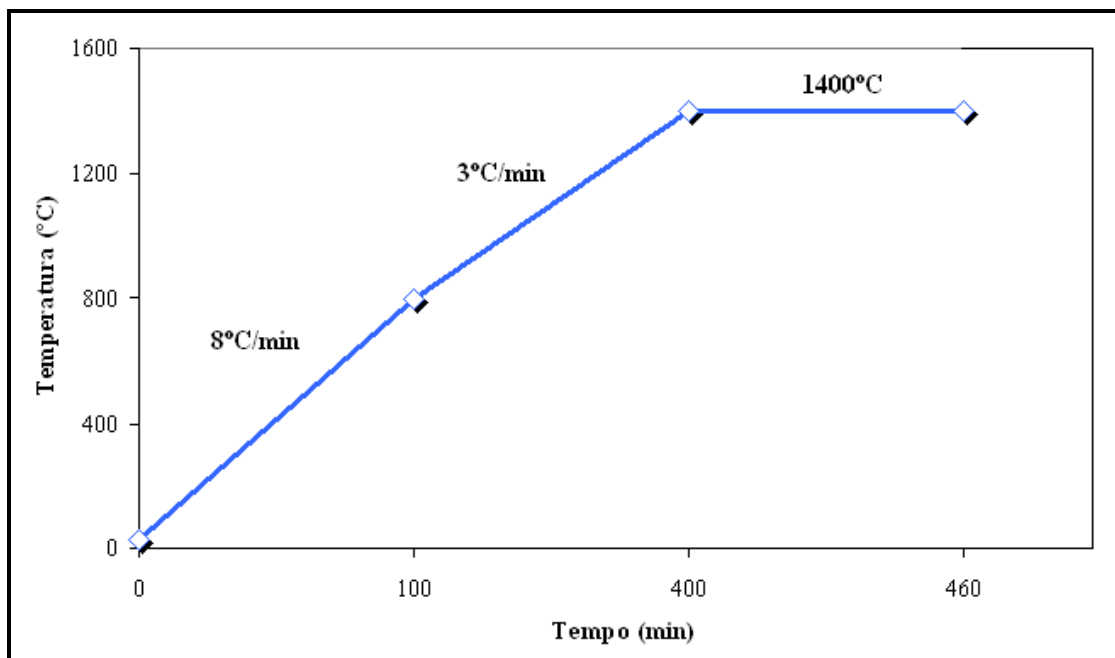


Figura 3.4 Gráfico indicando o perfil de temperatura utilizado na sinterização.

3.2 Caracterização dos Pós

Os pós iniciais bem como as composições após a moagem de alta energia, foram caracterizados pela realização dos seguintes ensaios:

- a) Determinação da distribuição do tamanho médio de partículas por granulometria a laser, com o equipamento Cilas 1064.
- b) Determinação da morfologia e tamanho das partículas através de observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Shimatzu modelo SSX-550.
- c) Análise química semi-quantitativa por espectrometria dispersiva de energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*).

3.2.1 Análise de Tamanho de Partículas

A análise granulométrica permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula em um dado sistema. A distribuição granulométrica foi determinada por espalhamento de luz, através da utilização do granulômetro a laser Cilas 1064.

Como agente dispersante foi utilizado poliacrilato de sódio, sendo a contagem efetuada via microcomputador acoplado. Os resultados são expressos em curvas de distribuição granulométrica das partículas.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e tamanho das partículas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Shimatzu modelo SSX-550.

Foi ainda utilizada a técnica de Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*), para a realização de análises químicas semi-quantitativas nos pós moídos.

3.3 Caracterização da Microestrutura e Propriedades do Material Sinterizado

A caracterização do material sinterizado foi realizada através de:

- a) Determinação de densidade pelo método de Arquimedes;
- b) Observação da microestrutura por microscopia ótica (MO)
- c) Medição de microdureza Vickers.

3.3.1 Densidade

A densidade foi determinada pelo Método de Arquimedes que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. A medida da densidade é um aspecto importante a ser analisado, pois com a densificação consegue-se avaliar a efetividade da sinterização.

3.3.1.1 Cálculo da Densidade Teórica

A densidade teórica da mistura (ρ_T) é dada 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 Ni (g)

As densidades teóricas do WC (ρ_{TA}) e do Ni (ρ_{TB}) são respectivamente: $15,7 \text{ g/cm}^3$ e $8,5 \text{ g/cm}^3$. Assim, segundo a regra das misturas, temos que para a estequiometria WC-20Ni a densidade teórica é $13,42 \text{ g/cm}^3$.

3.3.2 Avaliação das Características Microestruturais

As amostras observadas por microscopia ótica (MO) foram submetidas ao procedimento metalográfico através de embutimento, lixamento, polimento com pasta de diamante e ataque para análise micrográfica. O ataque Murakami's, composto por 10 gramas de ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 10 gramas de hidróxido de potássio (KOH) e 100 ml de água destilada foi realizado por 1 minuto.

3.3.3 Microdureza

Para a medição de microdureza foram utilizados equipamentos da marca Mitutoyo, presentes no Laboratório de Fundição (LAFUN). Foi utilizada uma carga de 1000 gf e tempo de indentação de 15 segundos, foram realizadas aproximadamente 20 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras, as quais já estavam embutidas e polidas.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Pós de Partida

A Figura 4.1 mostra a micrografia do pó de WC obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo formato prismático, tamanho médio de partícula de 53 μm e o estado de aglomeração do material. Observa-se para o WC uma morfologia com cristais bem facetados e tamanhos de partículas bastante homogêneos

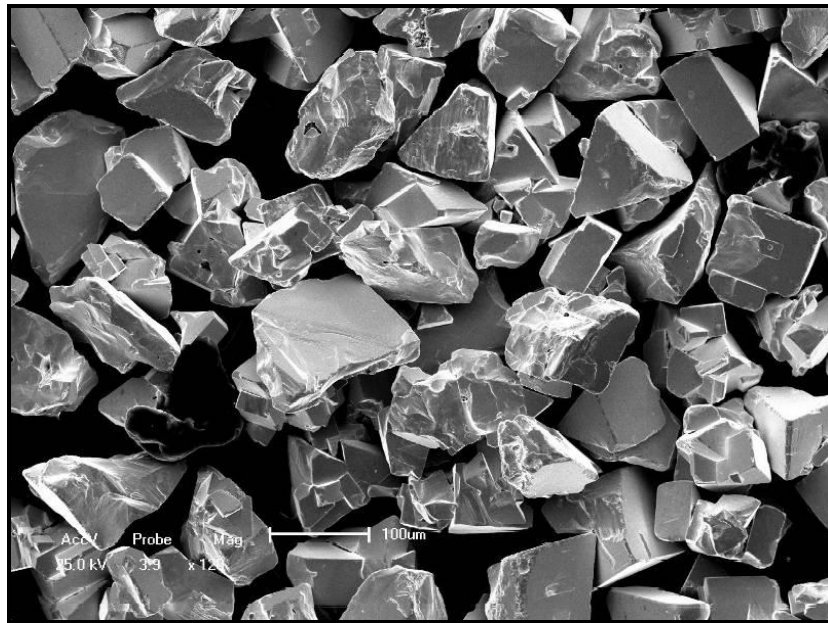


Figura 4.1 Micrografia eletrônica de varredura do pó WC comercial.

A Figura 4.2 mostra a micrografia do pó de Ni obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível observar a forma de esponja, tamanho médio de partícula de 44 μm e o estado de aglomeração do material. Nota-se para o Ni, que as partículas possuem morfologia arredondada e apresentam-se formando aglomerados.

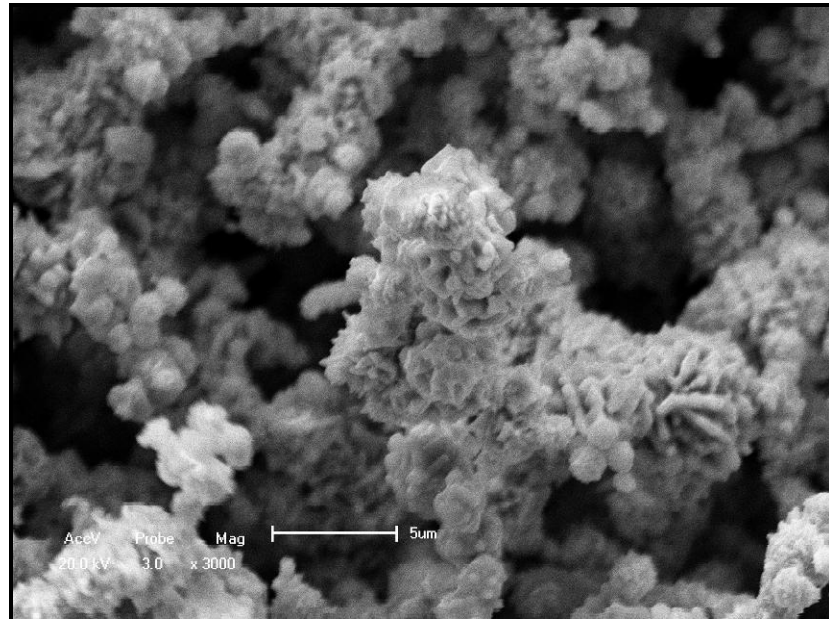


Figura 4.2 Micrografia eletrônica de varredura do pó Ni inicial.

4.2 Caracterização dos Pós Sintetizados

A seguir são descritos os resultados de caracterização dos pós obtidos após o processo de moagem de alta energia.

4.2.1 Efeito do Tempo de Moagem no Tamanho de Partículas

Tamanhos característicos às proporções em que 10, 50 e 90 % do material é passante foram determinados e representados respectivamente por D_{10} , D_{50} e D_{90} . Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Tamanho médio de partículas.

Tempo de MAE	Tamanho Médio de Partículas (μm)		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
1 hora	1,02	5,59	9,97
2 horas	0,28	3,52	6,80
4 horas	1,25	3,30	6,44
8 horas	0,81	2,07	4,39
16 horas	0,49	2,43	4,78
32 horas	1,24	2,76	5,53
64 horas	1,05	3,66	7,61

O gráfico da figura 4.3 mostra a relação entre o tamanho de partícula (D₉₀) e o tempo de moagem.

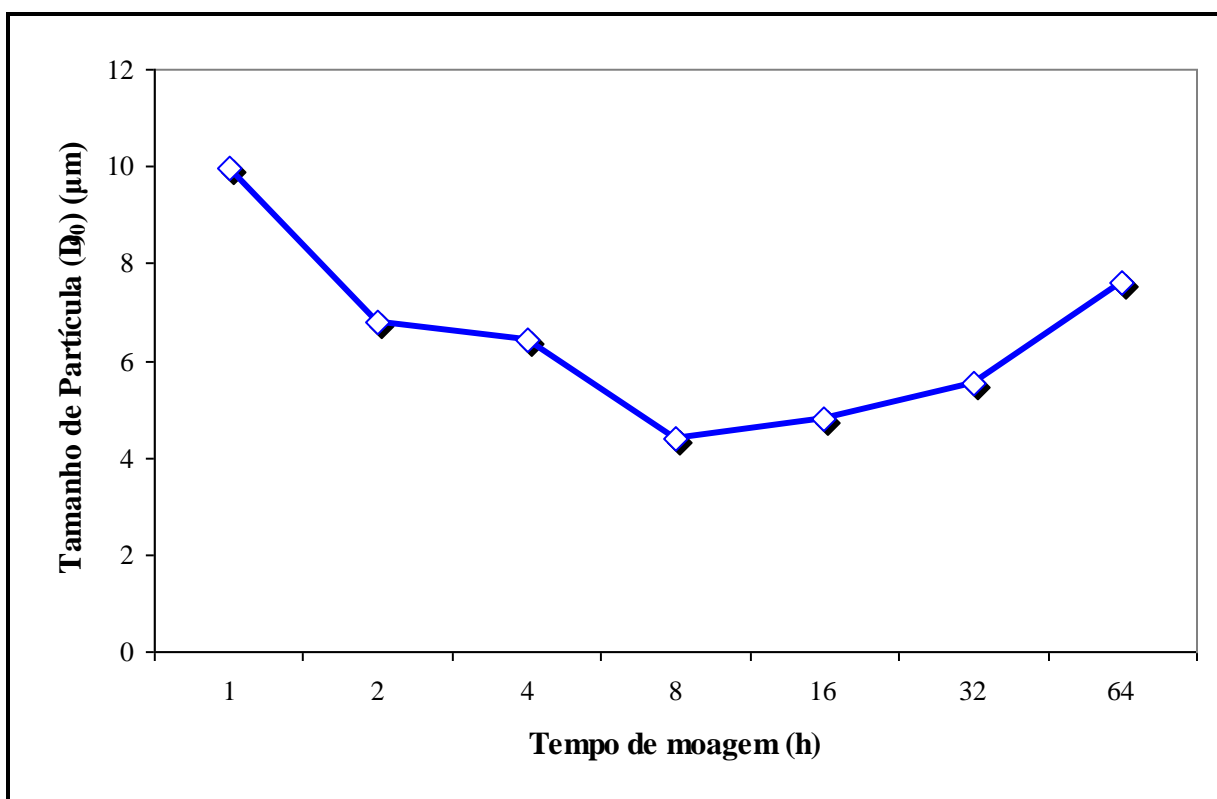


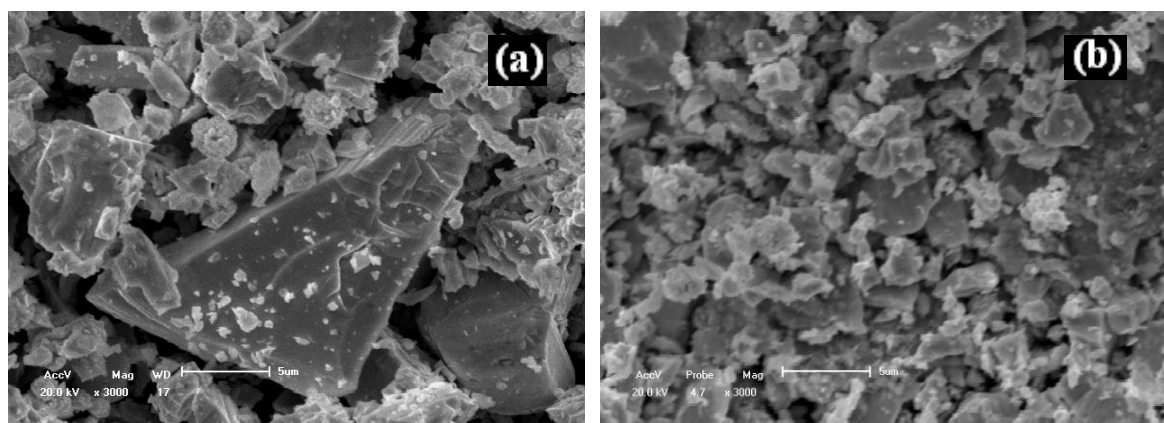
Figura 4.3 Efeito do tempo de moagem no tamanho de partículas (D₉₀).

Pode-se verificar que a medida que o tempo de moagem aumenta o tamanho de partícula torna-se menor. Entretanto, se a moagem é prolongada após 8 horas, o tamanho de partícula tende a aumentar, provavelmente devido à formação de aglomerados durante a moagem.

A moagem via úmido com um agente controlador do processo (PCA) foi utilizada visando reduzir a agregação das partículas, pois as partículas de pó soldam-se umas às outras à frio durante a MAE, mas grande parte do PCA se volatiliza com o aquecimento devido à moagem e o tamanho de partícula do pó pode aumentar se a quantidade de PCA estiver abaixo de um valor crítico.

4.2.2 Evolução Morfológica das Partículas de Pó do Compósito

A técnica escolhida para obtenção do compósito proposto WC-20Ni permite avaliar a morfologia das partículas com o tempo de moagem. A evolução morfológica das partículas ao longo das 64 horas de moagem pode ser observada na Figura 4.4.



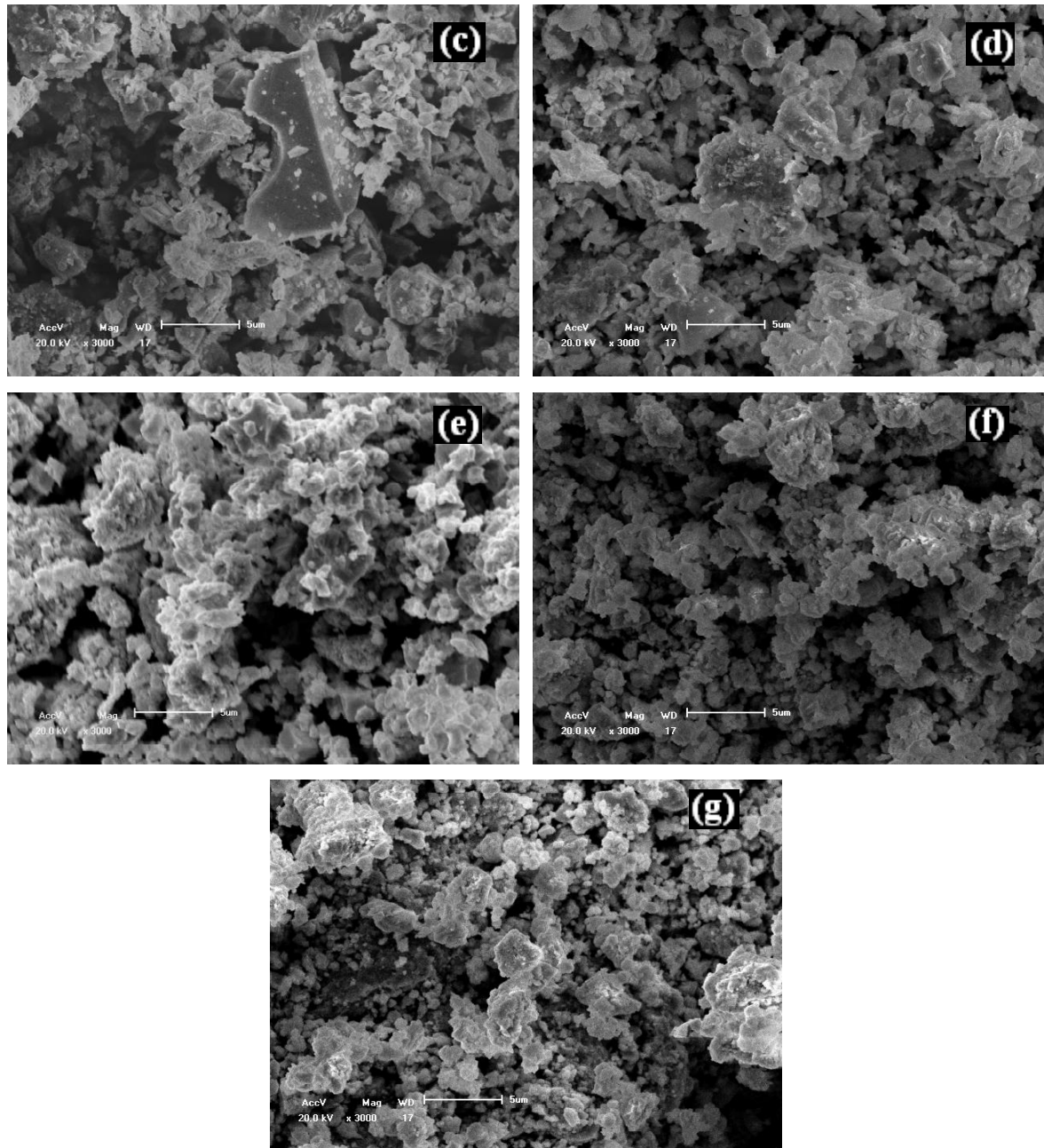


Figura 4.4 Micrografia do pó de WC-20Ni, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas.

Durante o processo de MAE, os pós são submetidos a colisão de alta energia, o que provoca a deformação plástica, soldagem a frio e fratura dos pós. Na primeira etapa da moagem, as partículas dúcteis sofrem deformação enquanto que as partículas frágeis sofrem fragmentação, Figura 4.4(a).

As partículas frágeis sofrem fraturas, as quais tendem a refiná-las. Após 2 horas de moagem, em comparação com as partículas de Ni, as partículas de WC diminuíram de tamanho para formar partículas de ~ 6 μm , Figura 4.4 (b).

Após 4 horas de moagem, o pó de Ni tornou-se achatado devido as forças de impacto exercidas sobre o pó por meio da moagem. As partículas achatadas sofrem soldagem, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície do material mais mole, Figura 4.4(c).

Com o aumento do tempo de moagem, a capacidade das partículas de aceitar mais deformação plástica diminui. Como a soldagem é o mecanismo dominante no processo, a morfologia das partículas é alterada para aglomerados de partículas achatadas, Figura 4.4(d) e (e).

As últimas etapas do processo de moagem envolvem a fratura das partículas, e resulta em uma maior deformação e/ou fragmentação das partículas. Com a diminuição do tamanho das partículas fragmentadas, a aglomeração de partículas aumenta, aumentando assim a resistência à fratura. O aumento da resistência à fratura e maior coesão entre as partículas, com a diminuição do tamanho de partículas, causam aglomeração (59), Figura 4.4(f) e (g).

4.2.3 Microanálise por EDS

Os gráficos a seguir foram obtidos através do EDS acoplado ao MEV para identificar os elementos presentes nas partículas de pó resultantes da síntese nos tempos de moagem utilizados.

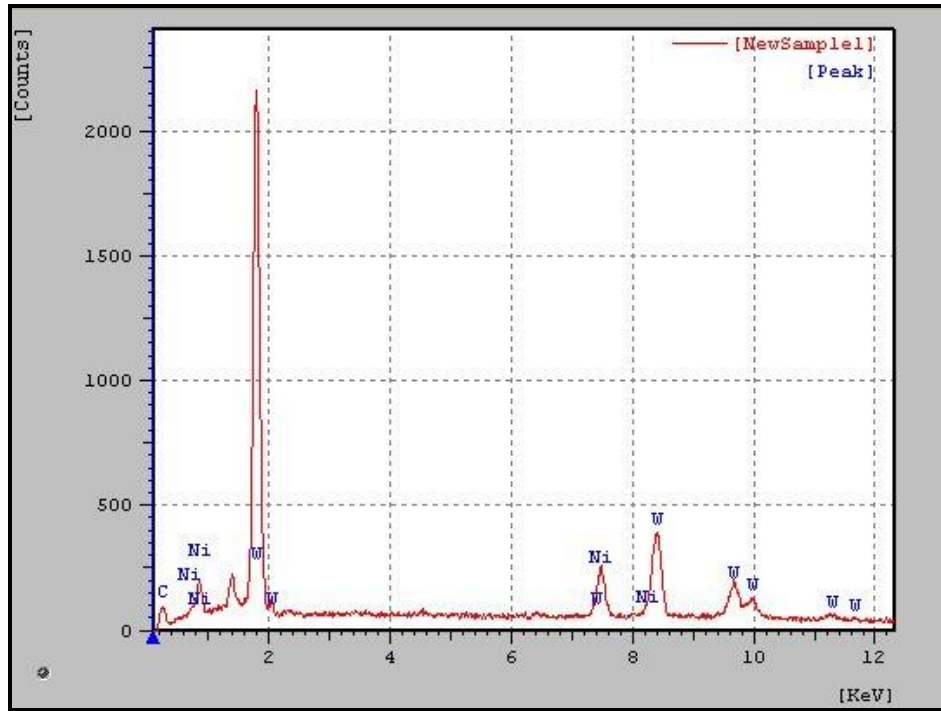


Figura 4.5 EDS dos pós com 1 hora de MAE.

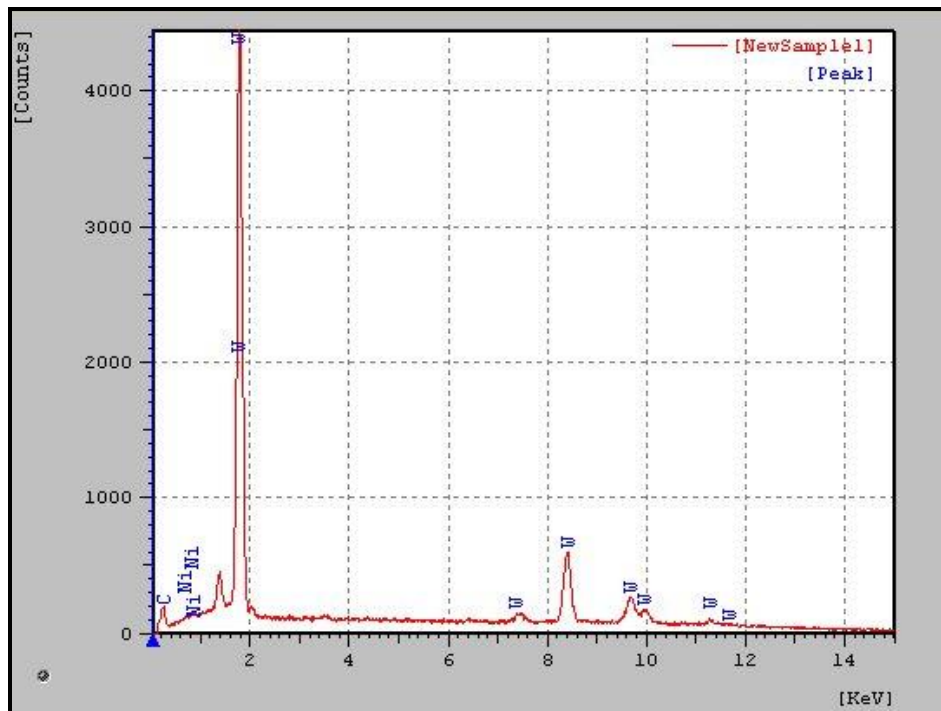


Figura 4.6 EDS dos pós com 2 horas de MAE.

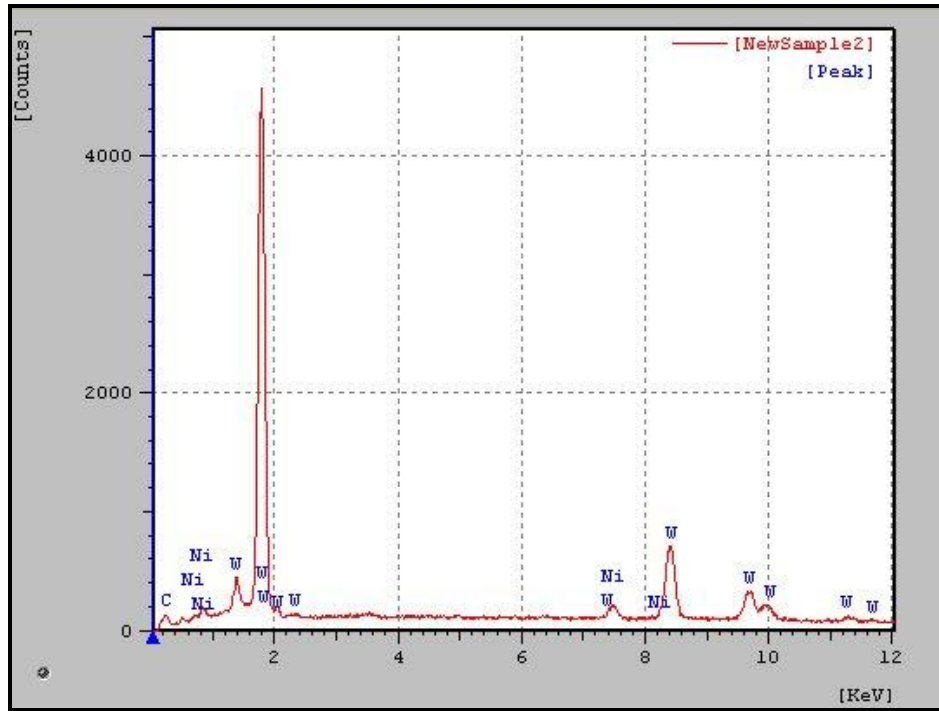


Figura 4.7 EDS dos pós com 4 horas de MAE.

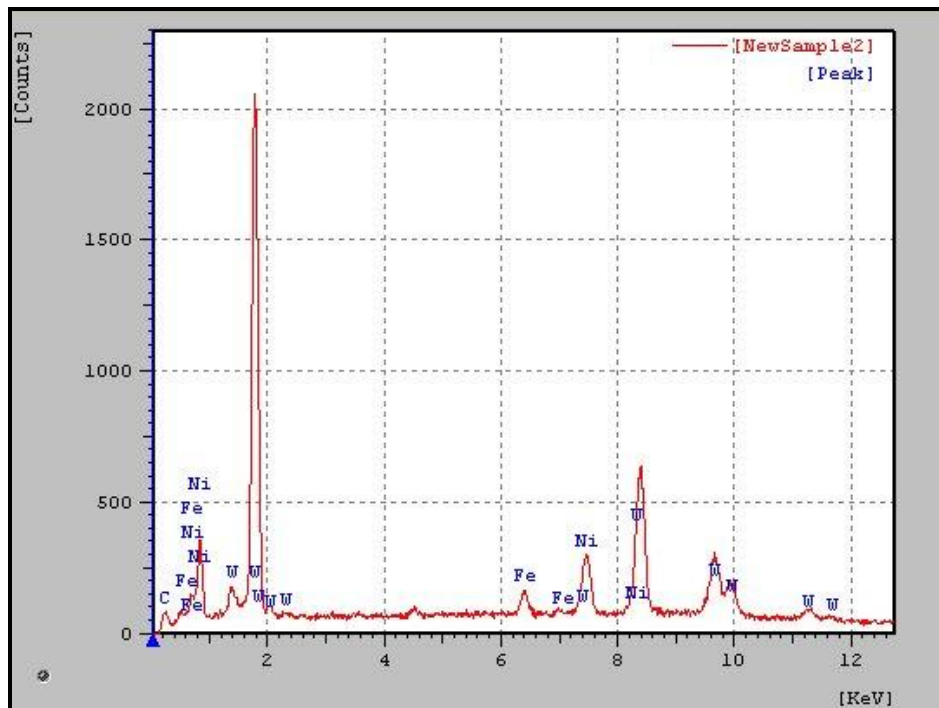


Figura 4.8 EDS dos pós com 8 horas de MAE.

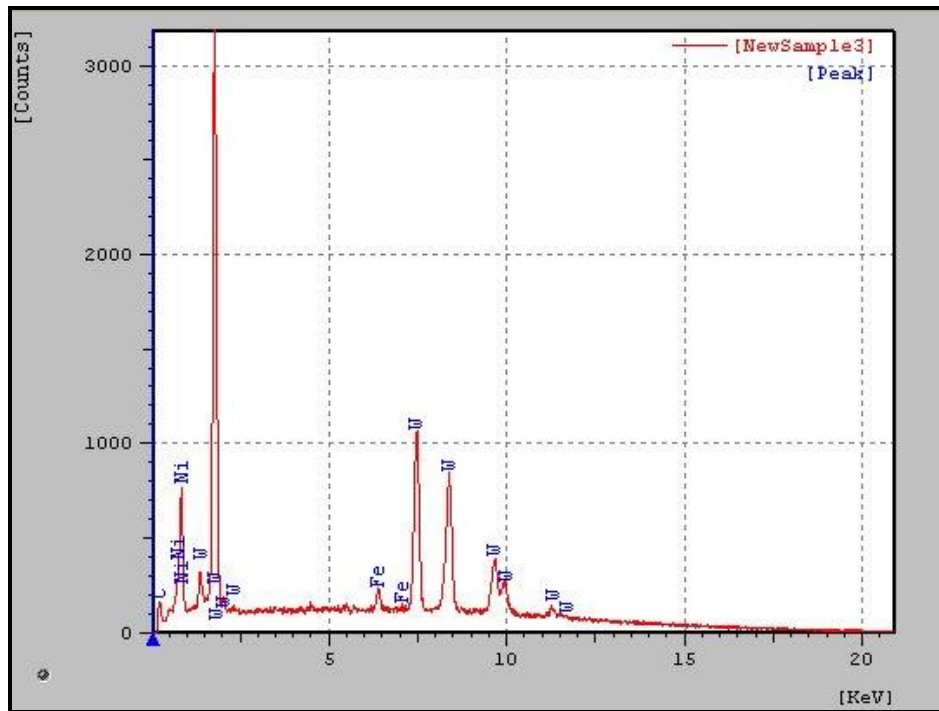


Figura 4.9 EDS dos pós com 16 horas de MAE.

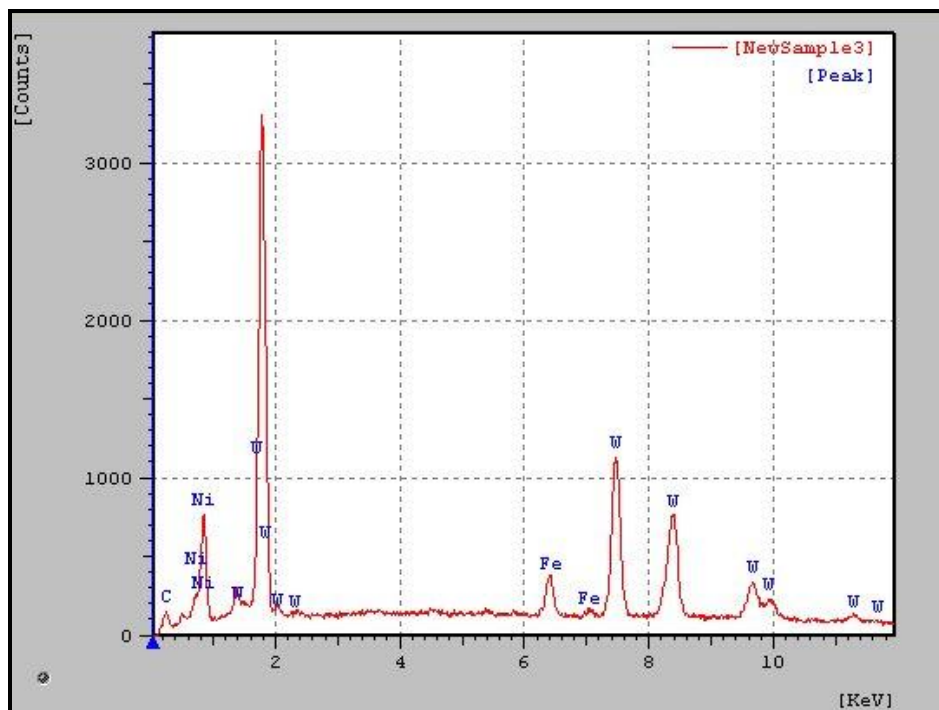


Figura 4.10 EDS dos pós com 32 horas de MAE.

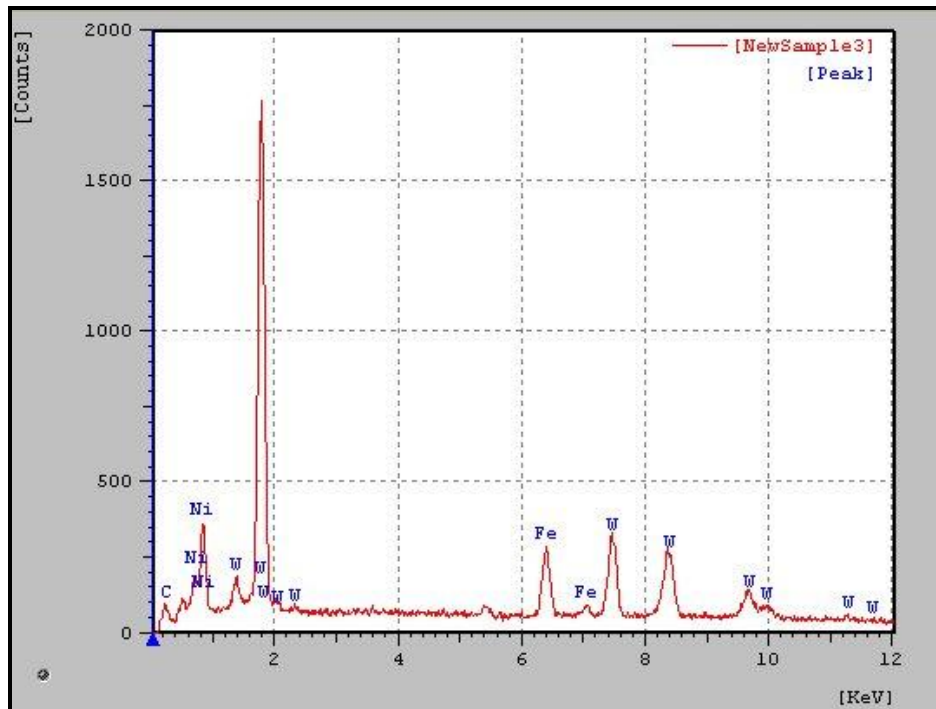


Figura 4.11 EDS dos pós com 64 horas de MAE.

Pode ser visto pelas figuras 4.5, 4.6 e 4.7, que no início da MAE não se verifica a presença de contaminação com ferro. A contaminação com ferro foi detectada no pó de WC-20Ni moído por 8, 16, 32 e 64 horas. Isto se deve ao fato deste elemento estar na composição do material do recipiente e dos corpos de moagem, ambos de aço, que sofrem desgaste durante o processo, devido às sucessivas colisões durante a MAE. A contaminação é um dos principais problemas da MAE e já foi comentado anteriormente (45).

4.2.4 Compressibilidade das Misturas

A Figura 4.12 mostra o efeito da pressão de compactação na densidade relativa das amostras. Todas as amostras apresentaram aumento da densidade relativa com o aumento da pressão, com o tempo de moagem de 1 hora mostrando maiores valores para cada pressão aplicada. A densidade relativa alcançou um valor máximo de 64% para a amostra de 1 hora comparada a 56% da amostra de 64 horas.

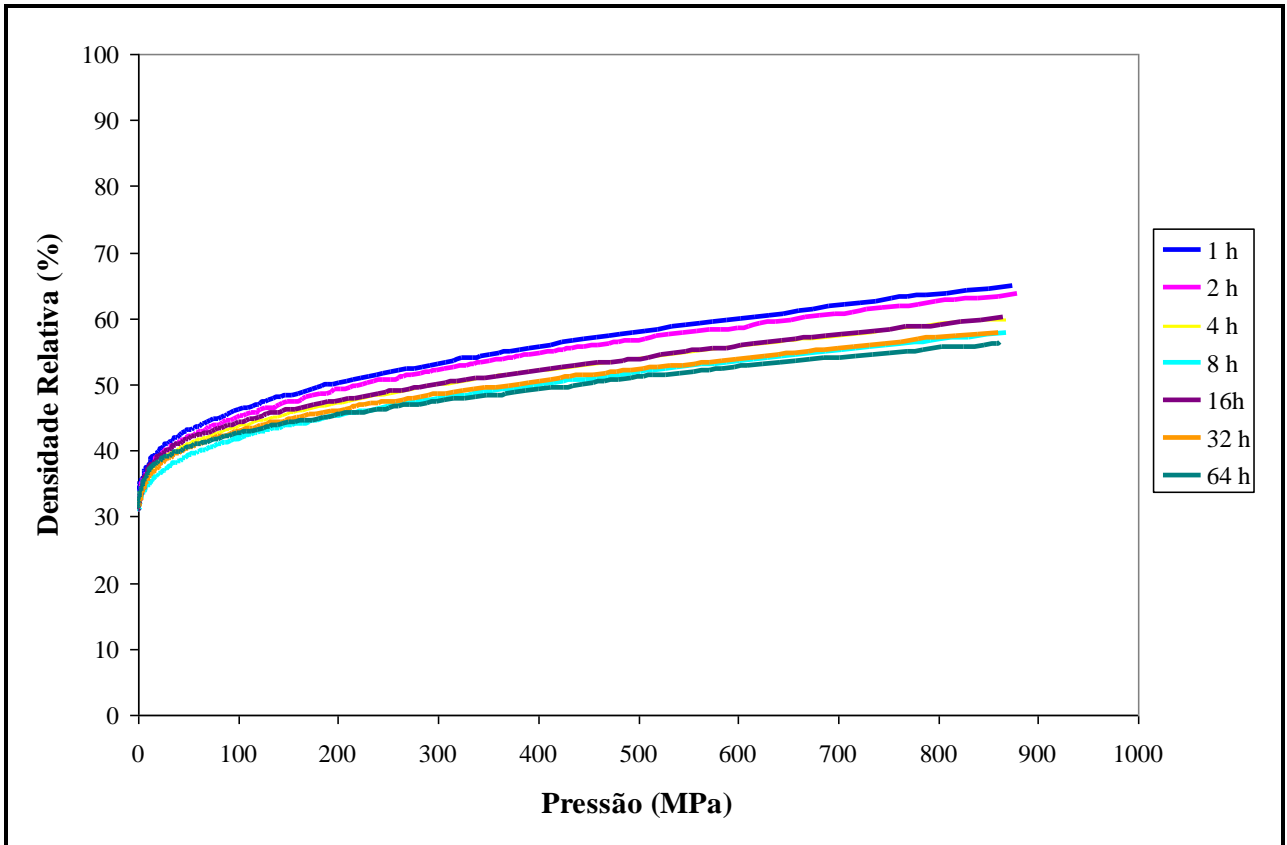


Figura 4.12 Curva de compressibilidade das misturas de WC-20Ni.

O pó moído por 1 hora pode estar com granulometria mais variada, onde os grãos menores preenchem espaços vazios deixados pelos maiores, aumentando assim o empacotamento das partículas e a densidade a verde, como indicado na literatura (56).

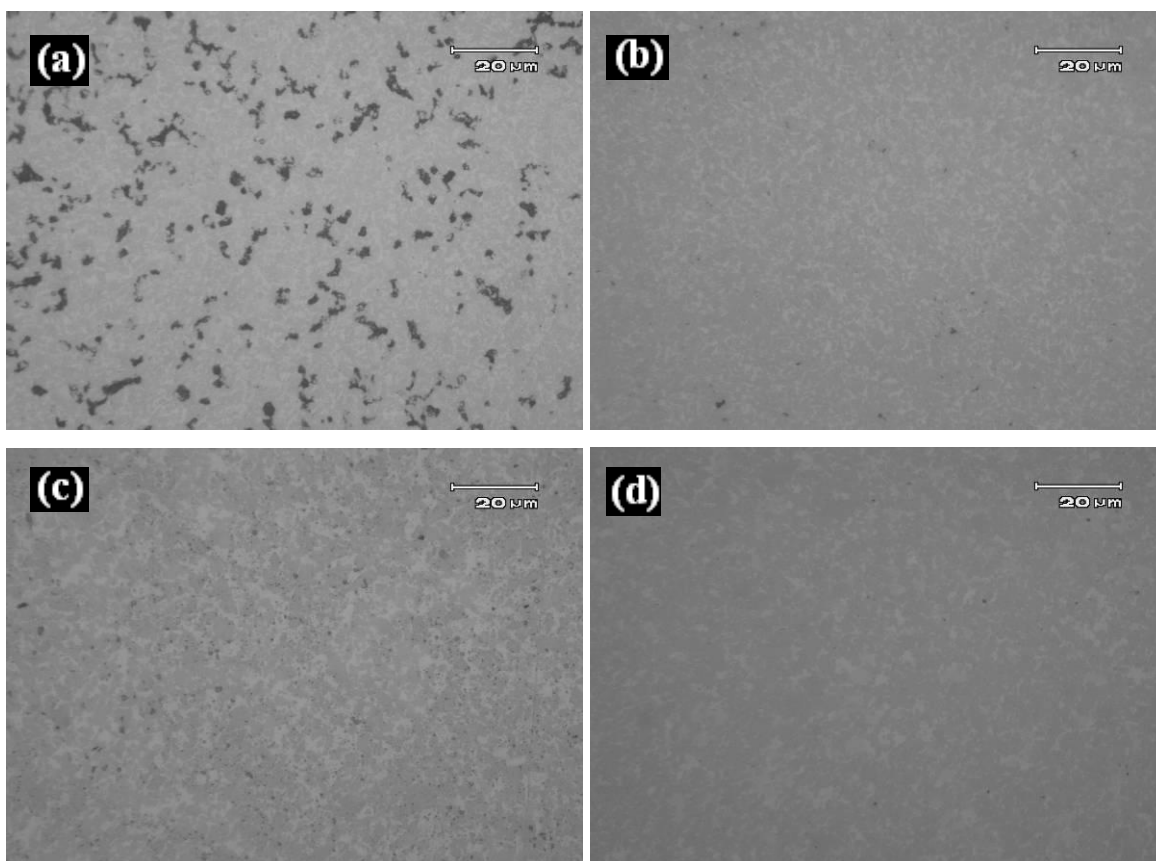
A morfologia e o encruamento das partículas influenciam a compressibilidade dos pós. Partículas com morfologia achatada proporcionam maior capacidade de deformação durante a compactação, pois apresentam uma superfície específica maior e, conseqüentemente permitem a união mecânica entre as partículas (57). Por outro lado, uma maior área superficial (característica de partículas achatadas) resulta num maior atrito interno entre as partículas, diminuindo a compressibilidade do material. O encruamento sofrido pelas partículas durante o processamento por moagem também é uma das causas na queda da compressibilidade do material.

4.2 Caracterização e Determinação das Propriedades do Material Sinterizado

4.2.3 Caracterização Microestrutural

Para avaliar a influência que o tempo de moagem produz sobre a microestrutura, empregou-se a técnica de microscopia ótica. Nas Figuras 4.13 e 4.14 observa-se a evolução microestrutural das amostras sinterizadas.

De forma geral, tamanhos diferentes de partículas e aglomerados afetam a sinterabilidade.



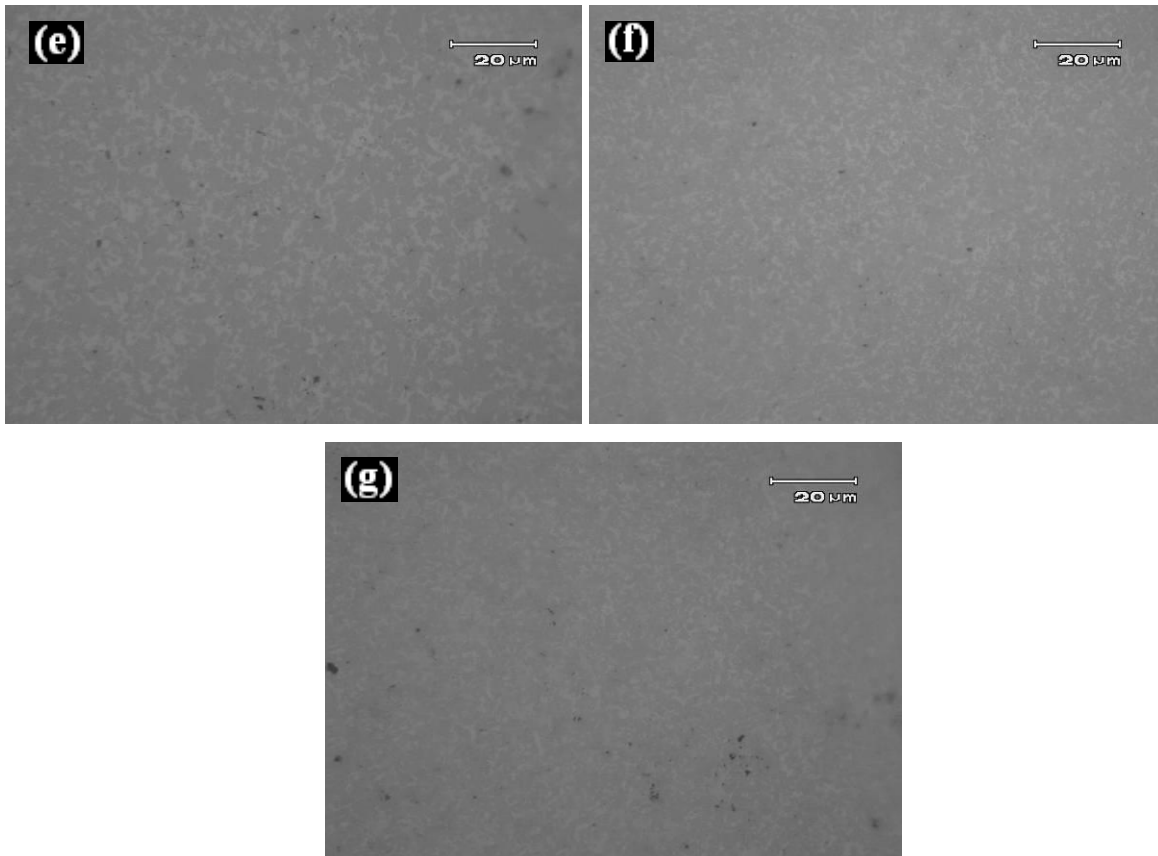
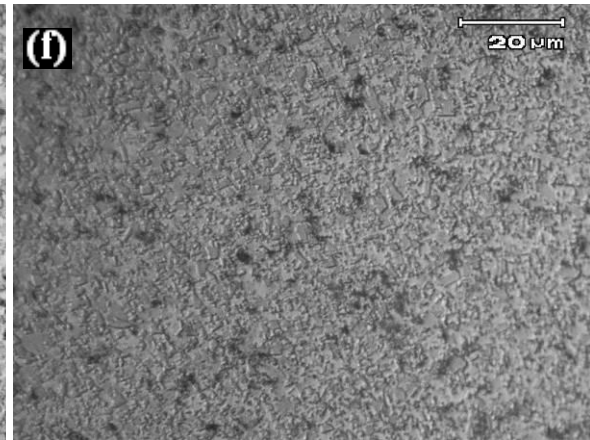
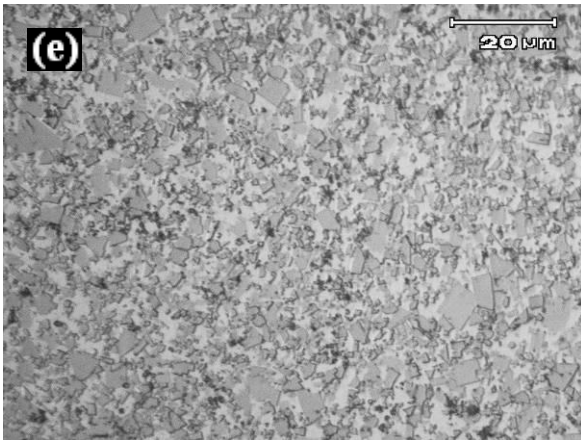
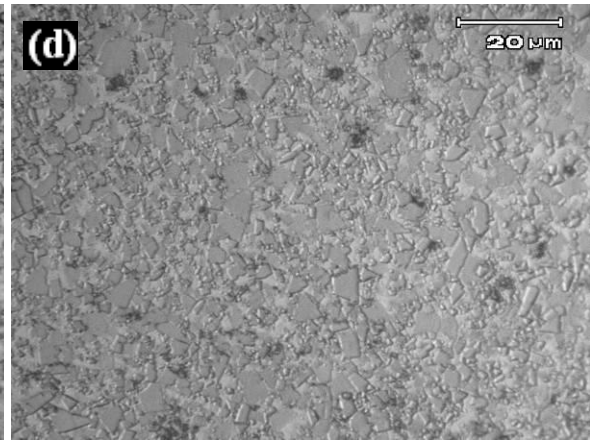
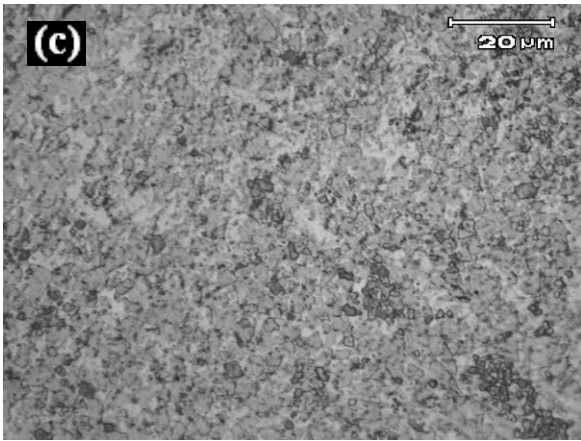
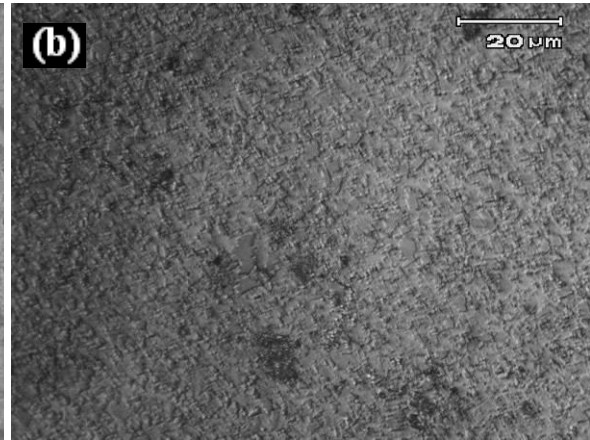
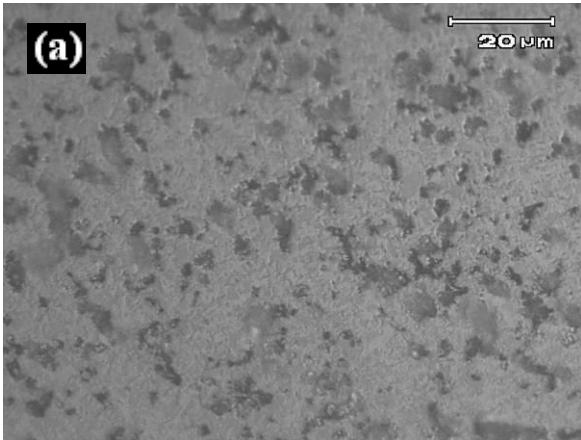


Figura 4.13 Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas. Aumento 1000x, sem ataque.

As micrografias obtidas mostram que para 8 horas de moagem (Figura 4.15(d)) foi alcançada uma boa qualidade de sinterização com distribuição homogênea da microestrutura. Para os tempos de 2, 4, 16 e 32 horas, se observa uma homogeneidade menor da microestrutura com uma maior porosidade, quando comparando com a Figura 4.13 (d). No entanto, para 1 hora de moagem onde a estrutura e tamanho das partículas eram maiores (Figura 4.4(a)) e 64 horas de moagem onde o tamanho dos aglomerados de partículas eram maiores e heterogêneos (Figura 4.4(g)) uma baixa sinterabilidade foi obtida.



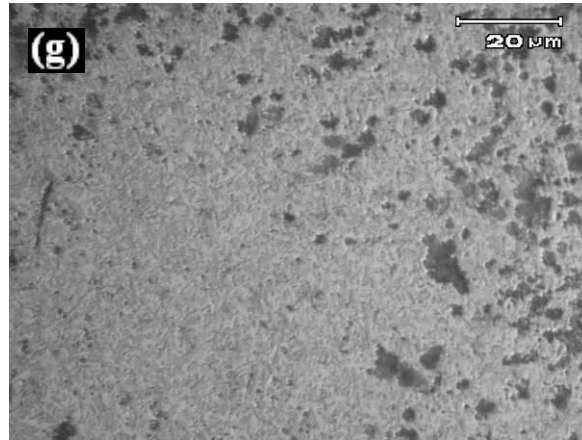


Figura 4.14 Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas. Aumento 1000x, ataque Murakami's.

As características mais evidentes nas micrografias são o crescimento de grãos de WC que ocorreu durante a sinterização, a distribuição das partículas de WC e a porosidade. Para todas as aplicações de metais duros, a homogeneidade do tamanho de grão de WC e a distribuição da fase ligante é requisito. Claramente, 1 hora de moagem não foi suficiente para criar uma estrutura homogênea. A estrutura e tamanho das partículas teriam impedido uma distribuição uniforme dos poros e uma distribuição não uniforme de Ni poderia ter causado áreas isoladas de Ni formadas durante a sinterização. Um tamanho de partículas grande tem um maior impacto sobre o estágio final de sinterização, que afeta a separação dos contornos de grãos e poros, permitindo que o crescimento de grãos inicie mais cedo na sinterização, resultando em uma menor densidade final (58).

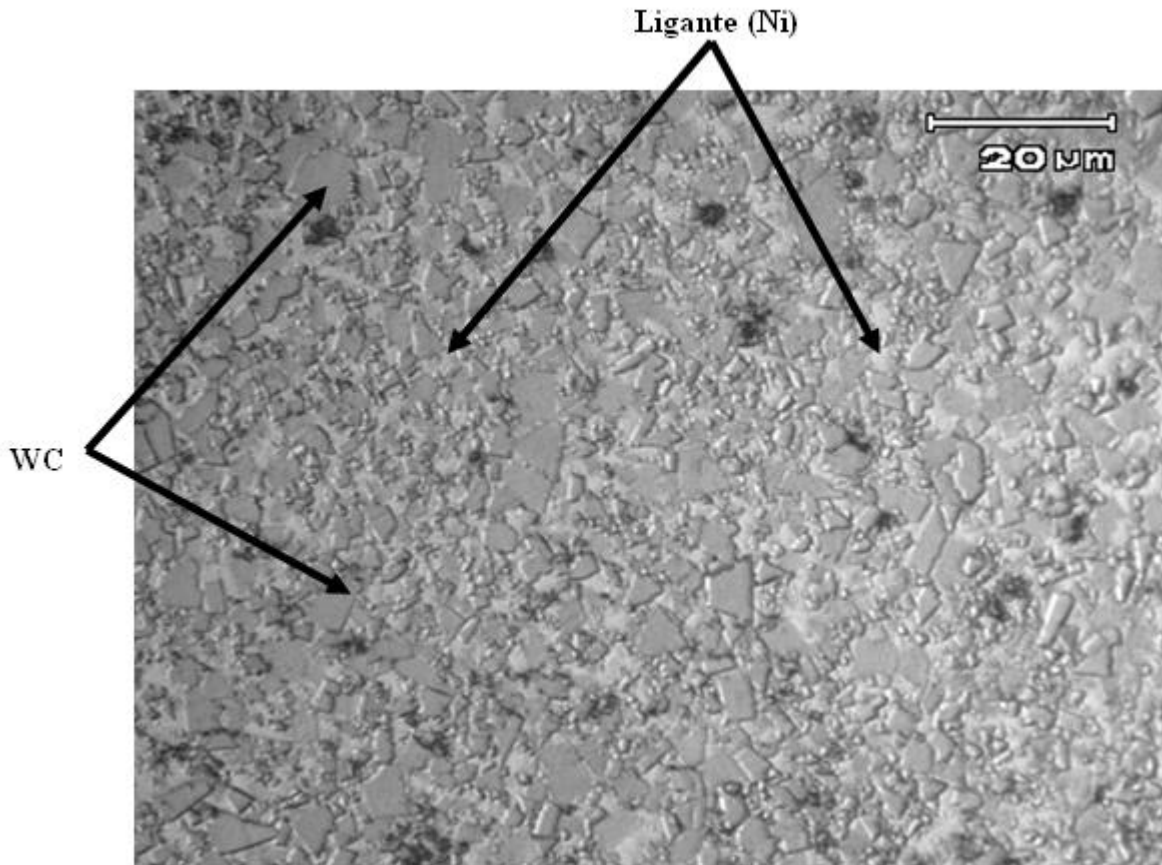


Figura 4.15 Micrografia da amostra de WC-20Ni sinterizada, moído por 8 horas. Aumento 1000x, ataque Murakami's.

A Figura 4.15 mostra a micrografia da amostra sinterizada moída por 8 horas. Nesta micrografia consegue-se distinguir as fases que se diferenciam por tonalidades. A cor cinza mais escura indica o WC com seus grãos facetados e, ocupando grande área, a cor cinza mais clara indica a fase ligante (Ni).

4.2.1 Densidade

As propriedades avaliadas neste estudo relacionam-se com a densificação, fator importante na produção de materiais obtidos via metalurgia do pó. O resultado relativo à densificação do compósito WC-20Ni está contido na figura 4.16.

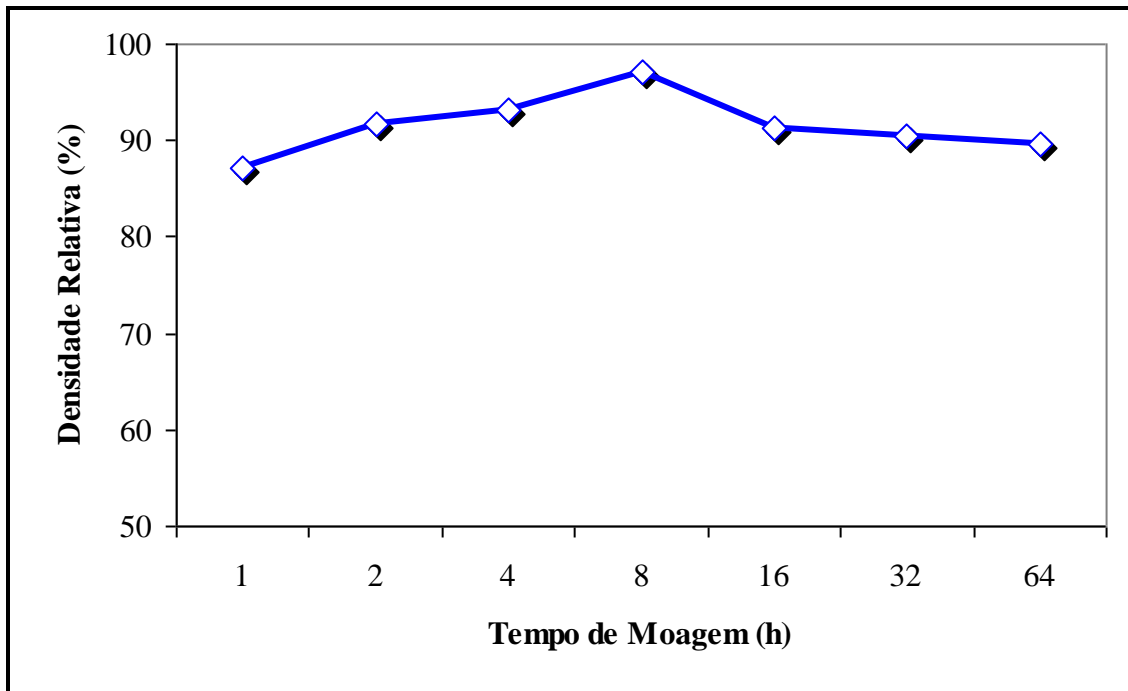


Figura 4.16 Densidade do compósito sinterizado em função do tempo de moagem.

Pode-se observar que a densidade relativa foi aumentando até 8 horas de moagem, alcançando 97% da densidade teórica. A maior densidade para 8 horas de moagem, esta de acordo com a micrografia apresentada na Figura 4.4(d) que apresentou uma microestrutura mais homogênea. Após 8 horas de moagem a densidade relativa começa a diminuir. O decréscimo observado na densidade é provavelmente devido a má sinterabilidade obtida.

4.2.2 Microdureza

Na Figura 4.17 estão apresentados os valores de dureza Vickers obtidos com aplicação de carga de 1000 gf, por 15 s para os diferentes tempos de moagem. Fazendo um paralelo entre densidade e dureza, era de se esperar que as amostras mais densas apresentassem maiores valores de dureza.

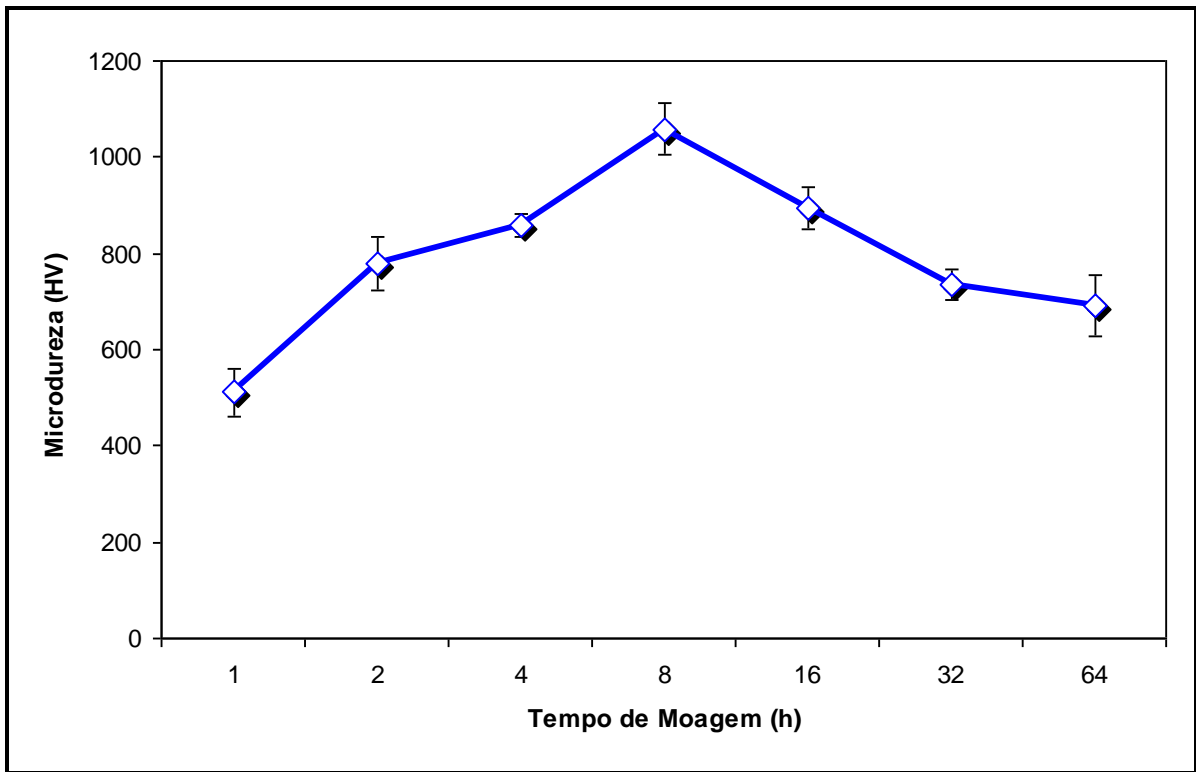


Figura 4.17 Microdureza do compósito sinterizado em função do tempo de moagem.

Os valores de microdureza foram aumentando até 8 horas de moagem, alcançando o valor de 1058 ± 54 HV. Após 8 horas de moagem a microdureza começa a diminuir. O decréscimo nos valores de microdureza é provavelmente devido ao menores valores de densidade.

O aumento do tempo de moagem acima de 8 horas não aumentou a densificação ou a dureza, tendo um efeito prejudicial. Isso provavelmente ocorreu devido a mudanças nas características de empacotamento do pó durante a compactação, que foram causados pelo aumento nos níveis de deformação e encruamento das partículas, e também devido a forma e distribuição do tamanho de partículas (58).

5.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados os efeitos do tempo da moagem de alta energia no processamento do compósito WC-20%Ni. Todas as etapas de processamento foram cuidadosamente avaliadas e caracterizadas desde o controle do tamanho das partículas utilizadas passando por etapas de homogeneização, secagem, compactação até a sinterização das amostras. Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho é possível relacionar as seguintes conclusões:

Para os parâmetros utilizados neste trabalho, os melhores resultados obtidos para o compósito WC-20%Ni , foi alcançado para o tempo de 8 horas de moagem.

O tempo de moagem produz a redução do tamanho das partículas seguida de formação de aglomerados com tamanhos menores do que os elementos utilizados na obtenção dos compósitos. Além disso, os resultados mostraram que o controle do tamanho de grão dos pós pode ser feito através do tempo de moagem.

O tempo de moagem tem grande efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados. As imagens de MEV permitiram visualizar os efeitos do processamento de moagem de alta energia, como a alteração de morfologia das partículas e o seu refinamento, além da formação de aglomerados. A contaminação por ferro pelos corpos de moagem ocorreu para os tempos de moagem maiores que 8 horas.

Todas as misturas apresentaram a curva típica de compressibilidade, na qual a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação, enquanto que a inclinação da

curva diminui com o aumento da pressão. A morfologia e o encruamento têm uma grande influência na compressibilidade dos pós. Uma granulometria mais variada e morfologia achatada aumentam a compressibilidade, enquanto um menor tamanho de partícula causa uma diminuição da compressibilidade para o compósito estudado, assim como o fato do material aumentar seu encruamento com o tempo de moagem.

O tempo de moagem influenciou na aglomeração das partículas, sendo que para 8 horas de moagem a aglomeração foi pequena, para 16 e 32 horas foi alta e para 64 horas diminui um pouco. Isso influenciou significativamente a sinterização do compósito já que pós com partículas aglomeradas dificultam o processo de sinterização.

Densificação e dureza alcançaram melhores valores após a sinterização para o tempo de moagem de 8 horas, com 97,09% e 1058 ± 54 HV respectivamente.

Tempos de moagem mais longos, após 8 horas de moagem, proporcionaram um efeito deletério nas propriedades do material. Isso ocorreu devido a mudanças nas características de empacotamento do pó durante a compactação, que foram causados pelo aumento nos níveis de deformação e encruamento das partículas.

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

6.0 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseada na experiência adquirida ao longo deste trabalho são propostos caminhos para a obtenção do compósito de WC-Ni, a otimização das suas propriedades para a posterior fabricação de ferramentas:

- Estudar diferentes composições do sistema WC-Ni e observar o comportamento destas composições para diferentes tempos de moagem.
- Sinterizar o compósito WC-Ni em forno à vácuo e analisar as propriedades dos sinterizados neste tipo de forno.
- Realizar sinterizações em diferentes temperaturas e analisar o comportamento do compósito WC-Ni, verificar a influência do patamar e da atmosfera de sinterização na densificação e porosidade do material, visando obter melhores propriedades.

7.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) PINTO, Gislaine Bezerra. **Análise do Efeito do Tempo de MAE no Tamanho de Cristalito e Microdeformação da rede Cristalina do WC-Co.** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- (2) UPADHYAYA, G. S. **Materials Science of Cemented Carbides – An Overview.** Materials and Design, Vol. 22, p. 483-489, 2001.
- (3) EDWARDS, E. R. **Estudo da Formação de Interface de Boreto para a Deposição de Diamante CVD sobre Carboneto de Tungstênio.** Tese. INPE, São José dos Campos, 2008.
- (4) PAGGETT, J. W. **Neutron Diffraction Study of Load Response and Residual Stresses in WC-(Ni/Co) Composites.** Dissertação. University of Missouri, 2005.
- (5) MARI, D.; BOLOGNINI, S.; VIATTE T. e BENOIT, W. **Study of Mechanical Properties of TiCN-WC-Co Hardmetals by the Interpenetration of Internal Friction Spectra.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 19, p. 257-265, 2001.
- (6) ZHENGUI, Y.; STIGLICH, J. J. e SUDARSHAN, T. S. **Nano-Grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co).** Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1, 1998.
- (7) WENTZEL, E. J. e ALLEN, C. **Erosion-Corrosion Resistance of Tungsten Carbide Hardmetals with Different Binder Compositions.** Wear, Vol. 181-183, p. 63-69, 1995.

- (8) TOMLINSON, W. J. e LINZELL, C. R. **Anodic Polarization and Corrosion of Cemented Carbides with Cobalt and Nickel Binders.** Journal of Material of Science, Vol. 23, No. 3, p. 914-918, 1988.
- (9) UPADHYAYA, G. S. **Materials Science of Cemented Carbides - An Overview.** Materials and Design, No. 22, p. 483-489, 2001.
- (10) PAGGETT, J. W.; KRAWITZ, A. D.; DRAKE E. F.; BOURKE M. A. M. **In Situ Loading Response of WC-Ni: Origins of Toughness.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, No. 24, p. 122-128, 2006.
- (11) KIM, Chang-Soo. **Microstructural-Mechanical Property Relationships in WC-Co Composites.** Tese. University Pittsburgh, 2004.
- (12) KRISHNA, B. V.; MISRA, V. N.; MUKHERJEE, P. S.; SHARMA, P. **Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings.** Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 20, p. 355-374, 2002.
- (13) NOLAN, D. J.; SAMANDI, M. **Revealing True Porosity in WC-Co Thermal Spray Coatings.** Journal of Thermal Spraying Technology, Vol. 4, No. 6, p. 422- 424, 1997.
- (14) LOU, D.; HELLMAN, J.; LUHULIMA, D.; LIIMATAINEM, J. e LINDROOS, V. K. **Interactions between Tungsten Carbide (WC) Particulates and Metal Matrix in WC-Reinforced Composites.** Materials Science and Engineering A, Vol. 340, p. 155-162, 2003.
- (15) KAEFER, Lígia Fernanda. **Análise do Comportamento Eletroquímico de Revestimento de carbetto de Tungstênio Cimentado Obtido por Aspersão Térmica.** Dissertação. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- (16) ASM METALS HANDBOOK. **Alloy Phase Diagrams**, Vol. 3.

- (17) KULOV, A.; GUSEV, A. **Phase Equilibria in the W-C System and Tungsten Carbides.** J. Phys. Cs., Vol. 75, p. 687-708, 2006.
- (18) GUTIÉRREZ, J. A. E. **Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro.** Tese. Universidade Federal de Santa Catarina , 2002.
- (19) ASM Specialty Handbook: **Nickel, Cobalt, and their Alloys**, 2000.
- (20) PLUCKNETT, K. P.; TIEGS, T. N.; ALEXANDER, K. B.; BECHER, P. F.; SCHNEIBEL, J. H.; WATERS, S. B. e MENCHHOFER, P. A. **Intermetallic Bonded Ceramic Matrix Composite.** Metals and Ceramics Division. International Symposium on Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications, Vancouver, Canadá, 1995.
- (21) HOLLECK, H. **Constitutional Aspects in the Development of New Hard Materials.** **Science of Hard Materials.** Ed. Plenum Press, New York, p 849-858, 1981.
- (22) PRAKASH, L.; HOLLECK H.; THÜMMLER, F. e SPRIGGS, G. E. **WC Cemented Carbides with Improved Binder Alloys. Towards Improved Performance of Tool Materials.** The Metals Society, p. 118-121, 1982.
- (23) GILLE, G.; BREDTHAUER, J.; GRIES, B.; MENDE, B. e HEINRICH, W. **Advanced and New Grades of WC and Binder Powder - Their Properties and Application.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 18, p. 87-02, 2000.
- (24) Prof. Raul Almeida Nunes – DCMM-PUC-Rio Conformação de Materiais, Notas de aula.
- (25) STOKES, J. **Theory and Application of the High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Thermal Spray Process**, Dublin City University, 2008.
- (26) CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2001.

- (27) GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton, NJ, Metal Powder Industries Federation, p.113-144, 1984.
- (28) SMITH, L. N.; MIDHA, P.S. e GRAHAM, A. D. **Simulation of Metal Powder Compaction, for Development of Knowledge Based Powder Metallurgy Process Advisor**. Journal of Material Processing Technology, No. 79, p. 94-100, 1998.
- (29) GALIOTTO, Alexandre. **Estudo da Sinterabilidade de Materiais Ferrosos contendo elevados Teores de Sulfetos como Aditivos**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- (30) SADANGI, R. K.; VORONOV, O. A. e KEAR, B. H. **WC-Co-Diamond Nano-Composites**. Nanostructured Materials, Vol. 12, p. 1031-1034, 1999.
- (31) SILVA Jr., José Ferreira. **Estudo da Síntese de Pós Compósitos do Sistema Ta-Cu**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- (32) SILVA, A.G. P.; JÚNIOR C. A. **A sinterização Rápida: Sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização**. Cerâmica, Vol. 44, No. 290, 1998.
- (33) Computational Thermodynamics. **Tungsten-Nickel-Carbon (W-Ni-C) Phase Diagram**. <<http://www.calphad.com/tungsten-nickel-carbon.html>> Acesso em 10 Jun. 2009.
- (34) FONSECA, Flávia Mendonça. **Biocerâmicas Porosas Bifásicas e Trifásicas à Base de Hidroxiapatita Produzidas por Gelcasting**. Dissertação. Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, 2007.
- (35) LEE, W. E.; RAINFORTH, W.M. **Ceramic Microstructures: Property Control by Processing**. London, Chapman & Hall, 1994.
- (36) VAN VLACK L.H. **Propriedade dos Materiais Cerâmicos**. Ed. USP, São Paulo, 1973.

- (37) ASM METALS HANDBOOK. **Ceramics and Glasses**, Vol. 4, p. 260-269, 1991.
- (38) BRITO, F. I. G., MEDEIROS, K. F. e LOURENÇO, J. M. **Um Estudo Teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó**. Holos, Vol. 3, p. 204-211, 2007.
- (39) COSENTINO, Pedro Augusto de Souza Lopes. **Efeito de Carbetos Metálicos na Sinterização do Carbetto de Boro por Prensagem a Quente**. Tese. COPPE:UFRGS, 2006.
- (40) GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. Plenum Press, New York, 1985.
- (41) LAST, H. R. e GARRET, R. K. **Mechanical Behavior and Properties of Mechanically Alloyed Aluminum Alloys**. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27, No. 3, p. 737-745, 1996.
- (42) MARTÍNEZ, V. P.; BARRIENTOS, J.; VARAS, G. e GARÍN, J. **Evolution of Crystallite Size in Cu-Cr Powders Turing Mechanical Alloying and Heat Treatment**. P M World Congress, p. 355-360, 1998.
- (43) LIN, C.; HONG, S. e LEE, P. **Formation of NiAl-Al₂O₃ Intermetallic Matrix Composite Powder by Mechanical Alloying Technique**. Intermetallics, Vol. 8, p. 1043-1048, 2000.
- (44) HWANG, S. J. **The Effect of Microstruture and Dispersoids on the Mechanical Properties of NiAl Produced by Mechanical Alloying**. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 7, p. 1-6, 2000.
- (45) SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. Progress in Materials Science, Vol. 46, p. 1-184, 2001.
- (46) ASM Internacional. **Metals Handbook - Powder Metal Technologies and Applications**. Materials Park, Ohio : ASM Internacional, Vol. 7, 1990.

- (47) MILHEIRO, Francisco Aurélio Campos. **Produção e Caracterização de Pós Compósitos Nanoestruturados do Metal Duro WC-10Co por Moagem de Alta Energia.** Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.
- (48) CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro. **Estudo de Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica.** Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- (49) KOCH, C. C. **Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities.** Nanostructured Materials, Vol. 9, p. 13-22, 1997.
- (50) ERSCHING, Kleber. **Produção de Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas.** Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- (51) IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. **Materials and Process Design Through Mechanochemical Routes.** Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 8, p. 235-244, 2000.
- (52) MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. **Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying Milling.** International Materials Review, Vol. 43, No. 3, p. 101-41, 1998.
- (53) MURADÁS, Rodrigo Ricardo. **Mecano-Síntese e Caracterização de Ligas de Ti-Nb-Sn.** Dissertação. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
- (54) Altmann S.A Importação e Comércio. <www.altmann.com.br> Acesso em 11 Mai 2009.
- (55) JANOT, R., GUÉRARD, D., **Ball Milling in Liquid Media: Applications to the Preparation of Anodic Materials for Lithium-Ion Batteries.** Progress in Materials Science, Vol. 50, p. 1-92, 2005.

(56) AL-QUERESHI, H. A.; GALIOTTO, A. e KLEIN, A.N. **On the Mechanical of Cold Die Compaction for Powder Metallurgy.** Journal of Material Processing Technology, Vol. 166, p. 135-143, 2005.

(57) HEWITT, S. A.; LAOUI, T. e KIBBLE, K. K. **Effect of Milling Temperature on the Synthesis and Consolidation of Nanocomposite WC–10Co Powders.** Internacional. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.. 27, p. 66-73, 2009.

(58) HEWITT, S. A., KIBBLE, K. A. **Effects of Ball Milling Time on the Synthesis and Consolidation of Nanostructured WC-Co Composites.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009.