

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 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.

Vinícius Martins

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2010

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 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.

Vinícius Martins
Tecnólogo em Fabricação Mecânica para Ferramentaria

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 - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de fabricação

Porto Alegre
2010

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 Ing. Lírio Schaeffer

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eng^o Daniel Rodrigues – Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT

Prof. Dr. Eng^o Renato Mazzini Callegaro – IFSUL

Prof. Dr. Eng^o José Lesina César – ULBRA

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico a minha esposa
Márcia Fernanda Corrêa Pacheco Martins
E a minha avó
Maria Olívia Ângela do Reis Fraga
(*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sem Ele nada é possível;

Ao professor Lírio Schaeffer, pela orientação dedicada e objetiva, pela confiança e grande ajuda em momentos de pouca disponibilidade de tempo, pelo trabalho sério e dinâmico, pela sua diária demonstração de persistência e tenacidade na obtenção de recursos financeiros e estímulos a pesquisa de novas tecnologias, além do incentivo pessoal e amizade.

Ao meu grande amor Márcia Fernanda, pelos momentos de compreensão e apoio sem restrições, pelo carinho e aconchego nas horas de cansaço e, é claro, pelo amor verdadeiro. Ao meu pai Luiz Carlos Martins (*In memorian*) e a minha mãe Norma Conceição de Fraga Martins, pelo amor e apoio incondicional, que sempre me incentivaram a continuar estudando mesmo frente a tantas dificuldades.

Ao colega e amigo, Wilson Corrêa Rodrigues pelas sugestões e observações valiosas, pelo companheirismo e verdadeira amizade. Ao Colega e amigo, Alex Fabiano Bueno pelo companheirismo e verdadeira amizade. Aos colegas Ana Paula Nogueira e Maiquel Emersom Pflingstag pelas sugestões e observações valiosas. Ao engenheiro Fábio Luiz Knewitz pelas sugestões e observações valiosas e ajuda em alguns experimentos.

Ao técnico Luis Eduardo Pinow Ribas e a acadêmica Janaina da Rosa por todos os trabalhos prestados que me auxiliaram na pesquisa, pelas conversas descontraídas e suas amizades sinceras.

Aos funcionários do Centro de tecnologia da UFRGS, demais colegas e professores do programa de pós-graduação e todos aqueles que de alguma forma contribuíram no esforço da conclusão deste trabalho, o meu sincero e efusivo agradecimento.

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.

À FINEP e a IMER – Porto Alegre pelo financiamento do Projeto de pesquisa e a CAPES e ao CNPq pelo apoio através da bolsa de estudos.

Aos colegas, amigos e professores do IFSul – Instituto de educação, ciências e tecnologia Sul-Rio-grandense, campus Sapucaia do Sul. E a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE QUADROS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 Metalurgia do pó	22
2.1.1 Materiais de alta dureza	25
2.1.2 Carbetos cementados	26
2.2 Metal duro	27
2.2.1 Histórico.....	28
2.2.2 Elementos constituintes no metal duro	30
2.2.3 Processo de fabricação.....	39
2.2.4 Características e propriedades dos sinterizados.....	44
2.2.5 Classificação do metal duro	50
2.2.6 Aplicações.....	54
2.3 Selos mecânicos	56
2.3.1 Selos mecânicos com anel em metal duro	57
2.4 Mercado dos constituintes de metal duro.....	58
2.4.1 Mercado do tungstênio.....	58
2.4.2 Mercado do cobalto	59
2.4.3 Mercado do níquel	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 Obtenção dos pós	64
3.2 Determinação do tamanho de partícula.....	64
3.3 Mistura por balanço de massa	65
3.4 Preparação da mistura e homogeneização dos pós.....	65
3.4.1 Moinho Atritor	65
3.4.2 Misturador “Y”	66
3.5 Densidade Aparente	66

3.6 Compactação	67
3.6.1 Compactação em matriz cilíndrica.....	67
3.6.2 Curva de compressibilidade.....	67
3.6.3 Compactação em matriz toroidal	68
3.7 Densidade à verde	68
3.8 Pré-sinterização	68
3.9 Usinagem a verde	69
3.9.1 Características das peças pré-sinterizadas	69
3.9.2 Determinação dos parâmetros de usinagem.....	70
3.9.3 Fabricação de dispositivo de usinagem	71
3.10 Sinterização	71
3.10.1 Condições de sinterização.....	71
3.10.2 Atmosfera de controle.....	72
3.10.3 Curva rápida experimental.....	73
3.10.4 Sinterização com pressão de gás positiva	73
3.11 Caracterizações das amostras sinterizadas	73
3.11.1 Densidade, contração linear e volumétrica	74
3.11.2 Dureza e microdureza	74
3.11.3 Microscopia ótica e eletrônica	74
3.11.4 Análise via EDS.....	75
3.11.5 Ensaio de compressão	75
3.12 Desenvolvimento de selo mecânico em metal duro.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 Determinação do tamanho de partícula.....	76
4.2 Preparação das composições e homogeneização dos pós	78
4.3 Densidade aparente	80
4.4 Compactação	81
4.4.1 Curva de compressibilidade.....	81
4.5 Densidade à verde	82
4.6 Pré-sinterização	82
4.8 Usinagem a verde	85
4.8.1 Faceamento	85
4.8.2 Furação.....	88
4.9 Sinterização	89

4.9.1 Atmosfera de controle.....	89
4.9.2 Curva rápida experimental.....	91
4.9.3 Sinterização com pressão de gás positiva.....	92
4.10 Caracterizações das amostras sinterizadas.....	92
4.10.1 Densidade do sinterizado.....	92
4.10.2 Contração volumétrica e linear.....	94
4.10.3 Porosidade.....	95
4.10.4 Dureza e Microdureza.....	95
4.10.5 Microscopia eletrônica e análise via EDS.....	96
4.10.6 Ensaio de compressão.....	106
4.11 Desenvolvimento do anel de selo mecânico em metal duro.....	108
4.11.1 Projeto do anel de selo mecânico.....	109
4.11.2 Projeto e fabricação da matriz de compactação.....	110
4.11.3 Compactação e sinterização do anel do selo.....	111
4.11.4 Retificação do anel do selo mecânico.....	112
5. CONCLUSÕES.....	114
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	117
ANEXO.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Anéis de selo mecânico em metal duro.....	21
Figura 2: Crescimento do mercado durante as últimas décadas.....	22
Figura 3: Fluxograma simplificado da rota da metalurgia do pó	24
Figura 4: Comparativo de dureza de diversos materiais	25
Figura 5: Dureza de diversos materiais em função da temperatura.....	25
Figura 6: Micrografia de um carbetto cementado WC-Co.....	26
Figura 7: Ferramentas de mineração com insertos de metal duro	30
Figura 8: Diagrama de fase do tungstênio - carbono.....	32
Figura 9: Resistência à flexão X livre caminho médio.....	33
Figura 10: (a) Scheelita (b) Wolframita	33
Figura 11: Diagrama de fase do carbono.....	35
Figura 12: Processo de fabricação do metal duro.....	39
Figura 13: Esquemas representativos dos principais moinhos utilizados.....	41
Figura 14: Forno para sinterização HIP.....	44
Figura 15: Diagrama de fase WC-Co.	45
Figura 16: Diagrama ternário de fase do W-C- Co	46
Figura 17: Diagrama de fase pseudo-binário do sistema WC-Co	46
Figura 18: Dureza X tamanho de grão.....	48
Figura 19: Variação das propriedades do metal duro em função do teor de cobalto	48
Figura 20: Modulo de ruptura transversal	49
Figura 21: Tamanho de grão em função da dureza.	49
Figura 22: Resistência à corrosão em função do pH	50
Figura 23: Graus de metal duro da classe G.....	54
Figura 24: Algumas ferramentas para aplicações na fabricação de latas (89).....	54
Figura 25: Ferramentas de compactação de pós (89).	55
Figura 26: Ferramentas de fieiras e mandris (90).....	55
Figura 27: Ferramentas de corte para indústria de parafuso, rebite.....	55
Figura 28: Exemplo de face de selo mecânico	56
Figura 29: Exemplo de selos mecânicos.....	57
Figura 30: Maiores reservas de tungstênio	58
Figura 31: Preço e produção do minério de tri-óxido de tungstênio	59
Figura 32: Produtores mundiais de cobalto	60

Figura 33: Produtores mundiais de cobalto	60
Figura 34: Preço do cobalto.....	60
Figura 35: Preço do cobalto de Jan. - 2004 a Set - 2009	61
Figura 36: Preço do níquel em dólares nos últimos cinco anos	62
Figura 37: Preço do níquel em dólares nos últimos dias de dezembro de 2009	62
Figura 38: Fluxograma do trabalho desenvolvido.....	63
Figura 39: Pós de Co, Ni e WC-6Co.	64
Figura 40: Microscópico eletrônico de varredura.....	64
Figura 41: Moinho atritor	65
Figura 42: Recipiente do misturador em “Y”	66
Figura 43: Ferramental de compactação cilíndrica.....	67
Figura 44: Ferramental de compactação toroidal	68
Figura 45: Curva de pré-sinterização	69
Figura 46: Forno tubular de sinterização	69
Figura 47: Dispositivo para furação a verde.....	71
Figura 48: Ciclo de sinterização convencional.....	72
Figura 49: Forno tipo mufla.com pressão positiva.....	73
Figura 50: Micrografia de WC-6Co	76
Figura 51: Micrografia de WC-6Co com área de análise do EDS	76
Figura 52: Curva de análise do EDS.	77
Figura 53: Micrografia do cobalto (1500X).	77
Figura 54: Micrografia do níquel (5000X).	77
Figura 55: Micrografia do estearato de zinco (5000X).	78
Figura 56: Micrografia da mistura de WC-10Co.....	79
Figura 57: Micrografia da mistura de WC-20Co.....	79
Figura 58: Micrografia da mistura de WC-6Co-6Ni.	80
Figura 59: Micrografia da mistura de WC-6Co-12Ni (3000X).....	80
Figura 60: Curva de compressibilidade do WC-6Co	81
Figura 61: Curva rápida de pré-sinterização.....	82
Figura 62: Micrografia do WC- 6Co pré-sinterizado (3000X).....	84
Figura 63: Curva tensão x deformação.....	84
Figura 64: Curva tensão x deformação.....	85
Figura 65: Faceamento da amostra pré-sinterizada.	86
Figura 66: Amostras pré-sinterizadas e usinadas.	88

Figura 67: Furação da amostra pré-sinterizada.....	88
Figura 68: Amostra pré-sinterizada (1) e sinterizada (2).....	89
Figura 69: Compactada (esq.) e sinterizada (dir.) WC-6Co.....	89
Figura 70: Sinterizada (esq.) e compactada (dir.) WC-6Co.....	90
Figura 71: Compactada (esq.) e a sinterizada (dir.) WC-6Co.....	90
Figura 72: Compactada (esq.) e sinterizada (dir.) WC-6Co.....	91
Figura 73: Ciclo de sinterização rápido.....	91
Figura 74: Densidade relativa das composições de metal duro.....	93
Figura 75: Densidade relativa das composições de metal duro.....	93
Figura 76: Metalografia do WC-6Co para identificar porosidade (100X).....	95
Figura 77: WC-6Co sinterizada em 1450°C (3000 X).....	96
Figura 78: Amostra de WC-6Co sinterizada em 1450°C (8000 X).....	97
Figura 79: Amostra sinterizada de WC-6Co com análise do EDS.....	97
Figura 80: Amostra sinterizada de WC-10Co em 1420°C (3000 X).....	98
Figura 81: Amostra sinterizada de WC-10Co em 1420°C (8000 X).....	98
Figura 82: Amostra sinterizada de WC-10Co com análise do EDS.....	98
Figura 83: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni em 1400°C (3000 X).....	99
Figura 84: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni em 1400°C (5000 X).....	99
Figura 85: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni com análise do EDS.....	100
Figura 86: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni com análise do EDS.....	100
Figura 87: Amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni em 1360°C (5000 X).....	100
Figura 88: Amostra sinterizada de WC-6Co12Ni em 1360°C (5000 X).....	101
Figura 89: Amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.....	101
Figura 90: Amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C (3000 X).....	102
Figura 91: Amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C (3000 X).....	102
Figura 92: Amostra sinterizada de WC-20Co com análise do EDS.....	103
Figura 93: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni (5000 X).....	104
Figura 94: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.....	104
Figura 95: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni (5000 X).....	105
Figura 96: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.....	105
Figura 97: Curva tensão x deformação do WC-6Co.....	106
Figura 98: Curva tensão x deformação do WC-10Co.....	106
Figura 99: Curva tensão x deformação do WC-6Co-6Ni.....	107
Figura 100: Curva tensão x deformação do WC-6Co-12Ni.....	107

Figura 101: Curva tensão x deformação do WC-20Co	108
Figura 102: Vista frontal do selo mecânico inteiro (esq.) e em vista de corte (dir.).	109
Figura 103: Vista isométrica do selo mecânico inteiro (esq.) e em vista de corte (dir.).	109
Figura 104: Vista frontal e isométrica do ferramental de compactação em vista de corte...	110
Figura 105: Ferramental de compactação do anel.	111
Figura 106: Anel de cerâmica técnica e anel bruto de sinterização.....	112
Figura 107: Anel bruto de sinterização e anel retificado.....	112
Figura 108: Selo mecânico de cerâmica e de metal duro.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia e a matéria prima utilizada em vários processos de fabricação	23
Tabela 2: Propriedade dos carbonos cristalinos	36
Tabela 3: Propriedades dos metais duros com vários carbetos	47
Tabela 4: Classificação dos metais duros e propriedades	53
Tabela 5: Componentes de selo mecânico.....	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Propriedades do carbeto metálicos refratários	27
Quadro 2: Fatos históricos do desenvolvimento do metal duro	29
Quadro 3: Capacidade e velocidade linear em moinhos de alta energia	40
Quadro 4: Condições práticas de sinterização	43
Quadro 5: Propriedades da classe K	51
Quadro 6: Propriedades da classe P	52
Quadro 7: Propriedades da classe M	52
Quadro 8: Percentual de cobalto e níquel dos compósitos de metal duro	78
Quadro 9: Densidade aparente das composições de metal duro.....	81
Quadro 10: Densidade à verde das composições de metal duro.....	82
Quadro 11: Densidade das composições de metal duro	83
Quadro 12: Densidade das composições de metal duro	83
Quadro 13: Densidade das composições de metal duro	85
Quadro 14: Rotações e profundidade de corte aplicados nas amostras pré-sinterizadas.....	86
Quadro 15: Rotações e profundidade de corte aplicados nas amostras pré-sinterizadas.....	87
Quadro 15: Densidade dos sinterizados das composições de metal duro.....	92
Quadro 16: Contrações volumétricas e lineares das composições de metal duro	94
Quadro 17: Microdureza das composições de metal duro.....	95
Quadro 18: Dureza composições de metal duro	96
Quadro 19: Tensão de ruptura em função das composições de metal duro	108

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

% – Percentual.

(Fe, Ni)₉S₈ – Minério de níquel chamado de pentlandita.

(FeMn)WO₄ – Minério de tungstênio chamado de Wolframita.

(Ta, Nb)C – Carboneto de tântalo e carboneto de nióbio

(Ti,W)C – Carboneto de titânio e carboneto de tungstênio

°C/min – unidade de taxa de aquecimento e resfriamento.

¾” – Três quartos de polegada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AIISI – American Iron and Steel Institute, Instituto Americano do Ferro e do Aço.

Al₂O₃ – Óxido de alumínio ou alumina.

AION – Oxinitreto de alumínio

ap – Profundidade de corte

APT – Paratungstato de amônia.

ASM – Sociedade Americana de Metais.

ASTM – Sociedade Americana para teste e materiais

B₄C – Carbetto de boro

Ca(MoW)O₄ – Minério de níquel chamado de Powelita.

CAD 3D – Software de desenho em 3 dimensões.

CaWO₄ – Minério de tungstênio chamado de Scheelita.

CFC – Cúbica de faces centrada

cm³ – Medidas em centímetros cúbicos

Co – Elemento químico chamado de cobalto

Cr – Elemento químico chamado de cromo

CR₃C₂ – Composto químico chamado de carbetto de cromo

Cu – Elemento químico chamado de cobre

CVD – Deposição química a vapor.

DBTT – Temperatura de transição dúctil-frágil.

DEMEC – Departamento de engenharia mecânica.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

EDS – Análise química quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia

Fase δ – Fases do carbetto de tungstênio e 6 % de cobalto

Fe – Elemento químico chamado de ferro.

FeNiS – Minério de níquel chamado Pirrotita.

g – grama

g/cm^3 – unidade de volume

gf – grama força

GPa – Giga pascal.

h – Altura

H_2WO_4 – Fórmula do ácido tungstico.

hf – altura final

HfC – Carbetto de háfnio.

HfN – Nitreto de háfnio.

HIP – Sinterização de pressão isostática a quente.

ho – altura inicial

HRa – Dureza Rockwell escala A.

HRc – Dureza Rockwell escala C.

HSS – aço rápido

HSS – aço rápido

HV – Dureza Vickers.

Ibram – Instituto Brasileiro de Mineração.

ISO – Organização Internacional para padronização

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

K – Temperatura em Kelvin

Kg – Quilograma

LME – Bolsa de metais de Londres

M/P – Metalurgia do pó.

MAE – Moagem de alta energia.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MJ – Mega Joule.

mm – Medidas em milímetros

Mo – Elemento químico chamado de molibdênio.

MO – Microscopia óptica.

Mo₂C-Ni – Carbetto de molibdênio com níquel.

MOR – Módulo de ruptura

MPa – Mega Pascal.

Nb – Elemento químico chamado de nióbio.

NbC – Carbeto de nióbio.

$\text{Ni, Mg}_6(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – Minério do níquel chamado de Garnierita.

NiAs – Minério de níquel chamado de Nicolita.

Ø – Diâmetro

O₂ – Elemento químico chamado de oxigênio.

°C – Graus Celsius para temperatura.

pH – Símbolo para a grandeza físico-química potencial hidrogeniônico.

PVD – Deposição física a vapor.

Ra. – Rugosidade superficial.

SAE – Sociedade de Engenheiros Automotivos.

SiC – Carbeto de silício.

TaC – Carbeto de tântalo.

TaN – Nitreto de tântal.

TiB₂ – Diboreto de titânio.

TiC – Carbeto de titânio.

TiC – Carbeto de titânio.

TiN – Nitreto de titânio

UFPR – Universidade Federal do Paraná

VC – Carbeto de vanádio.

WC – Carbeto de tungstênio.

WC-10Co – Metal duro de carbeto de tungstênio com 10% de cobalto.

WC-20Co – Metal duro de carbeto de tungstênio com 20% de cobalto.

WC-6Co – Metal duro de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto.

WC-6Co-12Ni – Metal duro de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto e 12% de níquel.

WC-6Co-6Ni – Metal duro de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto e 6% de níquel.

WC-Co – Metal duro de carbeto de tungstênio com cobalto.

WC-Ni – Metal duro de carbeto de tungstênio com níquel.

WO₃ – Tri-óxido de tungstênio.

µm – Micrometro

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades mecânicas do metal duro nas composições 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. Estes compósitos foram obtidos a partir de uma composição comercial de WC-6Co, e adicionado cobalto e níquel para realização do balanço de massa. Determinou-se um procedimento de obtenção das composições, através de cálculos de balanceamento adicionando-se a quantidade de cobalto e níquel necessária para transformar um compósito comercial 94WC-6Co nos metais duros mencionados. Após este procedimento adicionou-se 1,5% de lubrificante, em um misturador em “Y”. Analisou-se no Microscópio eletrônico de varredura a homogeneidade das composições. Determinou-se a densidade aparente, a curva de compressibilidade e compactaram-se as amostras de metal duro obtendo-se as densidades a verde. Realizou-se a pré-sinterização e determinaram-se as densidades das peças pré-sinterizadas, executou-se ensaio de compressão e obtiveram-se parâmetros de usinagem na operação de faceamento e furação dos corpos de prova pré-sinterizados. A sinterização foi realizada em diversas vezes, nos dois fornos resistivos e em três atmosferas de controle diferentes. Determinaram-se curvas rápidas de sinterização e utilizou as temperaturas de 1360, 1400, 1420, e 1450°C para as várias composições de metal duro. Para analisar-se a eficiência da mistura foi realizado ensaio de densidade das amostras sinterizadas, dureza, microdureza, metalografia, micrografia, EDS, contração linear e contração volumétrica e compressão. Após a caracterização dos materiais foi projetado e fabricado um ferramental de compactação. Compactou-se, sinterizou-se e retificou-se um anel de selo mecânico.

Palavras chave: Metal duro, metalurgia do pó convencional, selos mecânicos, WC-Co.

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize to study the mechanical properties of carbide in the composition WC-6Co, WC-10Co, WC-20Co, WC-6Co-6Ni, WC-6Co-12Ni obtained by conventional powder metallurgy for application to rings of mechanical seals. These composites were obtained from a commercial composition of WC-6Co, and added cobalt and nickel to perform the mass balance. It was determined a procedure for obtaining the compositions, by calculation of balancing resulting in the amount of cobalt and nickel needed to transform a composite commercial 94WC-6Co in hard metals mentioned. After this procedure was added to 1.5% of lubricant, in a blender "Y". Analyzed in a scanning electron microscope the homogeneity of the compositions. It was determined the density, the compressibility curve and compress the samples carbide yielding green densities. We calculated the pre-sintering and determined the densities of pre-sintered parts, performed in compression test and it was obtained machining parameters in milling operation and drilling of the specimens pre-sintered. The sintering was performed at various times in the two resistive furnaces and atmospheres in three different control. Were determined fast corners and used sintering temperatures of 1360, 1400, 1420, and 1450 ° C for various compositions of carbide. To analyze the efficiency of mixing was performed to test the samples sintered density, hardness, hardness, metallography, electron micrograph, EDS, linear and volumetric shrinkage and compression. After the characterization of materials was designed and manufactured tools of compaction, compacted, sintered and ground a ring of mechanical seal.

Key words: Hard metal, conventional powder metallurgy, mechanical seals, WC-Co.

1. INTRODUÇÃO

O nível mundial de desenvolvimento industrial aliado a grande produtividade exige materiais de alto desempenho, resistentes ao desgaste e à abrasão para ferramentas em gerais. A produção em série e/ou em larga escala de produtos industrializados necessita de materiais de alta qualidade, o que está intimamente ligado ao nível tecnológico atingido pela indústria. O desenvolvimento de materiais vem crescendo desde a revolução industrial, e está relacionada com a utilização de materiais com propriedades distintas e elevadas para fabricação dos produtos industriais, com aumento de produtividade e diminuição dos gastos de energia. Este crescimento contínuo das ferramentas de corte e peças de alta performance exigem uma busca pelo aumento das propriedades dos materiais como resistência ao desgaste, alta dureza e certa ductilidade. Vários materiais estão sendo estudados através da metalurgia do pó como os compósitos de ferro e diamante, tungstênio e cobre entre outros (1). Estes fatores que determinam o crescimento contínuo das aplicações de metal duro nas ferramentas de corte e conformação, na forma de insertos, que permitem satisfazer as exigências das ferramentas utilizadas para construção mecânica e instrumentos de diversas áreas da indústria (2).

Os carbetos sinterizados se enquadram dentro da lista de materiais de alto desempenho mecânico, motivo pelo qual são amplamente utilizados em operações de corte, perfuração, e usinagem de modo geral. O metal duro, desde o seu surgimento no início do século XX, vem cada vez mais ganhando mercado devido ao seu excelente desempenho contra desgaste e resistência a altas pressões, em função de ser um compósito de material cerâmico aglomerado com um metal, que pode ser níquel, ferro ou mais comumente usado, o cobalto (3). O Brasil apesar de detentor de reservas de minérios que constituem o metal duro, não detém o domínio da tecnologia de manufatura destes metais, preferindo exportar a galgar estágios de maior valor agregado na exportação de produtos acabados (4) Esta realidade esta presente também no ramo de produtos confeccionados através da metalurgia do pó, entre os quais os componentes de metal duro estão incluídos, pois, a situação é generalizada em todos os nichos deste processo com raras exceções.

O objetivo geral desta dissertação é o estudo das propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados de WC-6Co, WC-10Co, WC-20Co, WC-6Co-6Ni e WC-6Co-12Ni para a fabricação dos anéis de selos mecânicos através da metalurgia do pó convencional. Tendo como objetivos específicos os seguintes tópicos: estudar os parâmetros de compactação, avaliar propriedades mecânicas das amostras pré-sinterizadas, efetuar

usinagem a verde, validar as curvas de sinterização, obter boas propriedades mecânicas das peças sinterizadas após o processamento destes materiais.

Foi escolhido o compósito de WC-6Co, devido à sua alta resistência mecânica e abrasão. O metal duro de WC-10Co é extremamente utilizado nas composições para ferramentas de usinagem, sendo o primeiro compósito desenvolvido. O WC-20Co é um material aplicado como insertos em ferramentas de conformação mecânica, tendo um comportamento mais tenaz devido ao seu alto teor de aglomerante em sua composição. O WC-6Co-6Ni e o WC-6Co-12Ni são materiais aplicados a selos mecânicos devido ao seu teor de níquel, que possui boa resistência à corrosão.

Existem várias empresas nacionais que tem interesse em produzir os anéis de selo mecânico através da metalurgia do pó, a fim de se posicionar dentro deste nicho de mercado, no entanto o custo de desenvolver essa tecnologia é alto, devido ao elevado investimento em equipamentos e mão-de-obra qualificada. A tecnologia do processo é atualmente dominada por empresas estrangeiras com exceção da Brassinter, que foi fundada em 1954, por um grupo de engenheiros do Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo (IPT- USP) que pesquisavam a metalurgia do pó, buscando o domínio desta técnica (5).

Assim sendo, espera-se com trabalho trazer benefícios para as empresas brasileiras, que terão acesso a tecnologia de fabricação deste componente, podendo se valer de sua exploração industrial, que desenvolverá em solo nacional essa tecnologia e poderá ser comparada ao nível dos produtos importados e/ou até superior, com preços de acordo com a nossa realidade nacional. A Figura 1 apresenta anéis de selo mecânico em metal duro fabricados pela empresa Brassinter.



Figura 1: Anéis de selo mecânico em metal duro (5)

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metalurgia do pó

O mercado da metalurgia do pó está em constante expansão. Em 1986 foram comercializados 10 milhões de dólares, 40 milhões em 1989, 150 milhões em 1994 e 400 milhões de dólares em 1997. Em 2000 a metalurgia do pó alcançou os 700 milhões de dólares, sendo deste total 50 % oriundo dos EUA e outros 25% na Europa e Ásia, com um crescimento de 20-30% por ano. Especialistas calculam que em 2010 as vendas de produtos fabricados por metalurgia do pó alcance as cifras de 2 bilhões de dólares (6). A Figura 2 apresenta o gráfico da expansão do mercado da metalurgia do pó baseado nas informações mencionadas.

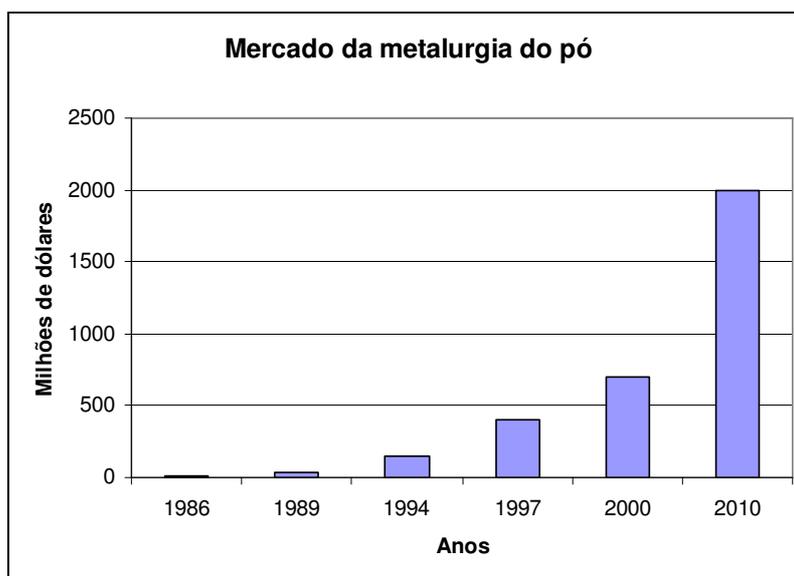


Figura 2: Crescimento do mercado durante as últimas décadas (6)

Os dados de 2002 mostram que os veículos produzidos nos Estados Unidos possuem 17,7 kg de peças sinterizadas contra 8,3kg na Europa e 7,3kg no Japão. De acordo com a “*American Metal Market*” em 2003, a quantidade de peças produzidas por metalurgia do pó aumentou 2,5% passando para 18,1 kg em carros fabricados no EUA (7).

Vários segmentos da indústria vêm aumentando a participação das peças sinterizadas, tais como a indústria de eletrodomésticos, telefones celulares, instrumentos cirúrgicos, armamentos, artigos esportivos, ferramentas entre outros. Mas a indústria automobilística continua sendo o maior consumidor desta tecnologia. A Tabela 1 mostra um

comparativo entre a energia e a matéria prima em vários processos de fabricação devido à economia do processo de metalurgia do pó (M/P), justificando o seu crescimento (8).

Tabela 1: Energia e a matéria prima utilizada em vários processos de fabricação (9)

Processo de fabricação	Utilização de matéria-prima, %	Energia necessária, MJ (por Kg de peça acabada)
Fundição	90	30 - 38
Metalurgia do pó	95	29
Extrusão a frio ou a morno	85	41
Forjamento a quente em matriz fechada	75 - 80	46 - 49
Processos de usinagem	40 - 50	66 - 82

O processo consiste em conformar pós de metais, ligas metálicas e substâncias não-metálicas ou cerâmicas em peças resistentes, comprimindo estes pós no interior de uma ferramenta com formato desejado obtendo um "compactado à verde" por pressão mecânica que será sinterizado. Peças fabricadas por metalurgia do pó possuem certa porosidade, que pode ser controlada através de fatores como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, tamanho e forma das partículas do pó, etc. A peça pronta apresenta bom acabamento superficial e adequadas tolerâncias dimensionais (10). A metalurgia do pó objetiva transformar sem fusão efetiva, pós metálicos ou não metálicos usando pressão e calor, através de um tratamento térmico de sinterização, que se realiza a temperatura inferior ao ponto de fusão do material base do componente ou peça, permitindo obtê-los na sua forma final ou próximo dela (*near-net or net-shape*) (11).

As etapas fundamentais que compõem o processo de metalurgia do pó são:

Obtenção dos pós: Há vários processos de fabricação de pó como, por exemplo, atomização à água e gás, moagem, *mechanical alloying*, eletrólise e métodos químicos, incluindo a redução de óxidos, entre outros (11),(12).

Misturas dos pós: As misturas de variados pós para produzir a liga desejada e promover a homogeneização da matéria prima são realizadas em misturadores em "V" ou

“Y” próprio para a metalurgia do pó ou ainda moinho de esferas, também é adicionado lubrificante que tem a função de diminuir o atrito das partículas de pó entre si e o atrito destas com o ferramental de compactação (13).

Compactação: É a conformação dos pós pela aplicação de pressão uniaxial ou biaxial em ferramentas apropriadas, geralmente, em temperatura ambiente. Em muitas aplicações onde as propriedades mecânicas são um diferencial, necessita-se um aumento da densidade destas peças através de maior pressão de compactação (13)

Sinterização: É um tratamento térmico que visa conferir o formato final desejado atingindo propriedades químicas e mecânicas através da ligação atômica entre as partículas vizinhas. Este processo ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do metal base ou da liga metálica considerada, sob condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera (14) Pode ser agregada uma série de outras operações adicionais de fabricação e/ou acabamento que melhoram as propriedades e precisão dimensional do produto sinterizado ou ainda impõem características particulares para aplicações específicas. A recompressão, resinterização, forjamento, calibragem, infiltração metálica, tratamento térmico, usinagem, tamboreamento e a impregnação em óleo em mancais autolubrificantes são outras etapas que podem ser agregadas no processo produtivo (15). A Figura 3 mostra em forma de fluxograma e de uma maneira simplificada, a rota da metalurgia do pó, incluindo as operações consideradas opcionais (16).

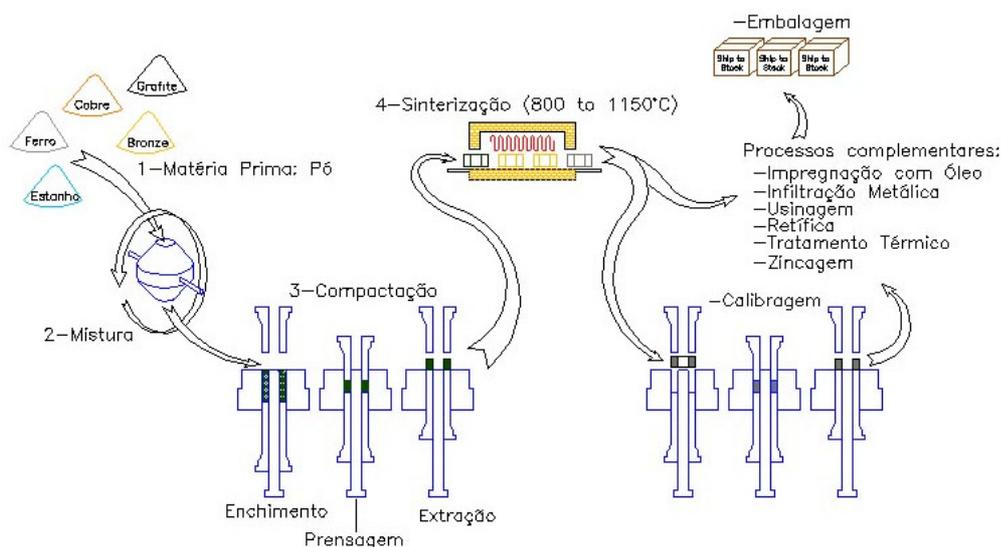


Figura 3: Fluxograma simplificado da rota da metalurgia do pó (16)

2.1.1 Materiais de alta dureza

São materiais que possuem uma dureza na faixa de 1024 a 4096 Kgf/mm² na escala Knoop (HK), ou de 1000 a 4000 na escala Vickers (HV). Os carbetos (WC, SiC, B₄C e TiC entre outros) e as cerâmicas de engenharia em geral se encontram nessa faixa. Já as ligas de metal duro (WC-Co), têm sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa situando se entre 1000 a 2000 HV. Acima de 4000 HV estão os materiais ditos superduros (*superhard*) como o diamante e o nitreto cúbico de boro (17) A Figura 4 apresenta diversos materiais em função de suas propriedades mecânicas. A Figura 5 exibe a dureza de diversos materiais em função da temperatura de trabalho.

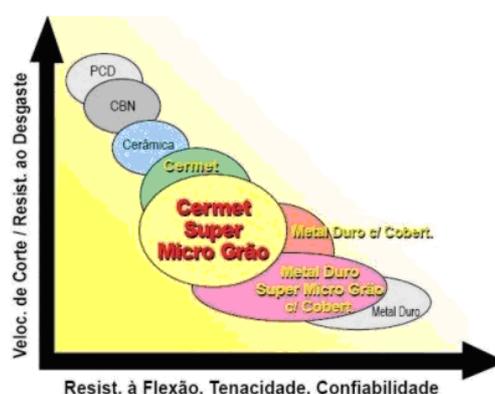


Figura 4: Comparativo de dureza de diversos materiais (18)

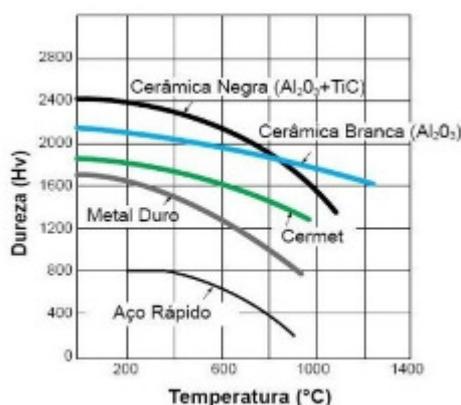


Figura 5: Dureza de diversos materiais em função da temperatura (18)

Estes materiais se caracterizam pela alta dureza, alta resistência à compressão, boa condutibilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo coeficiente de atrito. A grande maioria desses materiais de alta dureza é aplicada em abrasivos para corte, polimento, desgaste, usinagem, microeletrônica, instrumentos cirúrgicos, semicondutores,

entre outros. O número de coordenação atômica, o tipo e a distância interatômica, contribuem para a rigidez da estrutura desses materiais, elevando suas durezas (19).

2.1.2 Carbetos cementados

Os carbetos cementados são constituídos por duas fases, sendo uma fase cerâmica e outra metálica. A fase cerâmica é o carbeto de vários elementos da tabela periódica pertencentes aos grupos IV, V e VIB, possuindo uma microestrutura característica que pode ser observada conforme o exemplo na Figura 6. Na referida figura, pode-se observar claramente os grãos de carbeto de tungstênio (parte escura), em sua maior parte poligonal, e uma região clara (Co) que percola (ou cimenta) as partículas dos carbetos. Daí o nome de carbeto cementado ou cimentado (20).

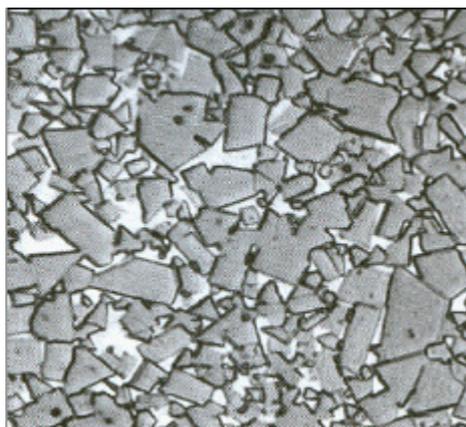


Figura 6: Micrografia de um carbeto cementado WC-Co, 100X (21).

No processo de fabricação de peças de carbetos cementado ocorre primeiramente, uma mistura dos pós via úmida ou seca, compactação (pré-forma), pré-sinterização (retirada de lubrificantes/aglomerantes) e sinterização. A sinterização é realizada em atmosfera controlada com ambiente de pressão baixa de gás de argônio ou hidrogênio podendo ser a vácuo, mas recentemente tem aumentado o uso da pressagem isostática a quente (HIP - *Hot Isostatic Pressing*), ou um único ciclo de sinterização sob pressão. Com essas técnicas, aplicando pressão em altas temperaturas, estes processos ajudam na remoção ou redução dos poros presentes (22), (23). O Quadro 1 apresenta as propriedades como dureza, ponto de fusão, densidade teórica entre outras de vários carbetos metálicos refratários.

Carbetos	Dureza HV (50 kg)	Estrutura cristalina	Ponto de fusão		Densidade Teórica g/cm ³	Modulo de Elasticidade		Coeficiente de expansão termica µm/m · K
			°C	°F		GPa	10 ⁶ psi	
TiC	3000	Cúbica	3100	5600	4.94	451	65.4	7.7
VC	2900	Cúbica	2700	4900	5.71	422	61.2	7.2
HfC	2600	Cúbica	3900	7050	12.76	352	51.1	6.6
ZrC	2700	Cúbica	3400	6150	6.56	348	50.5	6.7
NbC	2000	Cúbica	3600	6500	7.80	338	49.0	6.7
Cr ₃ C ₂	1400	Ortorrômbica	1800 ^(a)	3250	6.66	373	54.1	10.3
WC	(0001) 2200 (10 $\bar{1}$ 0) 1300	Hexagonal	~2800 ^(a)	5050	15.7	696	101	(0002) 5.2 (10 $\bar{1}$ 0) 7.3
Mo ₂ C	1500	Hexagonal	2500	4550	9.18	533	77.3	7.8
TaC	1800	Cúbica	3800	6850	14.50	285	41.3	6.3

Fonte: H.E. Exner, Int. Met. Rev., Vol 24 (No. 4), 1979, p 149-173

Quadro 1: Propriedades do carbetos metálicos refratários (24)

2.2 Metal duro

O composto de WC e Co foram denominados de metal duro devido a sua elevada dureza e aparência metálica. Em alguns casos são adicionadas pequenas quantidade de outros carbetos para inibir o crescimento de grão do carbeto de tungstênio (WC) durante a sinterização (25). As características deste material é a alta dureza, resistência à compressão e ao desgaste, além de boa tenacidade e estabilidade térmica. Como em todos os compostos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes (carbetos e aglomerantes), para se obter as características requeridas (26).

Uma proporção elevada dos metais duros comerciais é essencialmente composta por uma mistura binária de WC com um metal ligante, geralmente Co devido sua afinidade. Entretanto, muitas classes contêm uma qualidade substancial (aproximadamente 3% no peso) de TiC, TaC, e outros carbetos. Estes compostos dissolvem níveis significativos do WC em uma solução contínua cúbica de faces centrada (CFC), que atuam na melhoria das propriedades mecânicas e agem como inibidores do crescimento de grão (27).

2.2.1 Histórico

Em Berlin, na Alemanha, no final da década de 20 do século XX, surge o metal duro, quando Karl Schröter em 1914 conseguiu produzir em laboratório WC em pó pela primeira vez, provocando o segundo grande impulso na área dos materiais de ferramenta de corte (o primeiro foi com o surgimento do aço rápido em 1900). Com os metais duros, as velocidades de corte aumentaram na usinagem de aço comum, e passou a ser possível a usinagem de materiais endurecidos como cilindros de ferro fundido para laminação entre outros (26).

A necessidade de fabricar um filamento de tungstênio para as lâmpadas mais resistentes do que o antigo filamento de carbono, fez a companhia **Auer Oslight** que registra em 1906 o nome de **Osram**, conseguir extrudar o fio de tungstênio para as lâmpadas incandescentes. O desenvolvimento do metal duro ocorreu inicialmente com necessidade de fabricar ferramentas resistentes para extrudar os fios de tungstênio. Para fabricar as ferramentas com 100% de carbetos de tungstênio necessitavam de 2000°C para sinterizar. A partir de 1914, a Osram descobre através de Karl Schröter e patenteia o WC com 10% de aglomerante, onde este testou o ferro, níquel e o cobalto com sinterização de fase líquida em torno de 1500°C. A empresa Osram patenteia o metal duro de WC-base mais aglomerante em 1923. A patente é cedida para **Krupp Organization** em 1926, que registra patente sobre as ferramentas de corte de metal duro, em 1927 pelo nome de *Widia* (*Wie Diamont*, em alemão, como o diamante), em função da sua elevada dureza e resistência ao desgaste, uma referência à semelhança entre as propriedades dos dois materiais (29).

Devido ao problema de craterização¹ (*cratering*) nas ferramentas de metal duro de WC, Paul Schwarzkopf mostrou e patenteou que o carbetos de titânio (TiC) era um importante aditivo no metal duro minimizando este defeito em forma de desgaste (29).

O metal duro sinterizado deu uma grande contribuição ao esforço alemão na guerra, quando por causa da carência de tungstênio na Alemanha e na Europa ocupada pelos nazistas, o metal refratário teve que ser usado com eficiência máxima. Com isso, a indústria alemã do pós-guerra, teve uma substancial vantagem sobre a indústria dos Estados Unidos e Inglaterra na fabricação industrial (28).

¹ Craterização: Defeito na ferramenta de metal duro que forma uma concavidade na face (superfície de saída) da ferramenta devido ao atrito da mesma com o cavaco durante vários ciclos de usinagem. O colapso da ferramenta pode dar-se pela cratera.

A maior parte das ferramentas de corte era soldada ou parcialmente fixada em suporte. Entretanto os custos de mão de obra aumentaram, e tornou-se mais barato substituir uma ferramenta com metal duro soldada, por uma em que a pastilha seria fixada com precisão no seu suporte. A vida útil dessa ferramenta poderia ser estendida adicionando a pastilha mais bordas ou arestas de corte. As fixações intercambiáveis eram formas simples, planas em ambos os lados e com provisão para fixação, acrescentadas de saídas de cavacos (30). O metal duro revestido representa mais de 80% das vendas das pastilhas de corte, que por sua vez perfazem mais de 50% da produção mundial de metal duro (31). O Quadro 2 apresenta os fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro

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

Obs.: todas as datas são aproximadas

Quadro 2: Fatos históricos do desenvolvimento do metal duro (32)

Na mineração e na indústria de petróleo, o metal duro já havia substituído o aço como material de perfuração, que através de várias batidas quebram as rochas e com isso apresentavam um melhor desempenho em relação à ação cortante. Assim, os insertos de corte foram substituídos por insertos de impacto sem ação cortante, projetados para despedaçar as rochas pelo impacto e cisalhamento, conforme mostra a Figura 7 (33)



Figura 7: Ferramentas de mineração com insertos de metal duro (33)

2.2.2 Elementos constituintes no metal duro

O metal duro é constituído de vários elementos, que lhe confere as mais variadas propriedades. Os constituintes mais usuais são os carbeto de tungstênio, titânio, vanádio, tântalo, nióbio e os aglomerantes metálicos como cobalto, níquel e Ferro.

2.2.2.1. Carbeto de tungstênio (WC)

O carbeto de tungstênio é o principal carbeto do composto de metal duro. Uma característica importante é sua resistência à temperatura e abrasão, sendo formado pelo tungstênio e o carbono sob forma de negro de fumo. Os grãos de WC estão presentes, principalmente, na forma de prismas irregulares. Outras razões que dizem respeito a estes aspectos, que podem ser divididas em defeitos estruturais são a homogeneidade e tamanho de partícula do WC. Vários defeitos estão presentes quando se tem carbonetos mistos, como a precipitação de grafite, a porosidade e a distribuição homogênea do carboneto nas fases

metálicas, ocorrendo à variação das propriedades mecânicas em toda a estrutura do WC (34).

Por outro lado, o tamanho de grão do carbetos é uma característica intrínseca do compósito, pois, os grãos mais finos do WC apresentam maior dureza e mantendo o mesmo nível de tenacidade no metal duro devido ao metal ligante. A busca por melhores e mais fina granulação para WC envolve a produção de pós na escala nanométrica (35). A distribuição e o tamanho de grão do WC também influencia as propriedades mecânicas do material. Os grãos de carbetos de tungstênio, muito maior do que a média, permite a concentração de tensão, tornando mais fácil o início de uma trinca. Esses grãos são espacialmente distribuídos e orientados de uma forma desconhecida. Esta orientação é o resultado da sinterização e da solução de processos de difusão e molhabilidade. O formato da partícula de WC é dado pelo processo de fabricação e por moagem em seu pós-processamento (36).

Durante a sinterização, o WC dissolve-se no Co e precipita novamente sobre as partículas de WC durante o resfriamento. As pequenas partículas dissolvem preferencialmente e ocorre a reprecipitação junto das partículas maiores. Ao mesmo tempo em que as partículas de WC mudam sua forma, há um crescimento do tamanho do grão médio do carbetos (37).

2.2.2.1.1 Teor de Carbono

O teor de carbono na composição é um aspecto importante, pois modifica as propriedades do metal duro. Fora do teor estequiométrico de carbono no WC ocorre, à temperatura ambiente, na presença de grafita livre ou de uma fase intermediária denominada fase δ (W₆Co₆C). O teor de carbono no WC está entre 6,15 a 6,20% em peso, na fase ligante entre 0,10 e 0,18%. Para concentrações acima desses valores haverá a reprecipitação de carbono na forma de grafita livre. Nesta situação a resistência à ruptura por flexão sofre uma queda acentuada enquanto que a dureza diminui levemente. Para níveis de carbono pouco acima do estequiométrico, garante-se a ausência de fase δ bem como uma boa dissolução do W no ligante, tornando-o muito tenaz, conforme mostra a Figura 8, com o diagrama de fase do tungstênio – carbono (38).

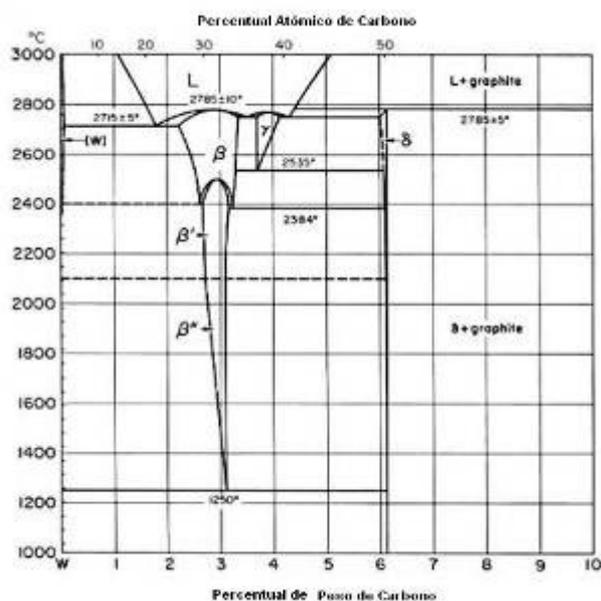


Figura 8: Diagrama de fase do tungstênio - carbono (38), (39)

Por volta de 1970, Rudy entre outros pesquisadores, realizaram uma investigação completa do sistema W-C e determinaram a composição do carbono saturado fundido a altas temperaturas. A partir dessas investigações foram estabelecidas três modificações da fase no WC:

- η -W-C – uma modificação hexagonal desordenada, estável entre 2450°C e o ponto de fusão;
- β -W-C - uma modificação ortorrômbica modificada e ordenada com orientação estável entre 2100°C e 2400°C;
- α -W-C – uma ordenação hexagonal, estável entre 2100°C e 2250°C (na temperatura eutética).

Estudos mostram que a máxima solubilidade do carbono no tungstênio na temperatura eutética de 2715°C é de 0,70% atômica (40)

2.2.2.1.2 Distância média entre as partículas de WC.

A distância média entre as partículas de carbeto de tungstênio tem fundamental importância no comportamento mecânico dos componentes de metal duro. Estes espaços entre as partículas de WC são ocupados pelo ligante utilizado. De maneira geral quanto menor for esta distância entre as partículas de WC maior será a resistência mecânica do material. E como já mencionado anteriormente o metal duro visa conciliar a ductilidade dos

ligantes com a dureza e rigidez do WC. A Figura 9 correlaciona à distância média entre as partículas com as propriedades mecânicas alcançadas para determinado tamanho de partícula (41)

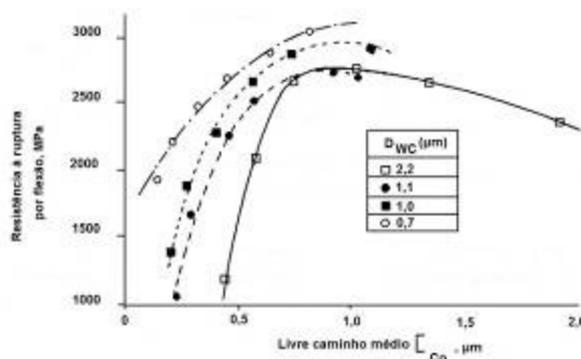


Figura 9: Resistência à flexão X livre caminho médio (41)

2.2.2.1.2 Tungstênio (W)

Existem cerca de quinze diferentes tipos de minerais portadores de tungstênio, os de importância econômica se resumem a: scheelita (CaWO_4), assim chamada em homenagem ao químico sueco K. W. Scheele; wolframita ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$); e powelita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$), sendo a Scheelita contendo 76,5% de WO_3 (tri-óxido de tungstênio), enquanto a wolframita possui em torno de 80% do mesmo tri-óxido. Quando a wolframita possui uma quantidade de ferro dominante no minério (mais de 80%) o mineral é denominado ferberita e, quando a variedade manganês é dominante (também acima de 80%) é denominada hubnerita. A Figura 10 apresenta a scheelita(a) e a wolframita (b), principais minérios do tungstênio (42)



Figura 10: (a) Scheelita (b) Wolframita (43),(44)

A partir da scheelita ou da wolframita, pode-se obter o paratungstato de amônia (APT) na forma de pó ou o ácido tungstico, de fórmula H_2WO_4 . Através de uma calcinação,

obtem-se o tri-óxido de tungstênio ou o chamado óxido azul de tungstênio, também em forma de pó. Podem-se reduzir estes óxidos facilmente com hidrogênio em temperaturas na faixa de 700 - 950°C obtendo o pó de tungstênio. Controlando-se os parâmetros de redução, tais como a temperatura, a umidade da atmosfera, podem-se controlar as características do pó de tungstênio, sendo este produzido através da técnica de reação gás sólido. O carbetto de tungstênio é fabricado a partir da mistura do pó de tungstênio e o negro de fumo, em proporção estequiométrica com um ligeiro excesso de carbono. A mistura é colocada em barquinha de grafite e todos em um forno com atmosfera de hidrogênio a temperaturas que variam entre 1400° a 1800°C durante duas a três horas. A reação dá-se em estado sólido através da difusão de carbono pela rede do tungstênio. Controlando-se principalmente o tamanho de partícula do pó de tungstênio, mas também a temperatura de reação é possível controlar o tamanho de partícula do pó de carbetto (45).

O tungstênio possui alta resistência à fluência e boa resistência à tração. Em temperaturas acima de 2205°C, o tungstênio tem o dobro da resistência à tração das mais fortes ligas de tântalo sendo apenas 10% mais denso. Pode se trabalhar numa faixa de 1925-2480°C, mas é necessária a proteção da superfície para uso em atmosferas com oxigênio a estas temperaturas. O tungstênio em temperatura ambiente tem alta dureza e resistência mecânica. No entanto, a recristalização ocorre rapidamente acima de 1370°C e produz uma estrutura de grão suscetível a trinca até a temperatura de 1925°C. A exata temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT - *Ductile-brittle transition temperature*) é influenciada por vários fatores, incluindo o tamanho de grão, taxa de deformação e os níveis de impurezas. A temperatura de transição dúctil-frágil também cai com o aumento da taxa de deformação, mas aumenta rapidamente se houver a elevação dos níveis de impureza. O Tungstênio não é anisotrópico² no comportamento elástico como são alguns outros metais cúbicos, mas a sua curva tensão-deformação pode variar um pouco com a direção cristalográfica (46).

2.2.2.1.3. Carbono (C)

O carbono (do latim *carbo*, carvão) é um elemento químico sólido à temperatura ambiente. A capacidade extraordinária de o carbono combinar com o próprio e/ou outros elementos químicos diferentes é à base da química orgânica e da vida. Dependendo das

² **Anisotropia** (*ani*: não, *iso*: igual, *tropia*: volta) é a característica que uma substância possui em que uma certa propriedade física varia com a direção.

condições de formação, pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas³ como: (I) formas cristalinas do carbono: diamante, grafite, fulerenos e carbynes, (II) filmes de carbono amorfo e filmes de diamante, (III) as nanopartículas de carbono, incluindo os nanotubos de carbono, (IV) carbonos de engenharia com desordenada microestruturas (47).

Os principais centros de mineração de diamantes estão no Zaire, Rússia, a república da África do Sul e Botsuana. Os diamantes sintéticos são feitos pela dissolução de grafite em metais cristalizando em diamantes por alta pressão (12-15GPa) e temperaturas na faixa de 1500-2000°C (48).

Elucidação das relações de fase entre as diferentes formas de carbono é um campo difícil de estudar por causa das altas temperaturas e pressões que devem ser aplicadas. No entanto, o assunto é de grande importância devido à necessidade de compreender os métodos de transformação de grafite e as formas desordenadas de carbono em diamante. O diagrama mais recente de forma simplificada para o carbono está na Figura 11 (49).

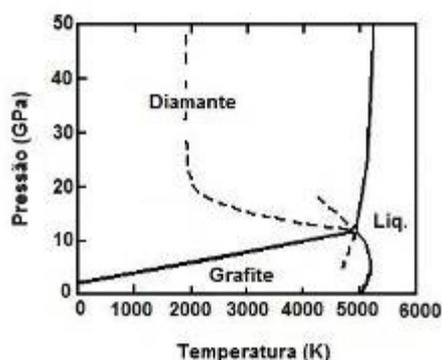


Figura 11: Diagrama de fase do carbono (49)

Negro-de-fumo é um pó escuro, produzido pela fuligem ou pela combustão de certas substâncias, como o marfim, resíduos do alcatrão e outras resinas, que entra na composição da graxa, servindo para diferentes usos. O negro de fumo só começou a ser fabricado em escala industrial a partir de 1870 para atender às necessidades da indústria de tintas. A descoberta das propriedades de reforço do negro de fumo na borracha, ocorrida nos primeiros anos do século XX, elevou este produto à condição atual de carga mais importante para esta indústria, sendo mesmo indispensável em muitas aplicações. O negro de fumo, também conhecido como negro de carbono (do inglês "*carbon black*"), é constituído por partículas finamente divididas, que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou

³ **Alotropia** (do grego *allos*, outro, e *tropos*, maneira) designa o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar substâncias simples diferentes.

combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. Devido ao pequeno tamanho de partícula é facilmente processado com o tungstênio em pó para gerar o carbeta (50). A Tabela 02 apresenta algumas propriedades dos carbonos cristalinos como o grafite.

Tabela 2: Propriedade dos carbonos cristalinos (51)

Propriedades	Diamante (cúbico)	Grafite (hexagonal)	C ₆₀ (cfc)
Comprimento de ligação / pm	154	142, 335	146, 144
Densidade / (g.cm ³)	3.52	2.26	1.72
Módulo "Bulk" / GPa	442	286	6.8
Módulo de Young / GPa	1054	1020, 36.3	16
Ponto de fusão / K	4500	4450	1180
condutividade Térmica	15000	2800.6	0.4

2.2.2.2.Cobalto

O cobalto é o metal mais utilizado como fase ligante na fabricação do metal duro em mais de 95% das aplicações, sendo o Ni e o Fe em menor quantidade. O pó de cobalto é obtido por redução, sob hidrogênio, a temperaturas de 600 e 700°C, do chamado óxido preto, produto comercial, que contém aproximadamente 70% de Cobalto (52).

O cobalto é um metal magnético de cor cinza, que se assemelha com a aparência do ferro e do níquel, possuindo algumas propriedades semelhantes. O cobalto é utilizado em aplicações com propriedades magnéticas, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e / ou resistência a temperaturas elevadas. Algumas ligas de cobalto são biocompatíveis, que levou a sua utilização como implantes ortopédicos. O cobalto metálico em pó é inflamável e seus compostos geralmente devem ser manipulados com cuidado devido à ligeira toxicidade (53).

As ligas de cobalto são muito utilizadas para a resistência ao desgaste, sendo esta a maior área de aplicação. Nas ligas a base de níquel, o cobalto é amplamente utilizado para aplicações que exigem resistência ao calor. Depósitos de cobre e de cobre-níquel com sulfetos ricos em cobalto estão no Zaire e Zâmbia. Outros países onde a mineração de cobalto é importante são o Canadá e a Finlândia. Os maiores depósitos do Zaire estão na província de Shaba, onde é extraído o metal usando tanto mineração a céu aberto como subterrânea. O minério é submetido à britagem⁴, moagem e flotação⁵, antes de um processo

⁴ **Britagem:** É o processo primário de cominuição (diminuição por moagem). O número de estágios de britagem depende do tamanho da alimentação e da qualidade do produto final.

de concentração magnética. Este concentrado é então lixiviado⁶ com ácido sulfúrico sendo o cobre e o cobalto extraídos por eletrólise (54).

O cobalto é especial para o metal duro, principalmente por sua excelente molhabilidade e capacidade de dissolução do WC, tendo sua temperatura de fusão em 1495°C. Pode apresentar-se sob duas formas alotrópicas. Uma delas, estável até 417°C com estrutura hexagonal compacta. A outra fase com estrutura cúbica de face centrada e estável até a temperatura de 1493°C (55).

O papel do cobalto no metal duro é fornecer uma ligação dúctil para a matriz de carbeto de tungstênio, devido suas propriedades e sua molhabilidade durante a sinterização em fase líquida, que permite a obtenção de altas densidades. Os compósitos de metal duro comercialmente contêm cobalto na faixa de 3 a 25% em peso. Como os materiais para ferramentas de corte utilizadas em usinagem, o teor comumente usados são 3-12% de Co (53).

2.2.2.3. Níquel

Em 1751 Axel Frederik Cronstedt tentando extrair o cobre da niquelina, obteve um metal branco que chamou de níquel. É encontrado nos minerais nicolita (NiAs), pentlandita ((Fe, Ni)₉S₈), pirrotita (Fe, NiS) e garnierita ((Ni, Mg)₆(OH)₆Si₄O₁₀.H₂O). É um metal de transição de coloração branco-prateada, bom condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável, porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente e apresenta certo caráter ferromagnético. Porém, em seu estado de oxidação aparece de cor verde em soluções de sais de níquel. É resistente a corrosão e como revestimento só pode ser utilizado por eletrodeposição. Este ocorre numa estimativa de 1609 metros de profundidade da crosta terrestre. O níquel e algumas de suas ligas metálicas, como o Monel (65Ni-35Cu), são utilizados para manejar o flúor e alguns fluoretos porque tem pouca reatividade com estas substâncias. A liga de níquel-cobre (25%Ni e 75% Cu) é utilizada para produzir os cuproníqueis, que são usadas em moedas. A coloração amarela é removida por adição de pequenas quantidades de Co (56).

⁵ **Flotação:** É um método em separar misturas heterogêneas sólidas com densidades diferentes através de uma densidade intermediária, que no caso a mais comum e mais utilizada, é a água.

⁶ **Lixiviado:** é derivado de lixiviação é o processo de extração de uma substância de sólido através da sua dissolução num líquido.

2.2.2.4. Outros constituintes utilizados

O **carboneto de titânio (TiC)** é obtido do óxido de titânio, carbeto de tungstênio e carbono aquecido à temperatura na ordem de 1700°C, têm pouca tendência à difusão, o que resulta em uma maior resistência a quente. No entanto, as ferramentas apresentam menor resistência de ligação interna e menor resistência da ferramenta e fragiliza o material. Metais duros com altos teores de TiC são frágeis e de fácil fissura, sendo usados para usinagem de materiais ferrosos em altas velocidades de corte (57).

O **carboneto de tântalo (TaC)** em pó é obtido pelo aquecimento à temperatura de 1540°C de misturas de pentóxido de tântalo e carbono, como não há qualquer objeção à presença de nióbio, podem-se utilizar misturas de carbono com liga ferro-tântalo-nióbio ou ácido tantálio-nióbico, resultando uma solução sólida de carbeto de tântalo com carbeto de nióbio, com proporções variadas. Em pequenas porcentagens, restringe o tamanho de grão, aumentando a tenacidade e a resistência do metal duro (58).

O **carboneto de nióbio (NbC)** por apresentar propriedades como elevada dureza e alto ponto de fusão (3610°C), tem se destacado na indústria mecânica, microeletrônica e na área química, por sua 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). Muito utilizado como inibidor de crescimento de grão, possui efeito semelhante ao TaC. Ambos os carbonetos ocorrem no metal duro como cristais mistos Ta – (Nb) – C. Em pequenas quantidades proporciona um aumento da tenacidade e de resistência do gume (59)

O **carbeto de vanádio (VC)** é comumente utilizado como inibidor de crescimento de grãos durante a sinterização de partículas ultrafinas de WC no cobalto. A solubilidade do VC no ligante de cobalto é de 8,19% em peso. O percentual de carbeto de vanádio usualmente é de 0,7% em peso, que é considerado como o limite prático superior para evitar a fragilização devido à precipitação de carbeto de tungstênio-Vanádio na interface do WC-Co. Relata-se que a 1250°C, logo abaixo da temperatura eutética do composto binário WC-Co (1275°C), a solubilidade do carbeto de vanádio no cobalto decresce para 6% (60)

2.2.3 Processo de fabricação

O processo de fabricação do metal duro é definido em várias etapas, que podem ser alteradas conforme a especificação desejada do composto conforme a Figura 12 que mostra o fluxograma de fabricação:

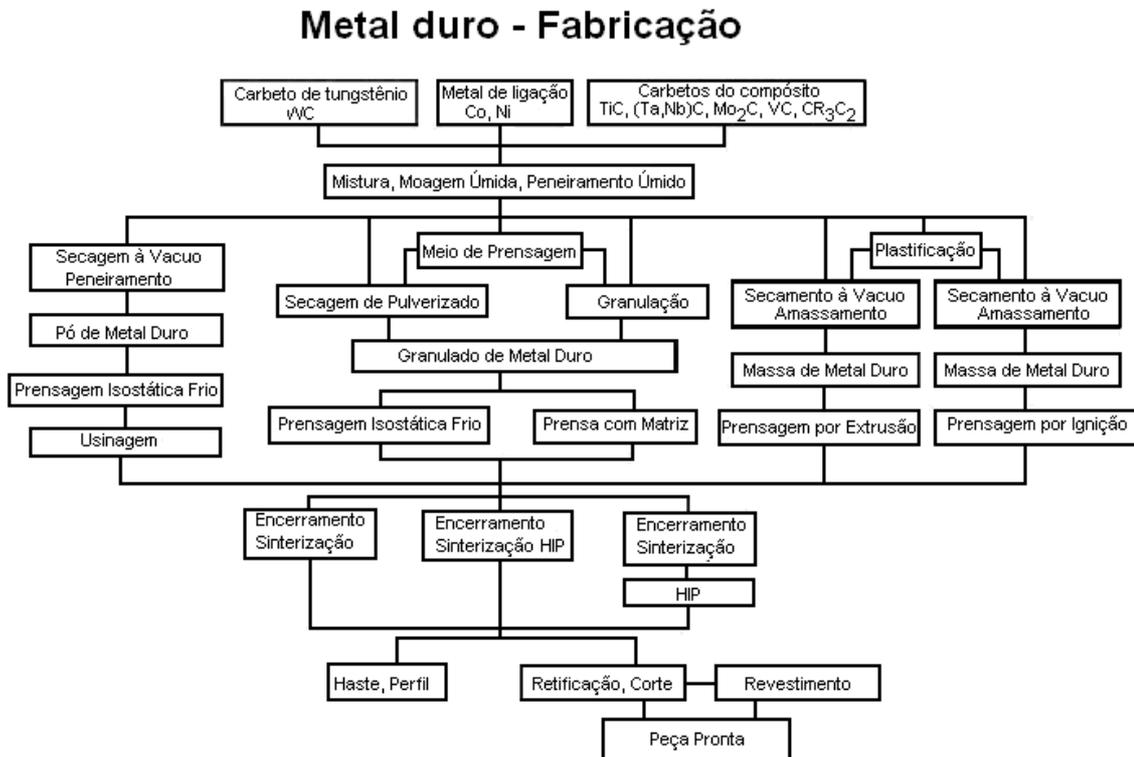


Figura 12: Processo de fabricação do metal duro (61)

2.2.3.1 Obtenção da mistura

É possível comprar as principais matérias-primas para fabricação dos mais diversos compostos de metal duro, isto depende da classe o qual se necessita produzir. Diversos fabricantes vendem o carbeto de tungstênio (WC), carbeto de titânio e carbeto de tungstênio (Ti,W)C, cobalto, carbeto de tântalo e carbeto de nióbio (Ta,Nb)C, também é possível adquirir “compósitos ligados” como WC-6Co, WC-10Co, compósitos com TiC, como WC-5TiC-9Co, ou com níquel WC-6CO-8Ni entre outros carbetos processados (62).

2.2.3.2 Moagem de Alta energia

A ocorrência da síntese mecano-química através de um moinho é chamada processo de moagem de alta energia (MAE), que serve para realizar misturas de diferentes pós metálicos ou ligas, que são moídas juntas para obter uma liga ou mistura homogênea. As matérias primas em forma de pós com tamanho de partícula pré-estabelecido pela aplicação da peça são processados por dezenas de horas em moinhos de bolas ou por algumas horas em moinhos tipo “atritor”. As misturas são sempre preparadas com um líquido, normalmente um hidrocarboneto (álcool, éter, etc.) para facilitar à mistura dos pós, e principalmente evitar o aquecimento e conseqüentemente a oxidação das finas partículas (63).

Durante o processamento é conseguido mecanicamente um contato íntimo entre as partículas de carbonetos e as do metal ligante, o que é fundamental para que o pó seja suficientemente reativo durante a sinterização. O carboneto em seguida é moído e misturado em um moinho de bolas com pó muito fino e puro de cobalto (Co). Após a mistura o pó é secado e granulado em tamanhos que variam de 0,2 a 0,3 mm para melhor escoar no preenchimento da matriz (64). O Quadro 3 apresenta vários tipos de moinhos de alta energia com suas características.

Tipo de moinho	Capacidade	Velocidade das esferas (m/s)
"Spex" 8000	Até 2 x 20 g	< 3,9
Planetário	Até 4 x 250 g	< 11,24
Atritor	0,5 – 100 kg	<0,8
"Anutech Uniball"	4 x 2000 g	-
Vibratório Matteazzi	Até 250 g	< 3,5

Quadro 3: Capacidade e velocidade linear em moinhos de alta energia (13)

A Figura 13 apresenta os esquemas representativos dos principais moinhos utilizados na moagem de pós, (a) "spex", (b) planetário, (c) atritor vertical, (d) atritor horizontal, (e) "anutech uniball"⁷, (f) vibratório.

⁷ Anuteh uniball É um tipo de moinho vibratório de esfera.

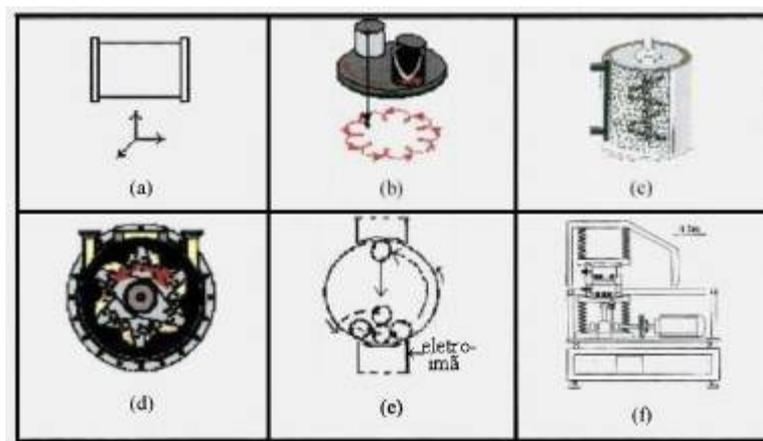


Figura 13: Esquemas representativos dos principais moinhos utilizados (13)

2.2.3.4 Compactação

A mistura é comprimida obtendo peças no formato desejado, ou briquetes com resistência suficiente para serem manipuladas. No processo de compactação, a peça sai com uma pré-forma, que atingira a forma final na sinterização, mas com resistência suficiente para ser manuseada, dado que a grande parte do material cerâmico e a aglutinação das partículas devem-se a presença de parafina ou estereato de zinco. O metal duro é compactado com pressões que variam de 80 a 250MPa. Em casos especiais, pode se utilizar pressões menores ou muito maiores como na compactação isostática a quente de peças de grandes dimensões, que pode chegar a 400MPa. Também as dimensões da peça não são as finais, pois, 40 a 50% do volume do compactado é porosidade e deverá desaparecer na sinterização, causando uma contração linear de 14 a 21%, que depende basicamente da quantidade de ligante e dos parâmetros de sinterização (65).

2.2.3.5 Pré-sinterização e usinagem a verde

A pré-sinterização de metal duro é realizada na faixa de temperatura entre 800 e 980°C, serve para aumentar a resistência a verde, quando estas peças sofreram usinagem à verde.

Devido a enorme dureza do metal duro sinterizado que se situa em torno de 1500 HV, não é possível fazer a usinagem convencional em peças depois da sinterização. Quando as peças detêm certas complexidades e existe necessidade de uma usinagem antes da sinterização para chegar a peças semifinais (semi-acabada) ou seja, dimensionar o produto

mais próximo da medida final. O objetivo de efetuar-se o processo de usinagem a verde é para conformar uma peça por arrancamento de material, quando esta peça está pré-sinterizada, onde suas propriedades mecânicas são levemente mais resistentes, que uma peça simplesmente compactada. Quando as peças estão pré-sinterizadas qualquer usinagem convencional é possível realizar (66).

2.2.3.6 Sinterização

A sinterização deste material faz com que o composto tenha grande aplicabilidade e resultando em um material com elevada dureza e resistência ao desgaste.

2.2.3.6.1 Condições de sinterização

Antes de serem sinterizadas, as peças passam por um processo de pré-sinterização, que objetiva dar resistência a verde suficiente para que possam ser conformadas. A pré-sinterização normalmente é feita em uma faixa de temperatura entre 800 e 980°C. O aglutinante, utilizado para a compactação, evapora até os 450°C e acima de 700°C começam a ser formados pequenas ligações ou pescoços (*necks*) entre as partículas de cobalto. Essas pequenas ligações dão resistência à peça para que seja usinada, serrada, retificada, permitindo obter geometrias mais complexas e com o dimensional próximo do final (67). A sinterização com fase líquida tem sua principal vantagem o aumento da taxa de sinterização, obtendo uma alta densidade do sinterizado, e permitindo menores tempos do processo, enquanto a fase líquida ocorre. A pequena quantidade de WC fica dissolvida no cobalto, que está muito perto do ponto de fusão (68).

A sinterização do metal duro com WC-Co ocorre em temperaturas entre 1380 e 1700°C, dependendo do percentual de ligante que pode variar de 3 a 30%. Durante essa etapa o cobalto dissolve boa quantidade de tungstênio e carbono. Dessa forma, o ligante passa a ser composto por três elementos e terá propriedades diferentes e superiores às do cobalto puro. A quantidade de tungstênio dissolvido na liga Co-W-C pode variar de 7 a 20% em peso. A solubilidade é dependente do teor de carbono e influenciável pela velocidade de resfriamento e pureza. A contração dos compactados ocorre durante a sinterização após a aparição da fase líquida ocorrendo o surgimento de fluxos de material do aglomerante para os espaços entre a componente de carbetos. Isto às vezes pode também levar a um rearranjo da estrutura cristalina do metal duro. O mecanismo de transporte é muito importante na

sinterização da fase líquida, que ocorre através da dissolução dos menores carbeto de tungstênio e este processo leva ao crescimento de grãos na microestrutura, bem como ponte entre os cristalitos vizinhos, portanto, a formação de um esqueleto mais ou menos estável do material rígido (25).

A grande diferença entre o coeficiente de dilatação térmica do cobalto e do carbeto de tungstênio causa tensões térmicas durante o resfriamento que perduram até a temperatura ambiente e influenciam sensivelmente as propriedades da peça de metal duro. Para diminuir esse problema a velocidade de resfriamento deve ser lenta e controlada, principalmente a partir de 900°C, por causa da brusca diminuição de plasticidade da fase ligante (68).

2.2.3.6.2 Sinterização com atmosfera controlada

A sinterização é geralmente realizada à vácuo ou num ambiente de baixa pressão de hidrogênio. O gás atua com redutor devido ao seu tamanho de molécula, durante o processamento térmico aumentando a densificação das peças sinterizadas. Possui risco de explosão se entrar em contato com a atmosfera com temperatura acima de 300°C. Utiliza-se para o segundo caso, uma atmosfera de um gás inerte como argônio (Ar). Em ambos os casos, o objetivo é reduzir a porosidade e suprir um ambiente limpo na sinterização (ausência de O₂). Sinterização à vácuo ou sob baixa pressão (até 0,1 MPa) é adequado para um alto nível de densificação, com pequena ou nenhuma porosidade aparente. A taxa de aquecimento preferencialmente indicada é de 10 °C/min (69). O Quadro 4 mostra as condições práticas de sinterização para algumas formulações de metal duro (62).

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização em min. para pastilhas de espessura:	
		2 mm	15 mm
94WC – 6Co	1420	20	100
89WC – 11Co	1400	20	100
85WC – 15Co	1380	17	60
94WC – 6Co (grão fino)	1420	17	60
91,5WC - 1TaC - 0,5VC - 7Co	1500	66	220
78WC - 16TiC - 6Co	1600	20	100
78WC 14TiC - 8Co	1550	20	100
78WC - 15TiC - 7Co	1500	20	100
69WC - 25TiC - 6Co	1550	66	220
34WC – 60TiC - 6Co	1700	66	200

Quadro 4: Condições práticas de sinterização

2.2.3.6.3 Sinterização Sinter-Hip

Este processo tem sido utilizado mais recentemente e consiste numa aplicação de pressão isostática a quente (*Hot Isostatic Pressig – HIP*) após a sinterização em vácuo ou em baixa pressão de Argônio. Então se promove a eliminação ou diminuição dos poros na microestrutura. Emprega-se geralmente uma pressão de argônio de 100 MPa e temperaturas da mesma ordem usada na sinterização. Isto demanda a utilização de forno de construção especial, como está apresentada na Figura 14. [70]

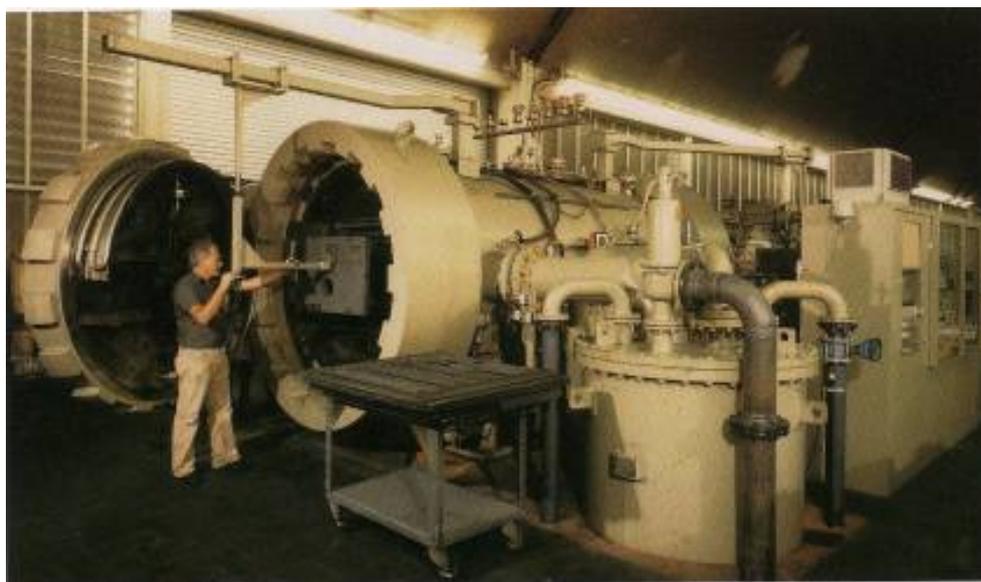


Figura 14: Forno para sinterização HIP (70)

2.2.4 Características e propriedades dos sinterizados

As principais características e propriedades de avaliação do metal duro sinterizado são: o tamanho de grão, densidade; dureza; resistência à flexão; resistência à compressão; módulo de elasticidade; condutividade térmica e expansão térmica. De acordo com o diagrama de fase na Figura 15, o carbeto fica envolvido no líquido, que devido a molhabilidade do cobalto no carbeto de tungstênio, ocorre a difusão do composto durante a sinterização. Esta última exigência é satisfeita principalmente pela mistura de WC-Co a partir de 3% de cobalto na composição acima de 1400°C até 50% do cobalto conforme mostra o diagrama (71).

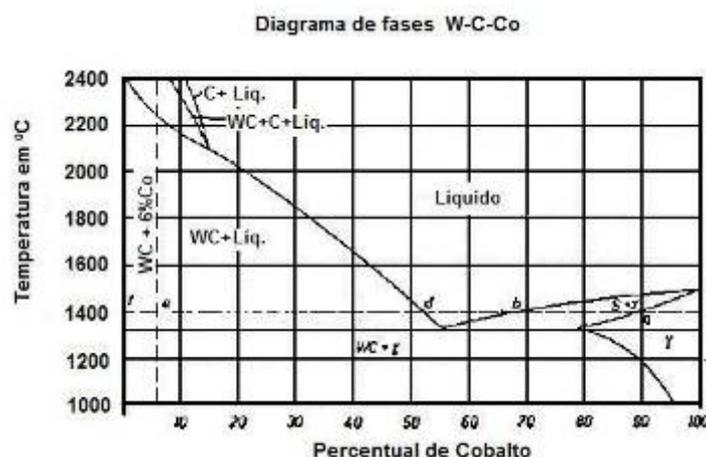


Figura 15: Diagrama de fase WC-Co (72).

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 (400 a 1300 MPa), dureza (320 a 500 Vickers) e alongamento (4 a 10 %). A grande contração do metal duro durante a sinterização é devido a excelente molhabilidade do WC pela fase líquida, que ocorre por volta de 1300°C. A solidificação do cobalto ocorre a cerca de 1275°C, durante o resfriamento subsequente este ainda retém em solução 4% de carboneto de tungstênio. A temperatura ambiente, a quantidade de WC dissolvida no cobalto é inferior a 1% (62), (76). Estudos realizados por Pollock e Stadelmaier sobre a fase- η no sistema W-Co-C, mostraram que com a diminuição da quantidade de carbono, surgia duas fases- η : $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ e $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, com parâmetro de rede de 10.90Å e 17.20Å. A metaestabilidade dessas fases a 1000°C inclui também o surgimento da fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e o desaparecimento ocasional em favor do equilíbrio das fases $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C} + \text{W}_2\text{C}$. Eles observaram que num ambiente onde a concentração de carbono é muito elevada ocorre a precipitação de grafite; por outro lado quando a concentração de carbono é baixa, surgem os carbonetos de fases η que influenciam fortemente as propriedades mecânicas. A Figura 16 apresenta o diagrama ternário de fase do W-C- Co (73), (74).

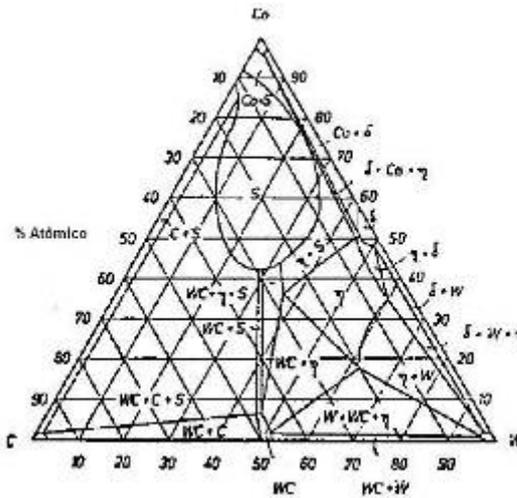


Figura 16: Diagrama ternário de fase do W-C- Co (74)

Griister em 1959 propôs que a fase η permanecia em equilíbrio com o WC e o líquido, mesmo em condições estequiométricas, em temperaturas entre 1.280 e 1.450 °C. Como a sinterização dos carbetos cimentados ocorre sempre nesta faixa de temperatura, grandes regiões de fase η podem ser retidas após a solidificação. A Figura 17 apresenta o diagrama de fase Pseudo-binário do sistema WC-Co construído por Griister (40).

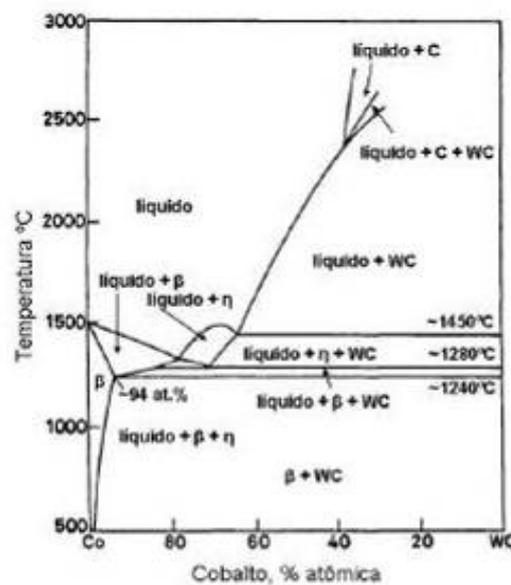


Figura 17: Diagrama de fase pseudo-binário do sistema WC-Co

O metal duro possui elevada resistência à compressão (3500 N/mm^2), dureza de 9,7 Mohs (2000 Brinell e 78 HRC), mantendo elevada dureza até 1000°C , sendo empregadas com sucesso em usinagem. As propriedades desse material dependem da composição de

seus constituintes, tamanho de partícula dos carbeto e tipo de rota de processamento. Como regra geral, com o aumento da dureza há uma elevação da resistência ao desgaste e diminuição da resistência ao impacto ou tenacidade. Outra segunda importante propriedade dos carbeto de tungstênio é sua resistência à ruptura transversal. Esta propriedade foi padronizada pela *Society of American Tests and Materials* (ASTM B 406) (75). A Tabela 3 apresenta as propriedades do metal duro com várias composições (76).

Tabela 3: Propriedades dos metais duros com vários carbeto (76)

Composição nominal	tamanho de grão	Dureza em HRA	Densidade g/cm ³	oz/in. ³	Resistência Transversal		Resistência Compressiva		Modulo de Elasticidade		Resistência abrasão relativa (a)	Coeficiente de expansão térmica		Condutividade térmica W/m · K	
					MPa	ksi	MPa	ksi	GPa	10 ⁶ psi		μm/m · K	at		at
												200 °C	1000 °C		
												(390 °F)	(1830 °F)		
97WC-3Co	Médio	92.5-93.2	15.3	8.85	1590	230	5860	850	641	93	100	4.0	...	121	
94WC-6Co	Fino	92.5-93.1	15.0	8.67	1790	260	5930	860	614	89	100	4.3	5.9	...	
	Médio	91.7-92.2	15.0	8.67	2000	290	5450	790	648	94	58	4.3	5.4	100	
	Grossoiro	90.5-91.5	15.0	8.67	2210	320	5170	750	641	93	25	4.3	5.6	121	
90WC-10Co	Fino	90.7-91.3	14.6	8.44	3100	450	5170	750	620	90	22	
	Grossoiro	87.4-88.2	14.5	8.38	2760	400	4000	580	552	80	7	5.2	...	112	
84WC-16Co	Fino	89	13.9	8.04	3380	490	4070	590	524	76	5	
	Grossoiro	86.0-87.5	13.9	8.04	2900	420	3860	560	524	76	5	5.8	7.0	88	
75WC-25Co	Médio	83-85	13.0	7.52	2550	370	3100	450	483	70	3	6.3	...	71	
71WC-12.5TiC-12TaC-4.5Co	Médio	92.1-92.8	12.0	6.94	1380	200	5790	840	565	82	11	5.2	6.5	35	
72WC-8TiC-11.5TaC-	Médio	90.7-91.5	12.6	7.29	1720	250	5170	750	558	81	13	5.8	6.8	50	

(a) Baseado nos valores de 100 para a materiais com resistência a abrasão

2.2.4.1 Teor do ligante.

O principal fator na distinção das varias classes de metal duro e suas aplicações é o percentual de fase aglomerante. A grande maioria do metal duro tem como ligante principal o cobalto, que varia entre 3 a 30% em peso na composição, como foi mencionado anteriormente pode-se ainda ter o níquel e o ferro como aglomerante. A Figura 18 apresenta dureza (HRA) do metal duro (WC-Co) com diferentes tamanhos de grãos em função de diferentes percentuais de Co (77).

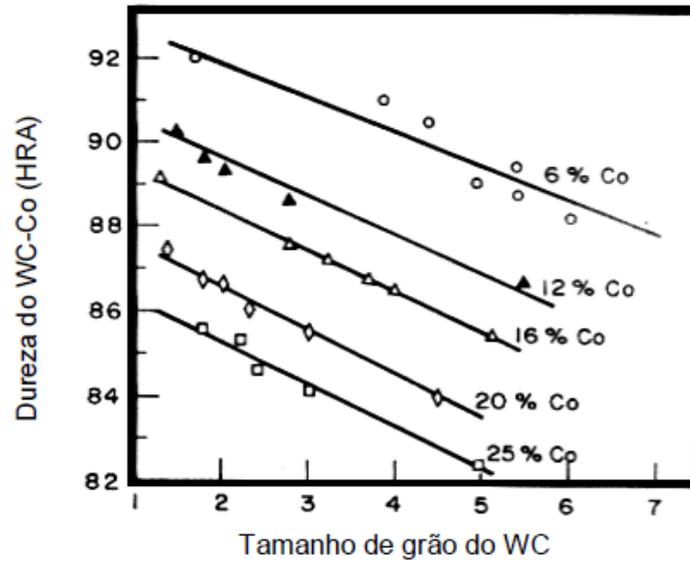


Figura 18: Dureza X tamanho de grão (77)

A Figura 19 mostra o comportamento de algumas importantes propriedades mecânicas do metal duro em relação à variação do teor de cobalto.

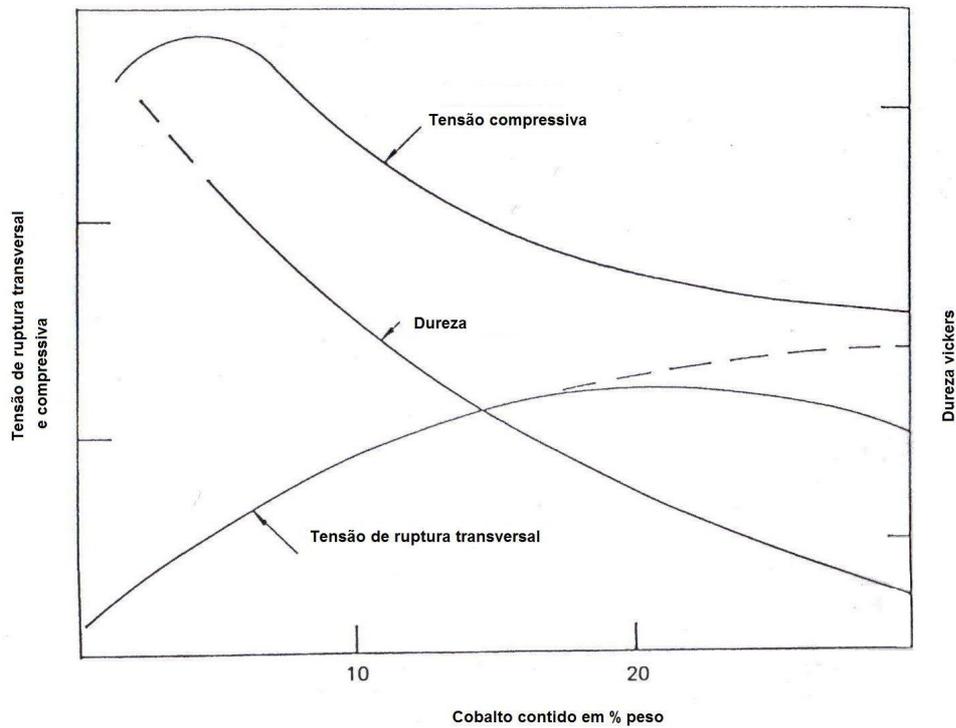


Figura 19: Variação das propriedades do metal duro em função do teor de cobalto (77)

A Figura 20 apresenta a influência do cobalto nas no Módulo de ruptura do composto de carbeto de tungstênio-cobalto em função da força e do percentual de cobalto.

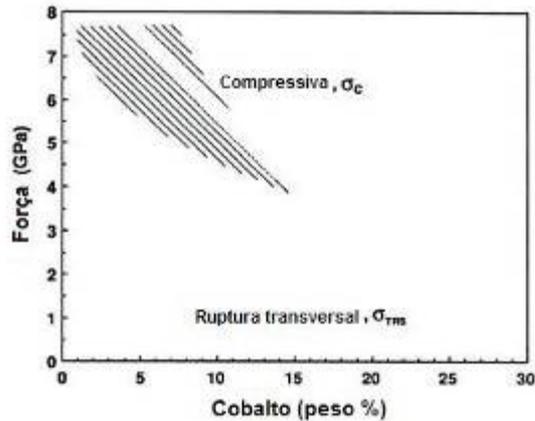


Figura 20: Módulo de ruptura transversal (78)

2.2.4.2 Granulometria

As propriedades do metal duro estão relacionadas ao teor de ligante e a granulometria do WC. Granulometrias muito finas de carbonetos podem produzir metais duros com valores de dureza e resistência ao desgaste elevadíssimos, que não é possível com carbonetos grosseiros (3 a $7\mu\text{m}$), mesmo usando-se quantidade mínima de ligante. A Figura 21 mostra a influência do tamanho médio de partícula do carboneto de tungstênio em sua dureza e resistência (79).

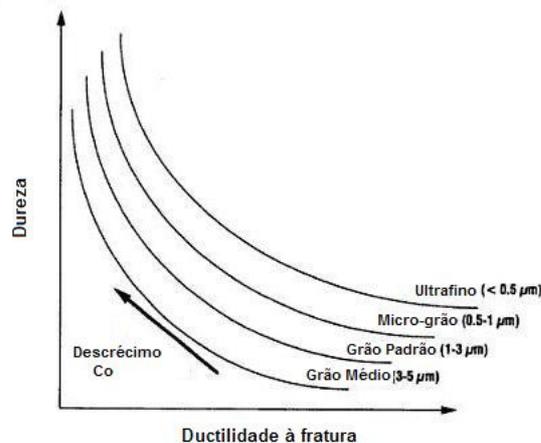


Figura 21: Tamanho de grão em função da dureza (79).

2.2.4.3 Porosidade

O grau de porosidade na microestrutura é um fator importante que influencia nas propriedades do metal duro. Os teores baixos de cobalto e principalmente com carbonetos de granulometria grosseira, a porosidade 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 (80).

Para se avaliar a porosidade do metal duro utiliza-se um microscópio com aumento de 50 vezes de ampliação, tendo uma visão geral da amostra. Com aumento de 100x e 200x de ampliação, pode-se observar a micro e macro porosidade, respectivamente. A norma ISO 4505 (em anexo) apresenta a porosidade que depende do tamanho dos poros. Através da comparação com o padrão, que está definido da seguinte forma: A02 à A08 com dimensão (microporo) até 10 μ m, a B02 até B08 (macro poros) de 10 μ m até 25 μ m e com a norma C02 até C08 (ou chamado carbonos-precipitados) com poros maiores de 25 μ m (81).

2.2.4.4 Corrosão

Na maioria dos casos, o cobalto tem sido usado como a fase aglutinante de metal duro, devido à sua excelente molhabilidade, adesão e propriedades mecânicas satisfatórias. Cobalto, entretanto, tem baixa resistência à corrosão e, portanto, para melhorar a resistência ao desgaste em ambientes agressivos são adicionados percentuais de níquel (Ni), na composição do metal duro (82). A Figura 22 mostra a resistência à corrosão em função do pH para vários compósitos de metal duro.

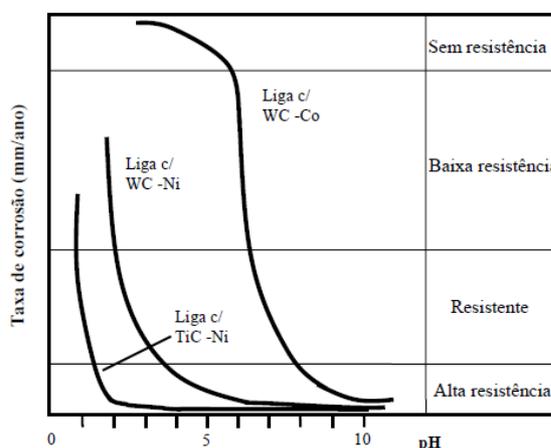


Figura 22: Resistência à corrosão em função do pH (83)

2.2.5 Classificação do metal duro

Os metais duros convencionais são divididos pela Norma ISO – 153-1975 em letras, segundo sua aplicação. Na usinagem existem em três grupos: P, M e K, também designados

por um código de cores e na conformação existe o grupo designado pela letra G. Dentro de cada grupo, ainda há uma subclassificação usando números (84).

O grupo K representado pela cor vermelha é composto basicamente por carbonetos de tungstênio aglomerados por cobalto, com pequenas porcentagens de VC, TiC, TaC, e NbC que são acrescentadas para melhorar suas características mecânica. Devido à baixa resistência dos metais duros à difusão em altas temperaturas, as ferramentas deste grupo não são recomendadas para a usinagem de metais dúcteis, sendo sua área de aplicação restrita a usinagem de materiais frágeis, que formam cavacos curtos (ferro fundido comum e coquilhado, ferro fundido maleável, aços temperados e latões), metais não ferrosos, como alumínio, cobre, titânio e níquel e madeira (85). O Quadro 5 mostra propriedades do grupo aplicados na usinagem, de acordo com a norma ISO 153/1975.

VERMELHO	K 01	F ⁹⁰ F ⁰ cinzento muito duro, F ⁹⁰ F ⁰ coquilhado, ligas de Al com alto Si, aço temperado, plásticos altamente abrasivos, papelão duro, cerâmica.	Torneamento, usinagem de alta precisão e acabamento, mandrilado, fresagem, rasqueteado. Apenas cortes contínuos.	
	K 10	F ⁹⁰ F ⁰ cinzento acima de 220 Brinell, F ⁹⁰ F ⁰ maleável de cavaco curto, aço temperado, ligas de Al-Si e de cobre, plásticos, vidro, borracha dura, papelão duro, porcelana, pedras.	Uso geral para ferros fundidos. Torneiar, fresar furar, mandrilar, brochar, rasquetear. Desbaste e acabamento.	
	K 20	F ⁹⁰ F ⁰ cinzento até 220 Brinell, metais não-ferrosos, cobre, latão, alumínio.	Tornear, fresar, plainar, mandrilar, brochar, exigindo pastilhas muito tenazes.	
	K 30	F ⁹⁰ F ⁰ cinzento de baixa dureza, aço de baixa resistência, madeira comprimida.	Tornear, fresar, plainar, fresar ranhuras. Usinagem em condições desfavoráveis* e com possibilidade de uso de ângulos de corte grandes.	
	K 40	Madeira macia ou dura, materiais fibrosos. Metais não-ferrosos	Como acima, em trabalhos sujeitos a solicitações dinâmicas e condições extremamente desfavoráveis*.	

Quadro 5: Propriedades da classe K (86)

O grupo P representado pela cor azul com WC – Co é formado por metais duros contendo altos teores de TiC e TaC e às vezes NbC, conferindo elevada dureza a quente, resistência à difusão e pequeno desgaste abrasivo. São indicados para a usinagem de materiais dúcteis, de cavacos contínuos que apresentam uma grande área de contato cavaco-ferramenta e desenvolvem altas temperaturas durante a usinagem. Materiais normalmente usinados com ferramentas de metal duro desta classe são os aços, aços fundidos e os ferros fundidos maleáveis (57). O Quadro 6 mostra propriedades do grupo aplicados na usinagem de acordo com a norma ISO 153/1975.

Cor	Designação	Materiais a usinar	Aplicação e condições de trabalho	Direção de características crescentes
AZUL	P 01	Aço de 500 a 1400 N/mm ² . Aços fundidos com mais de 400 N/mm ² .	Torneamento e mandrilado de acabamento, dimensões precisas e fino acabamento. Operação isenta de vibrações. v_c =alto, A=pequeno, γ_n =negativo.	
	P 10	Aços de baixo Cr. Aços fundidos.	Torneamento de acabamento e desbaste leve, operações de cópia, abertura de roscas e fresagem de precisão. v_c =alto, A=pequeno e médio, γ_n =negativo ou moderadamente positivo.	
	P 20	Aços de baixo Cr, aços inoxidáveis, aços fundidos. F ^o F ^o maleável de cavaco longo.	Tornear, copiar, fresar, rosquear com v_c e A médios, plainagem com avanços pequenos em máquinas rígidas, γ_n =negativo ou positivo.	
	P 30	Aços inoxidáveis e aços resistentes ao calor F ^o F ^o maleável de cavaco longo	Tornear, fresar, plainar. v_c =média e baixa, A=média a grande. Operações de desbaste e usinagem em condições desfavoráveis*.	
	P 40	Aço Aço fundido com inclusões de areia e cavidades	Trabalhos gerais de desbaste em torno, plaina, fresa de ranhuras. v_c =baixo, A=grande. Usinagem em condições desfavoráveis* em tornos automáticos. λ_n =positivo, mesmo em trabalhos pesados.	
	P 50	Aço, aços fundidos de resistência média e baixa, com inclusões de areia e cavidades. Aços inoxidáveis austeníticos.	Operações que exigem pastilhas muito tenazes; tornear, plainar, fresar ranhuras. v_c =baixo, A=grande, possibilidade de γ =grande.. Usinagem em condições desfavoráveis* e trabalhos em tornos automáticos.	

Quadro 6: Propriedades da classe P (86)

O grupo M representado pela cor amarela e possui propriedades intermediárias entre as do grupo P e o grupo K apresentando uma boa resistência a quente e à abrasão. Este grupo é destinado a ferramenta de múltiplas aplicações. São utilizadas na usinagem de aço, aço fundido, aço ao manganês, ferros fundidos ligados, aços inoxidáveis austeníticos, ferro fundido maleável e nodular e aços de corte fácil (31). O Quadro 7 exhibe as propriedades do grupo aplicadas na usinagem, de acordo com a norma ISO 153/1975.

AMARELO	M 10	Aço, aço fundido, aço Mn, F ^o F ^o cinzento, F ^o F ^o ligado, maleável de cavaco curto, nodular.	Torneamento com v_c =média e alta e A=pequena ou média.	
	M 20	Aço, aço fundido, aço austenítico ou Mn, F ^o F ^o cinzento, F ^o F ^o ligado	Torneamento e fresagem. v_c =média e alta e A=média.	
	M 30	Aço, aço fundido, aço austenítico, F ^o F ^o cinzento e ligas resistentes a altas temperaturas.	Trabalhos gerais de torno, fresadora, plaina. v_c =média e A=média a grande. Condições de corte mais severas.	
	M 40	Aços de baixa resistência, aços de corte fácil, materiais não-ferrosos, ligas leves. Aço inoxidável austenítico fundido.	Tornear, corte com bedame, particularmente em tornos automáticos. v_c =baixo e condições desfavoráveis*.	

Quadro 7: Propriedades da classe M (86)

Os tipos mais duros são usados em usinagem de acabamento (alta velocidade e corte leve) enquanto os tipos mais tenazes e menos duros, em virtude de teores mais altos de cobalto, são usados em cortes pesados de desbaste, em velocidades mais baixas ou em condições desfavoráveis de usinagem (vibrações, cortes interrompidos, etc.) (57)..

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 (87). A Tabela 4 mostra a classificação do metal duro com algumas propriedades.

Tabela 4: Classificação dos metais duros e propriedades (87).

Símbolo	Aplicação	composição (peso %)	Dureza (HV)	Resistência à ruptura por flexão (MPa)
K	Metal com cavacos curtos (ferro fundido preferencialmente) Algumas ligas não ferrosas Plásticos, madeiras	WC-Co (Co 4-12%) 0-3% TiC 0-4% (Ta,Nb)C	1300-1800	1200-2200
P	Metal com cavacos longos (aço, aço fundido, metais não-ferroso)	WC-TiC-Co WC-TiC-(Ta,Nb) C-Co (Co 5-14%) (TiC-(Ta,Nb) Até > 50%)	1300-1700	800-1900
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 em rochas, corte de pedras, desgaste, conformação de metais e abrasivos	WC-Co (Co 6-30%) (TiC-(Ta,Nb) C 0-2%)	800-1600	2000-3000

A Figura 23 apresenta algumas propriedades classe da G fabricada comercialmente a nível mundial pela empresa Durit.

Tabela de graus de metal duro	
Para conformação e peças anti-desgaste	Para corte e usinagem
GD 03F GD 08F GD 13F GD 16F GD 18F	KD 01 KD 05 KD 10 KD 15 KD 20 KD 30 KD 40
Graus microgrão, para aplicações especiais	para corte de metais ferrosos de apara curta e metais não ferrosos
GD 05 GD 10 GD 15 GD 20 GD 30 GD 40 GD 50 GD 60	PD 05 PD 10 PD 20 PD 25 PD M PD 30 PD 40
para tecnologias de conformação, proteção contra desgaste e corrosão	para corte de metais de apara compêdida
GD 10N GD 20N GD 08NC GD 10NC	MD 10 MD 20
para aplicações especiais anti-corrosivas usando Ni/Cr como ligante	para corte de metais de apara curta ou compêdida
BD 10 BD 20 BD 30 BD 40	
para conformação e indústria miniera	

Figura 23: Graus de metal duro da classe G (88)

2.2.6 Aplicações

Metal duro é o principal material usado como ferramenta de corte para e quase todas as operações de usinagem (sob a forma de inserts), sobretudo nas operações que requerem alta remoção de materiais e altas rotações, como brocas para furação profunda. Também existe muita aplicação para metal duro em áreas que não são de corte, como na indústria de mineração, construção civil, em matrizes, podendo ser aplicado diretamente em componentes de equipamentos de perfuração de petróleo e gás. É um excelente material para trabalhos em cargas dinâmicas a quente, devido a sua elevada tenacidade à fratura (30). A Figura 24 apresenta ferramenta para na fabricação de latas, tampas e todos os tipos de embalagem metálica (88).



Figura 24: Algumas ferramentas para aplicações na fabricação de latas (89).

A Figura 25 apresenta ferramentas de conformação de pós, produzidas em metal duro, que são utilizados para pós muito abrasivos ou na produção de grande escala. A vida

útil das ferramentas é muito superior quando comparadas com ferramentas de aço convencional.



Figura 25: Ferramentas de compactação de pós (89).

A Figura 26 apresenta várias fieiras e mandris de diversas seções de tubos e barras, através da qual a peça bruta é empurrada ou puxada.

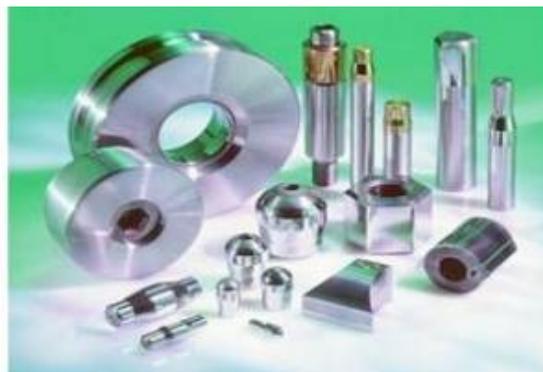


Figura 26: Ferramentas de fieiras e mandris (90).

A Figura 27 exhibe facas e buchas de corte para indústria de parafusos, rebites, rolamentos e molas. As ferramentas são feitas sob desenho selecionando-se a classe do material mais adequado para a operação.



Figura 27: Ferramentas de corte para indústria de parafuso, rebite (91).

2.3 Selos mecânicos

Os selos mecânicos são utilizados em equipamentos rotativos como bombas centrífugas, compressores e misturadores. São indicados para casos onde os retentores convencionais não podem ser aplicados, especialmente em alta pressão, temperatura, velocidade e presenças de sólidos em suspensão. Pode ser aplicado em diversas indústrias como química, de petróleo, papel e celulose, siderúrgicas, mineradoras, têxteis, alimentícias, automobilísticas entre outras. Em uma bomba centrífuga assim como nos outros equipamentos o selo mecânico tem a função de promover a selagem, com o propósito de evitar que o fluido seja emitido para o meio externo (atmosfera) (92).

Estes selos são compostos basicamente de uma parte rotativa montada sobre o eixo e uma parte estacionária fixa. Outras peças do conjunto são mutáveis e variam de acordo com a concepção do projeto do selo mecânico. As duas faces são mantidas em contato pela ação de molas e do fluido pressurizado. O contato axial estabelecido pela força exercida pela mola e a pressão do fluido atuante na caixa de selagem determinam o fechamento das faces realizando o que chamamos de vedação primária ou dinâmica, bloqueando a passagem do fluido para o eixo do equipamento (92). A Figura 28 apresenta um desenho esquemático de um selo mecânico em uma bomba.

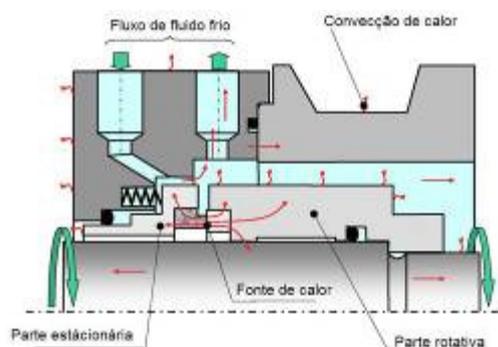


Figura 28: Exemplo de face de selo mecânico (92).

Grande parte do selo encontra-se envolvido com o fluido, desta forma ocorre na região de contato das faces a formação de uma “película contínua de fluido”, que além de promover uma lubrificação, diminuindo sensivelmente o atrito e ainda é responsável por obstruir a passagem do fluido. O filme líquido tende a evaporar por efeito do aquecimento ocorrendo a formação de outro filme e assim, sucessivamente propiciando sempre uma

lubrificação e vedação, maior vida útil e confiabilidade ao sistema (93). A Figura 29 exhibe vários exemplos de selos mecânicos.



Figura 29: Exemplo de selos mecânicos (94).

As faces do anel do selo são lapidadas, que conferem a elas uma rugosidade de três bandas de luz, aproximadamente $1\mu\text{m}$, variando de acordo com o tipo de material (91).

2.3.1 Selos mecânicos com anel em metal duro

Os vários materiais testados mostram diferentes características de superfície, não havendo diferença significativa quanto a acabamento da face do selo. Quando os testes foram interrompidos após 700 horas todos os selos ainda estavam funcionais. O WC-Co obteve áreas escuras e brilhantes de diferentes rugosidades de superfície (Ra.) $0,23$ e $0,07\mu\text{m}$, respectivamente. Essas faixas de desgaste foram cerca de $2\mu\text{m}$ de profundidade e correspondeu ao padrão de desgaste no anel. Em contraste com o WC-Ni com sua superfície que foi levemente atacada e não mostra típicas áreas escuras e claras sobre a área da face do anel. Contudo, apesar da relativa ausência de danos à superfície, as típicas fendas equidistantes de desgaste cobriam parte da área de contato. O WC-Co teve sua área de contato com desgaste mais grave dos selos mecânicos testados e variações muito pequenas em situação de pressão. Embora, o WC-Ni estava trincado, mas sua a superfície está levemente desgastadas. Isso mostra que as trincas podem se formar sem contato mecânico entre as superfícies das faces dos selos. Entre os materiais testados, WC-Ni apresentou a melhor resistência a agentes químicos (95), (96).

2.4 Mercado dos constituintes de metal duro

Os mercados econômicos dos constituintes de metal duro influenciam diretamente no preço do compósito. O mercado do tungstênio é basicamente chinês devido as suas enormes reservas. O cobalto é um metal altamente valorizado e um dos responsáveis pelo alto preço do metal duro. Porém o níquel tem um valor mais baixo, mas não tem características fundamentais como resistência ao calor e difusividade ao WC.

2.4.1 Mercado do tungstênio

No Brasil, a Scheelita é o principal mineral portador de tungstênio, sendo o Estado do Rio Grande do Norte detentor das principais reservas (medidas + indicadas) oficialmente aprovadas pelo Departamento Nacional de Petróleo e Mineração (DNPM). A exploração, entretanto, praticamente cessou devido aos baixos preços internacionais do concentrado, tornando dessa maneira o Brasil dependente de suprimento estrangeiro (97). Conforme mostra a Figura 30 as maiores reservas de tungstênio estão na China, que tem cerca de 60(%) por cento das reservas mundiais e exibe também, alguns dos maiores depósitos (concentradas em áreas individuais). Reservas da Coreia do Norte são uma estimativa baseada em sua incidência total (98).

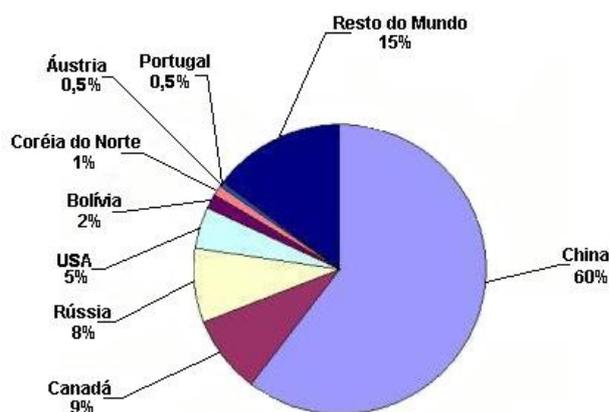


Figura 30: Maiores reservas de tungstênio (98)

Fonte: Pesquisa Geológica, *Mineral Commodity Summaries*, Janeiro 2009

A Figura 31 exibe o preço e a produção mundial de tri-óxido de tungstênio, matéria prima para a obtenção de tungstênio através de um comparativo da Platts Metals Week⁸ e da LME⁹ em dólares por tonelada métrica¹⁰.



Figura 31: Preço e produção do minério de tri-óxido de tungstênio (99).

Em torno de 65% de tungstênio é consumido para a fabricação de metal duro. O tungstênio metálico e as ligas de tungstênio representam em torno de 16% do consumo. Tungstênio e suas ligas dominam o mercado de aplicações que se precisa de um material de alta densidade, tais como passagens de energia cinética, contrapesos, volantes, ponteira de mísseis e utensílios bélicos. Em forma de arame, tungstênio é usado extensivamente para iluminação, aparelhos eletrônico, termopares, microscópios eletrônicos e peças para ampolas de equipamento de Raios-X. O consumo total de tungstênio para produtos químicos constituem aproximadamente 3% e são utilizados para corantes orgânicos, catalisadores e tubos de raios catódicos (46).

2.4.2 Mercado do cobalto

A Figura 32 mostra os produtores mundiais de cobalto, sendo que a primeira exibe os países mineradores em vermelho.

⁸ **Platts Metals Week** é uma publicação semanal, disponível on-line, via e-mail ou correio, oferecendo relatórios abrangentes e concisos sobre os mercados globais de metais não-ferrosos.

⁹ **LME** - Bolsa de metais londrina que regula o preço dos metais no mundo fornece o Euro, Boletim do Metal.

¹⁰ **Tungsten preços** são geralmente cotados por tonelada métrica Unit ("MTU" - um centésimo de uma tonelada métrica de 1.000 kg), do contido tri óxido de tungstênio (WO₃). Uma MTU contém 10 kg de WO₃ e é a medida do peso padrão do comércio de tungstênio.



Figura 32: Produtores mundiais de cobalto (100)

A Figura 33 apresenta dados de produção em toneladas de Cobalto contido no minério, entre os anos de 2001 e 2003 juntamente com os maiores produtores mundiais.

Produtores Mundiais de Cobalto			
Países	2001	2002	2003
Principais Países			
Produção de Cobalto (em toneladas de Cobalto contido)			
Austrália	2696	2763	2565
Brasil	4400	4300	4200
Canadá	5326	5148	4304
Rep. Dem. do Congo	8000	8000	8500
Cuba	3200	3000(e)	3000(e)
Marrocos	1337	1335	1391
Nova Caledônia (França)	3540	2698	3000(e)
Rússia	4600(e)	4200(e)	4654
Zâmbia	4665	6144	6620
Outros Países	2236	2412	2766
Total no Mundo	40000	40000	40000

Fonte: Produção Mundial Mineral 1999-2003.

Figura 33: Produtores mundiais de cobalto (100)

A Figura 34 demonstra o preço do Cobalto em dólares por libra, sendo uma libra massa equivalente a 0,453Kg e utilizando o preço do ano de 2007 com o preço de 1LB de cobalto valendo 30 Dólares, convertendo os valores, o quilo do Cobalto custou 66,15 US\$.

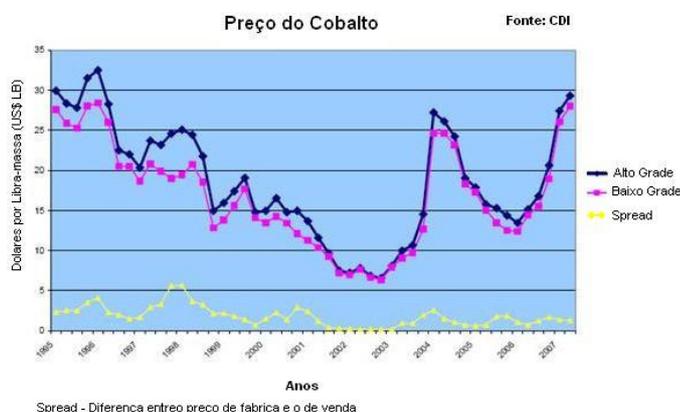


Figura 34: Preço do cobalto (101)

A Figura 35 mostra os valores do cobalto em vermelho da Bolsa de metais de Londres (LME), bolsa de valores que comanda os preços dos metais e alguns plásticos no mundo. Esta demonstra uma grande variação e alta do preço atingindo uma marca de 600 dólares a libra, o que equivale US\$ 1.323,04 dólares o quilograma em maio de 2005.



Figura 35: Preço do cobalto de Jan. - 2004 a Set - 2009 (102)

2.4.3 Mercado do níquel

As minas da Nova Caledônia (território da França), Austrália e Canadá produzem atualmente 70% do níquel consumido. Outros produtores são Cuba, Porto Rico, Rússia, China e Brasil. No Brasil, as minas estão concentradas nos estados do Pará e Goiás, mas a segunda maior reserva de níquel do mundo fica em Minas Gerais na cidade de Ipanema. É suposto devido a evidências geofísicas e análises de meteoritos que o níquel ocorra em abundância no núcleo terrestre, formando ligas metálicas com o ferro, (kamacita e taenita) classificado em vigésimo quarto na ordem de abundancia dos elementos do planeta. O níquel, assim como o vanádio são os elementos mais comuns encontrados na composição química do petróleo, e óleos pesados. Os minerais que contém níquel, como a niquelina têm sido empregado para colorir o vidro. O consumo de aproximadamente 65% do níquel é empregado na fabricação de aço inoxidável austenico e outros 12% em superligas de níquel. Fundação, revestimentos metálicos, reações de catálise, baterias recarregáveis e cunhagens de moedas dividem os 23% restantes juntamente com a produção de outras ligas metálicas (103).

Segundo Instituto Brasileiro de Mineração (Ibram), a produção passará dos patamares atuais de 80 mil toneladas para 286 mil toneladas em 2011. Tal incremento será

resultado de investimentos de US\$ 7,7 bilhões. O preço do metal impulsionou a produção, pois, atingiu altas cifras. O níquel é um mineral estratégico, com uso crescente em diversos setores da indústria. Além disso, também cresceu o consumo de aço inoxidável. Estima-se que a demanda por aço inox cresça 4,5% por ano em média, até o final desta década. A Figura 36 apresenta o preço do níquel em dólares nos últimos cinco anos e a Figura 37 mostra o preço do mesmo metal no mês de dezembro de 2009 (104).

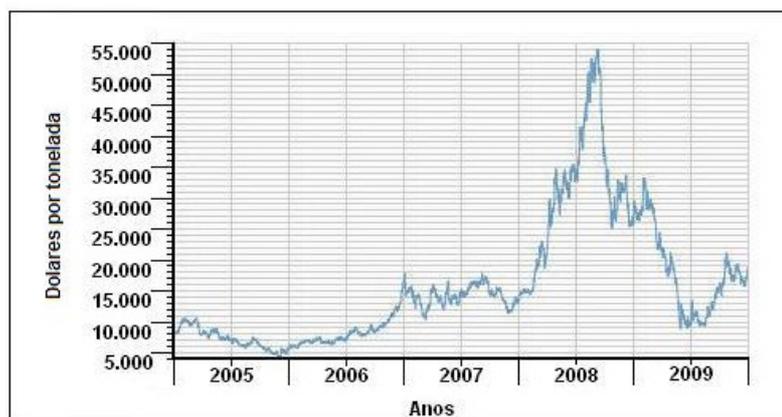


Figura 36: Preço do níquel em dólares nos últimos cinco anos (105)



Figura 37: Preço do níquel em dólares nos últimos dias de dezembro de 2009 (106).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Decidiu-se trabalhar as características do processo de compactação e sinterização do metal duro na composição WC-6Co, devido esta ter sido adquirida comercialmente e as outras composições ser fabricadas a partir dela. Após a definição do comportamento e das características dos processos utilizados para a fabricação do anel do selo mecânico, trabalhou-se com o processamento das outras composições. O fluxograma da Figura 38 apresenta um resumo do procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho.

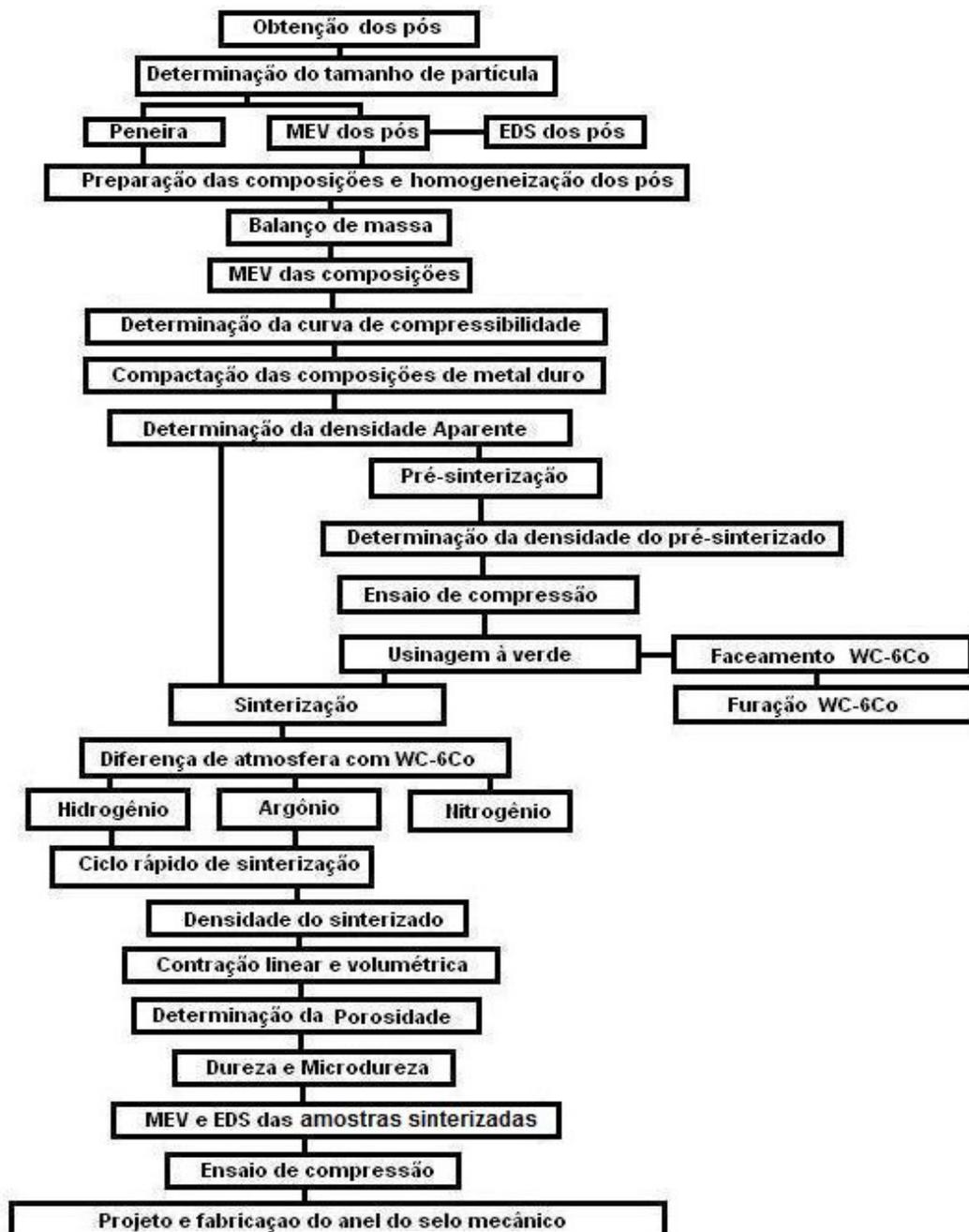


Figura 38: Fluxograma do trabalho desenvolvido

3.1 Obtenção dos pós

Os pós constituintes do metal duro foram fornecidos pela empresa ALFA AESAR com pureza de 99%,-325 Mesh, conforme a Figura 39.



Figura 39: Pós de Co, Ni e WC-6Co.

Para obter os compósitos desejados resolveu-se trabalhar com a mistura industrial de WC-6Co e adicionou-se por balanço de massa o pó de cobalto e o pó de níquel.

3.2 Determinação do tamanho de partícula

Para determinação do tamanho de partícula do aglomerado as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do centro de microscopia da UFRGS, de marca JEOL modelo 5800 com EDS acoplado como mostra a Figura 40.



Figura 40: Microscópio eletrônico de varredura

3.3 Mistura por balanço de massa

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 da marca Marte para determinar o peso exato de pó e a partir do cálculo de balanço de massa determinou-se a quantidade de cobalto a ser adicionado à mistura comercial de 94WC-6Co para obtenção do 90WC-10Co e 80WC-20Co. Determinou-se a quantidade de níquel e cobalto para ser adicionado à mistura comercial de 94WC-6Co para obtenção dos metais duros 88WC-6Co6Ni e 82WC-6Co12Ni pelo cálculo de balanço de massa.

3.4 Preparação da mistura e homogeneização dos pós

A preparação da mistura aconteceu em dois momentos distintos: O primeiro através do moinho atritor para realizar a mistura e homogeneizar o compósito comercial com os pós dos aglomerantes. O segundo momento ocorre por meio do misturador em “Y”, com a adição do estereato de zinco como lubrificante no compósito processado.

3.4.1 Moinho Atritor

A homogeneização e mistura dos pós de WC-6Co com o cobalto para os compósitos WC-10Co e WC-20Co e do composto de WC-6Co com o cobalto e níquel para os compósitos WC-6Co-6Ni e WC-6Co-12Ni ocorreu através do moinho atritor com rotação de 100 rpm durante 1 hora em via úmida (álcool etílico) sob atmosfera de argônio. A Figura 41 apresenta o moinho atritor da marca Netzsch modelo P 05.



Figura 41: Moinho atritor

Após o processamento no moinho, colocou-se o conteúdo da câmara de moagem em uma peneira de 50 mesh e houve a filtragem 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.

3.4.2 Misturador “Y”

Nos compósitos de metal duro foi adicionado estearato de zinco (1,5% em peso) como lubrificante, sendo homogeneizados os pós, durante 30 minutos em um misturador do tipo “Y” a 22 rpm, objetivando uma maior integração do particulado. A Figura 42 apresenta o recipiente do misturador utilizado durante este trabalho.



Figura 42: Recipiente do misturador em “Y”

3.5 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^3 . 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 necessário para compactar e densificar o pó. Os valores de densidade aparente foram obtidos utilizando a cavidade da matriz de 50,0 mm de altura (h), com diâmetro de 14,0 mm, preenchendo-a por completa com a mistura de pó solto, tendo um volume fixo de 7,69 cm^3 , em um formato de cilíndrico.

3.6 Compactação

A compactação das amostras aconteceu em duas etapas distintas: A primeira através de uma matriz cilíndrica para obter as amostras dos corpos de prova para caracterização do comportamento de todos os compósitos. A segunda etapa ocorre em uma matriz toroidal para compreender o comportamento dos compósitos durante a fabricação dos corpos de prova para a fabricação dos anéis do selo.

3.6.1 Compactação em matriz cilíndrica

Para a compactação foi utilizada uma matriz cilíndrica de aço temperado na prensa hidráulica da marca Eka com capacidade máxima de 40 toneladas. O ferramental de compactação é a matriz de 14,0 mm de diâmetro interno (\emptyset) e 50,0 mm de altura (h) juntamente com o punção inferior de 15mm de altura e o punção superior de 60mm de altura. A Figura 43 mostra o ferramental onde foram realizadas as compactações.



Figura 43: Ferramental de compactação cilíndrica

3.6.2 Curva de compressibilidade

Definiu-se a pressão de compactação através da curva de compressibilidade, traçada com base na norma ASTM B331. Essa norma define que a compressibilidade é 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, nos quais resultaram diferentes densidades.

3.6.3 Compactação em matriz toroidal

Foi utilizada uma matriz toroidal de aço temperado na prensa hidráulica da marca Eka com capacidade máxima de 40 toneladas. O ferramental de compactação é a matriz de 30 mm de diâmetro interno (\emptyset) e 50,0 mm de altura (h) juntamente com o pino macho de 20mm de diâmetro e 100mm de comprimento, o punção inferior de 20mm e o punção superior de 60mm de altura, os dois punções com diâmetro externo de 30 mm e diâmetro interno de 20mm . A Figura 44 mostra o ferramental onde foram realizadas as compactações toroidais



Figura 44: Ferramental de compactação toroidal

3.7 Densidade à verde

Foram medidas as massas dos corpos de provas compactados em uma balança de precisão e mensurados através de um micrometro, os diâmetros e alturas para calcular-se o volume. Utilizando a fórmula da densidade que relaciona o volume e a massa foi obtida a densidade a verde do compactado.

3.8 Pré-sinterização

Traçou-se a curva de pré-sinterização para as amostras de metal duro, levando em consideração a taxa de aquecimento, visto que na literatura menciona-se que não se deve ultrapassar 10 °C/min. Outro aspecto levado em consideração e mantido nas curvas convencionais foi o tempo efetivo de sinterização de 60 minutos. Da temperatura ambiente até o patamar térmico de 580°C foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5,75°C por minuto, que serviu para eliminação do estearato de zinco, de 580°C até o patamar térmico de pré-

sinterização a temperatura de 980°C foi utilizado uma taxa de aquecimento de 5,3°C por minuto e foi utilizado atmosfera de argônio. A taxa média de resfriamento no forno tubular foi de 9,21°C por minuto, até a temperatura ambiente. A Figura 45 mostra a curva de pré-sinterização e a Figura 46 apresenta o forno tubular utilizado tanto na pré-sinterização quanto na sinterização.

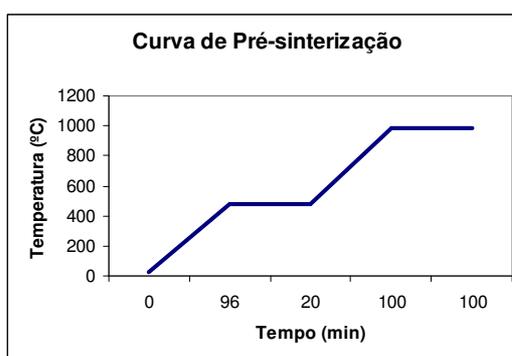


Figura 45: Curva de pré-sinterização



Figura 46: Forno tubular de sinterização

3.9 Usinagem a verde

Através da usinagem a verde é possível aumentar a complexidade das amostras de metal duro. Devido a vários anéis de selos mecânicos possuírem geometrias mais complexas, que não são possíveis através da compactação convencional, determinaram-se alguns parâmetros de usinabilidade deste material através de faceamento e furação em um torno mecânico.

3.9.1 Características das peças pré-sinterizadas

A pré-sinterização melhora a resistência a verde permitindo que as peças possam ser usinadas ou manipuladas. Realizou-se o ensaio de compressão do material pré-sinterizado na

prensa Eka com auxílio de uma célula de carga para se obter a força de ruptura e o comprimento através de um LVDT (sensor de deslocamento).

3.9.2 Determinação dos parâmetros de usinagem

Devido à geometria dos anéis de selos mecânicos serem cilíndricas optou-se por determinar parâmetros de usinagem a verde. As amostras pré-sinterizadas com formato cilindro de 14mm de diâmetro foram selecionadas visando a economia da matéria-prima. Deve-se ter muito cuidado para a fixação da peça na placa do torno, sua centragem e a própria usinagem devido a sua fragilidade estrutural.

3.9.2.1 Faceamento

A operação de faceamento que consiste em usinar a face da peça, foram testadas as variáveis de profundidade de corte, avanço e rotação. O faceamento foi realizado em um torno mecânico universal da marca Nardini modelo MS1440E com placa de três castanhas onde foram fixadas as amostras, utilizou-se um suporte de ferramenta de 95°, pastilha de metal duro revestido através de PVD com nitreto de titânio. No Processo de faceamento a usinagem foi executada em duas etapas:

A primeira é o **desbaste**: realizou-se a retirada da maior quantidade de material, tendo, portanto uma profundidade de corte relativamente alta comparado com a etapa de acabamento e um avanço também alto ocasionando uma rugosidade alta na peça e, conseqüentemente, um acabamento superficial ruim.

A segunda etapa é o **acabamento**: onde a quantidade de material a ser removido é pequena causando uma baixa rugosidade superficial conseqüentemente um bom acabamento superficial, tendo baixa profundidade de corte e avanços pequenos. Foi utilizada uma ferramenta de metal duro com revestimento de nitreto de titânio.

3.9.2.2 Furação

A furação com brocas é uma operação de desbaste, havendo necessidade de outra operação para acabamento tal como retifica, etc. A furação foi realizada no mesmo torno mecânico onde as amostras estavam fixadas durante o faceamento. Utilizou-se uma broca de aço rápido (HSS) com diâmetro de 6mm, várias rotações e avanço manual. O movimento de

corte é circular e o movimento de avanço é linear na direção do eixo de rotação da broca. Na furação devem-se observar os seguintes fatores: diâmetro do furo, profundidade do furo, tolerâncias de forma e de medidas. As condições de operação da furação no pré-sinterizado de metal duro são relativamente severas, pois, a velocidade de corte não é uniforme e varia desde zero no centro do furo até o diâmetro da broca com o material abrasivo, que determina o valor da velocidade de corte..

3.9.3 Fabricação de dispositivo de usinagem

Durante a usinagem dos metais duros pré-sinterizados observou-se a necessidade de um dispositivo para ajudar a manter a integridade das peças, quando furadas. O projeto do dispositivo é em função de cada operação a ser usada e geometria de peça. Utilizou-se o software de CAD 3D Solid Works versão 2008 para projetar o dispositivo para efetuar a furação conforme exhibe a Figura 47.



Figura 47: Dispositivo para furação a verde.

3.10 Sinterização

A sinterização do metal duro exige fornos de altas temperaturas e atmosfera controlada. Neste trabalho foram realizadas inúmeras sinterizações para determinar condições e tipo de gases para atmosfera de sinterização, curvas convencionais e rápidas, pois todas estas informações influenciam diretamente nas propriedades dos sinterizados.

3.10.1 Condições de sinterização

A sinterização foi realizada em forno tubular elétrico de resistência de carboneto de silício, com controle eletrônico, precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$, na temperatura de trabalho. O ciclo de sinterização proposto constituiu de:

- ❖ Aquecimento até 580°C , com uma taxa de $5,83^\circ\text{C}/\text{min}$, mantendo constante durante 20 minutos. Nessa etapa ocorre a queima do lubrificante;
- ❖ Aquecimento até o patamar de sinterização com uma taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura de sinterização constante durante 60 min;
- ❖ Resfriamento com uma taxa média de $5,97^\circ\text{C}/\text{min}$.

Foram testadas inicialmente curvas convencionais com taxas de aquecimento indicadas na literatura para conhecer o comportamento dos compósitos de metal duro. A Figura 48 mostra uma curva convencional esquemática de sinterização traçada, mostrando os dois patamares térmicos, o primeiro, para a queima total do lubrificante e o segundo, para sinterização efetiva em um forno tubular com atmosfera controlada.

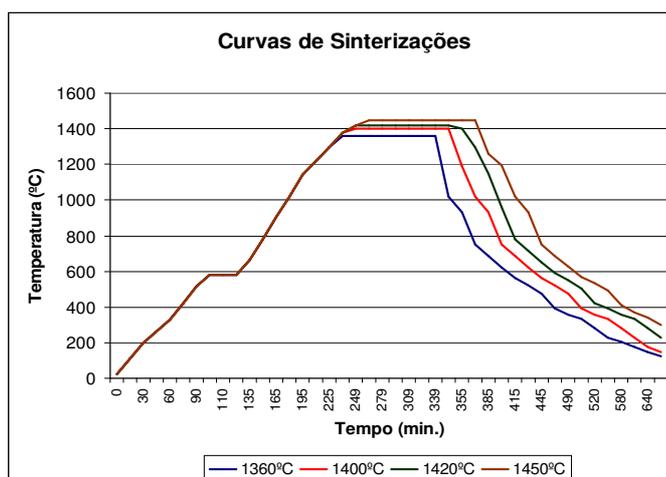


Figura 48: Ciclo de sinterização convencional

3.10.2 Atmosfera de controle

Utilizou-se atmosfera de hidrogênio que aumenta a densificação, pois o gás atua com agente redutor, conforme indicação da literatura. Foi testado também o argônio, gás inerte, muito menos perigoso, pois não explode em altas temperaturas como o hidrogênio, sendo uma alternativa segura durante a sinterização. A utilização do nitrogênio como alternativa de uma atmosfera com gás inerte também foi testada.

3.10.3 Curva rápida experimental

Após as sinterizações com as curvas convencionais em diversas atmosferas gasosas, ocorreram sinterizações com curvas cada vez mais rápidas, menores tempos e maiores taxas de aquecimento. Determinou-se a curva típica de aquecimento e resfriamento do forno tubular resistivo horizontal e no forno resistivo com mufla vertical, adaptando-se esta curva para a realização da sinterização de metal duro.

3.10.4 Sinterização com pressão de gás positiva

Para sinterização com pressão positiva foi utilizado um forno resistivo com mufla vertical de cerâmica da empresa Sanchis, conforme exhibe a Figura 49. Este forno apresenta um controle de pressão através de uma válvula na saída e visualização da pressão por um manômetro na entrada do gás. A pressão utilizada variou entre 0,5 e uma atmosfera.



Figura 49: Forno tipo mufla com pressão positiva

3.11 Caracterizações das amostras sinterizadas

Foram realizados vários ensaios para determinar as características das amostras sinterizadas como densidade, contração linear e volumétrica, dureza e microdureza, microscopia ótica e eletrônica, análise via EDS e ensaio de compressão.

3.11.1 Densidade, contração linear e volumétrica

A densidade também chamada de massa específica aparente foi determinada através 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 amostra devem ser isenta de qualquer gotícula. A massa imersa é a massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo. Através 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 - 25mm, juntamente com a altura e determinou-se a contração linear aproximada das peças.

3.11.2 Dureza e microdureza

A dureza foi mensurada através do duromêtro Mitutoyo nº de série 90118 com padrões de dureza Rockwell C, de maneira a obter diretamente a dureza da superfície. Para estes ensaios, foi aplicada uma pré-carga de 30 kgf e a carga principal de 150kgf com o penetrador de diamante. Converteu-se a dureza de Rockwell C em Rockwell A, que é a utilizada usualmente para o metal duro.

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. Foi realizado o ensaio no microdurômetro Shimadzu n. 4725 do LAFUN – Laboratório de Fundição da UFRGS. Utilizaram-se cargas de 1000 gf, sobre a superfície de ensaio do material para se medir opticamente as diagonais das indentações.

3.11.3 Microscopia ótica e eletrônica

Para realização da metalografia e micrografia do sinterizado houve a preparação e polimento metalográfico, que ocorreu primeiramente na retificação das amostras de metal duro para diminuir a rugosidade superficial. Num segundo momento houve o lixamento com lixa de sílica com 1200 mesh e posteriormente o polimento com pasta diamantada em

sequência de 50, 20, 10, 6, 4 e 1µm (micrometro). As amostras foram observadas no microscópio ótico para avaliação da porosidade. Para visualização das amostras no MEV, estas foram metalizadas com carbono após o polimento metalográfico.

3.11.4 Análise via EDS

É uma técnica usada para identificar a composição elementar de uma amostra ou pequena área de interesse na amostra. As análises por espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol 5800, num sistema de microsonda da marca Noran Instruments, acoplado ao MEV do Centro de microscopia eletrônica.

3.11.5 Ensaio de compressão

Realizou-se o ensaio de compressão, pois o metal duro não tem deformação lateral apreciável e a ruptura ocorre por cisalhamento e escorregamento, ao longo de um plano inclinado. Este ensaio possibilita determinar algumas propriedades da zona plástica, tal como a resistência e a tensão de ruptura e prever o comportamento do material em compressão. Além disso, os corpos de prova são de geometria simples e com pequeno volume de material. Traçou-se a curva tensão-deformação e obteve-se a tensão de ruptura.

Após a compactação e pré-sinterização realizaram-se os ensaios para testar a resistência à verde do material. Para obter a resistência do metal duro sinterizado realizaram-se o ensaio de compressão nas composições determinadas para o trabalho.

3.12 Desenvolvimento de selo mecânico em metal duro

Após a caracterização do metal duro, comprou-se um selo mecânico 3/4” da empresa Inpacom com anel de cerâmica objetivando o desenvolvimento do anel deste selo em metal duro. Projetou-se uma ferramenta uniaxial de compactação para a fabricação do anel do selo mecânico no software de CAD 3D Solid Works 2008. Foi realizado o detalhamento da ferramenta e a fabricação da mesma em aço D6.

Realizou-se o cálculo para a determinação da massa para a compactação do anel. Compactou-se a amostra do compósito WC-6Co, posteriormente realizou-se a sinterização e retificação com rebolo de diamante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação do tamanho de partícula

O pó de WC-6Co, 99% de pureza, fornecido pela empresa ALFA AESAR, -325 Mesh, serviu como matéria-prima. A Figura 50 apresenta o pó de WC-6Co que possui partículas menores do que $10\mu\text{m}$ e estão aglomeradas.

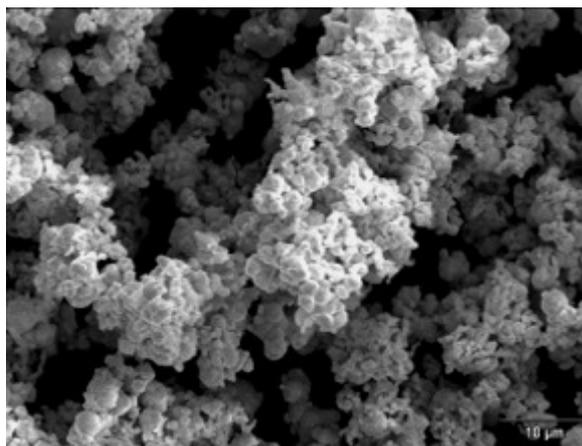


Figura 50: Micrografia de WC-6Co

Realizou-se uma análise em EDS para observar-se a pureza da composição pronta fornecida pela empresa, pois, a mesma não forneceu as características do material. A Figura 51 apresenta a micrografia do WC-6Co com área selecionada para a análise do EDS.

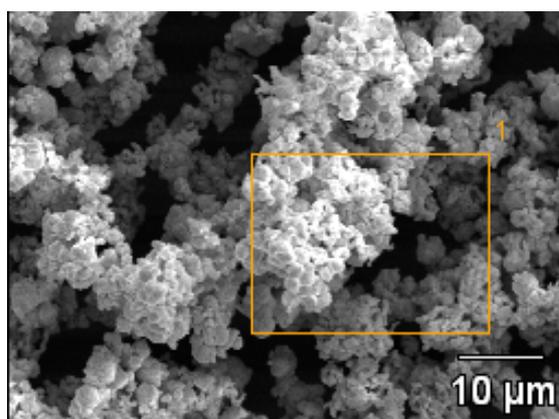


Figura 51: Micrografia de WC-6Co com área de análise do EDS

A Figura 52 mostra o gráfico do resultado do EDS confirmando a pureza do pó adquirido, que não apresentou nenhum contaminante na composição.

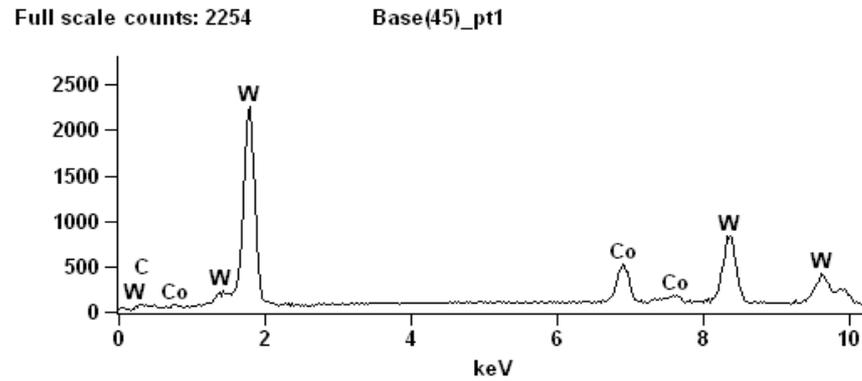


Figura 52: Curva de análise do EDS.

O pó de cobalto, 99% de pureza, fornecido pela empresa ALFA AESAR, -400 Mesh, serviu como matéria-prima sendo apresentado na Figura 53 como aglomerado de partícula com tamanho menor que 10 μ m.

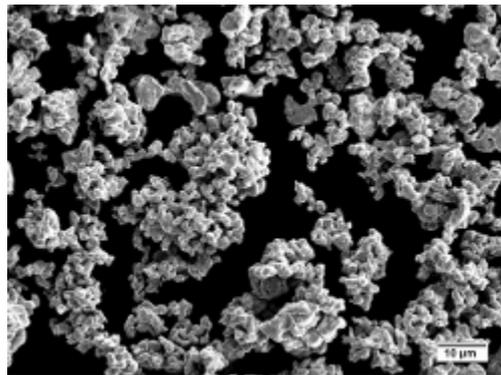


Figura 53: Micrografia do cobalto (1500X).

O pó de níquel, 99% de pureza, fornecido pela empresa ALFA AESAR, -400 Mesh, serviu como matéria-prima sendo apresentado na Figura 54 como aglomerado de partícula com tamanho menor que 5 μ m.

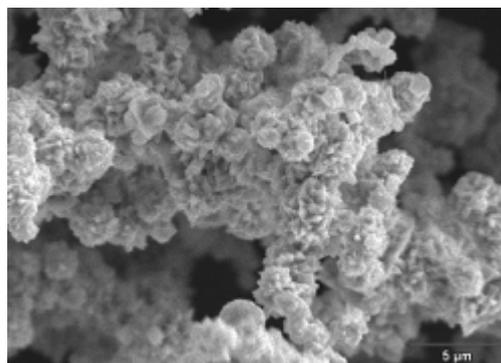


Figura 54: Micrografia do níquel (5000X).

O pó de estearato de zinco fornecido pela empresa Alkallis Brasil, serviu como lubrificante sendo exibido na Figura 55 como partículas irregulares com tamanho entre 1 a 10 μ m.

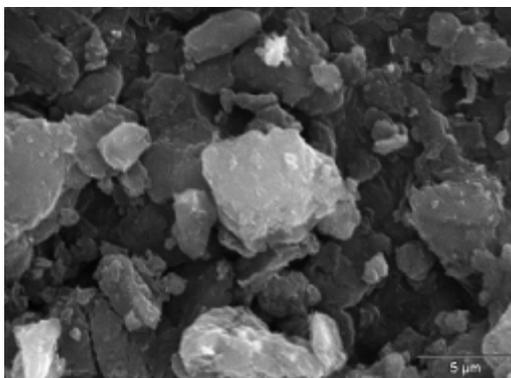


Figura 55: Micrografia do estearato de zinco (5000X).

4.2 Preparação das composições e homogeneização dos pós

Após o processamento de WC-6Co com o cobalto e o níquel elementar no moinho atritor e com o estereato de zinco no misturador, utilizando o balanço de massa definiram-se os percentuais dos compósitos, adicionando 4,5 e 17,5 gramas de cobalto, com granulometria de -400Mesh, no compósito de 94WC-6Co, transformando nas composições de 90WC-10Co e 80WC-20Co, respectivamente. Definiram-se também os percentuais dos compósitos com níquel, adicionando 0,4 e 1 grama de cobalto, 6,4 e 12,1 gramas de níquel com granulometria de -400Mesh, no compósito de 94WC-6Co, transformando nas composições de 88WC-60Co-6Ni e 82WC-6Co-12Ni, respectivamente. conforme mostra no Quadro 8.

Metal Duro	Massa adicional de níquel (g)	Massa adicional de cobalto (g)	Massa total de cobalto (g)	Massa total de níquel (g)
WC-6Co	0	0	6	0
WC-10Co	0	4,5	10,5	0
WC-6Co-6Ni	6,4	0,4	6,4	6,4
WC-6Co-12Ni	14	1	7	14
WC-20Co	0	17,5	23,5	0

Quadro 8: Percentual de cobalto e níquel dos compósitos de metal duro

Analisaram-se estas misturas no MEV para visualizar a homogeneização. A Figura 56 apresenta o composto de WC-10Co, onde pode ser visto o aglomerado de partículas de WC-6Co de cor cinza. Um aglomerado de cobalto em tom cinza escuro juntamente com o lubrificante de cor branco gelo.

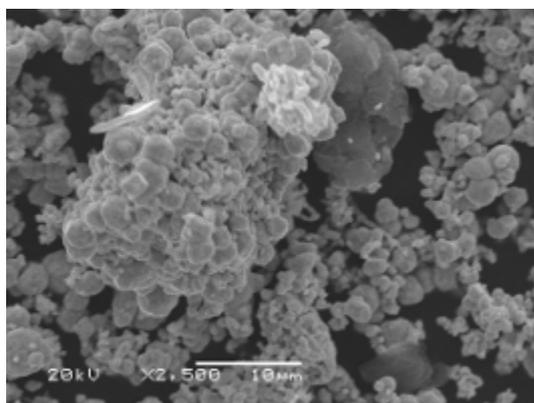


Figura 56: Micrografia da mistura de WC-10Co.

A Figura 57 apresenta as partículas WC-6Co, cobalto e lubrificante bem distribuídas e uniformes, formando o composto do WC-20Co de maneira eficiente devido à visualização desta homogeneização na mistura.

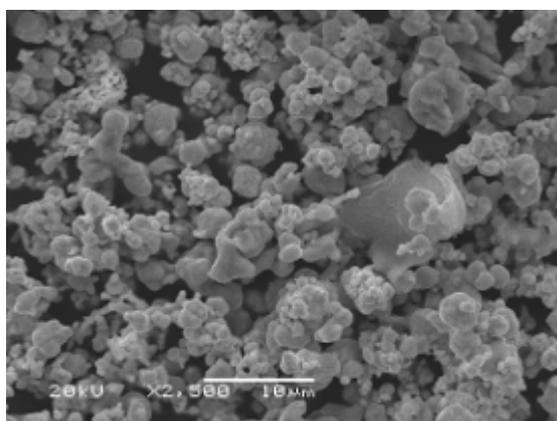


Figura 57: Micrografia da mistura de WC-20Co.

A Figura 58 mostra uma boa homogeneização do composto de WC-6Co com cobalto, níquel e estearato de zinco formando o WC-6Co-6Ni, pois pouco se identifica cada material isoladamente. Os aglomerados maiores após o processamento do moinho e do misturador se fracionaram em aglomerados menores como está visível na figura mencionada.

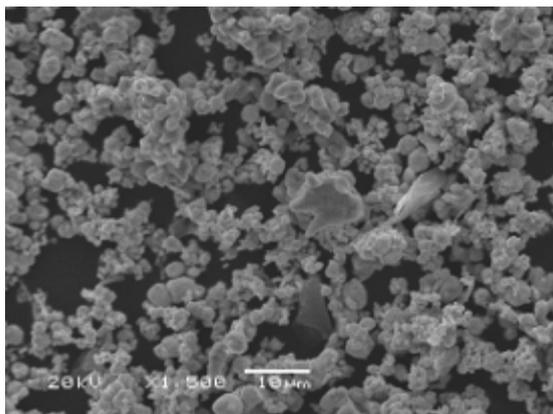


Figura 58: Micrografia da mistura de WC-6Co-6Ni.

O composto WC-6Co-12Ni exibe boa homogeneização dos aglomerados onde pouco se distingue o WC-6Co do níquel. A magnificação de 3000X da Figura 59 mostra claramente o aglomerado de níquel cercado pelo aglomerado e partículas soltas de WC-6Co. Nesta figura não foi identificado o cobalto adicionado devido a sua pequena quantidade comparado ao montante da mistura.

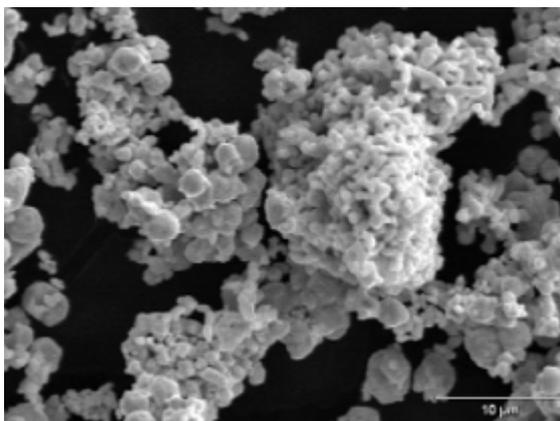


Figura 59: Micrografia da mistura de WC-6Co-12Ni (3000X).

4.3 Densidade aparente

A partir da liga pronta de WC-6Co determinou-se a densidade média aparente dos compósitos de metal duro, obtendo os valores em g/cm^3 , como mostra o Quadro 9. Observa-se que a diminuição do valor da densidade aparente média é inversamente proporcional ao aumento percentual de aglomerante. Nota-se que a densidade aparente ficou entre 2,45 e 2,63 g/cm^3 .

Composição do Metal Duro	Densidade Aparente (g/cm ³)
WC-6%Co	2,63 ± 0,02
WC-10%Co	2,57 ± 0,04
WC-6%Co6Ni	2,55 ± 0,03
WC-6%Co12Ni	2,47 ± 0,03
WC-20%Co	2,45 ± 0,02

Quadro 9: Densidade aparente das composições de metal duro

4.4 Compactação

A primeira compactação realizada foi em matriz cilíndrica para a determinação da curva de compressibilidade, pois a pressão de compactação foi obtida a partir desta curva, que norteará as próximas compactações, apresentando a pressão de trabalho na conformação dos pós de metal duro. Outras compactações foram realizadas em matriz cilíndrica para conhecer as propriedades e o comportamento do material e por último se compactou em matriz toroidal para verificar se o comportamento se mantinha igual aos corpos cilíndricos.

4.4.1 Curva de compressibilidade

A curva de compressibilidade como mostra a Figura 60 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 400MPa não haverá muita densificação a verde independente da pressão que se utilize na compactação. Em função da curva foi utilizada a pressão de 200MPa, que está dentro da faixa de pressão indicada na literatura.

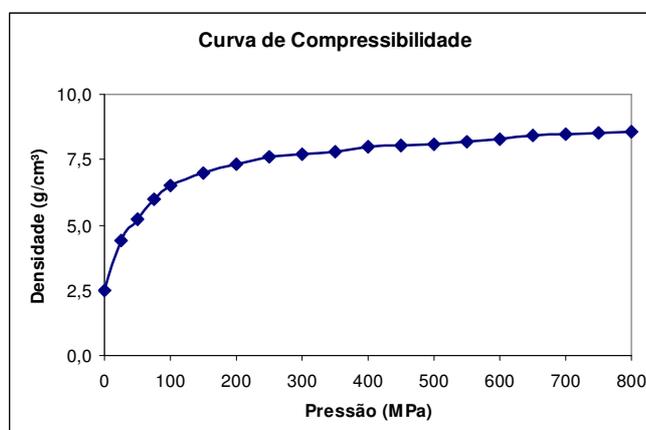


Figura 60: Curva de compressibilidade do WC-6Co

4.5 Densidade à verde

As densidades à verde das composições de metal duro, tanto de formato cilíndrico como toroidais obtidas na compactação são demonstradas no Quadro 10. Observa-se que a densidade média do compactado variou em função da quantidade de aglomerante metálico. Quanto maior o percentual de aglomerante menor o valor da densidade à verde.

Composições	Densidade à verde (g/cm ³)
WC-6Co	8,02 ± 0,13
WC-10Co	7,80 ± 0,16
WC-6Co-6Ni	7,62 ± 0,19
WC-6Co-12Ni	7,11 ± 0,18
WC-20%Co	7,03 ± 0,12

Quadro 10: Densidade à verde das composições de metal duro

4.6 Pré-sinterização

Determinou-se uma curva rápida para pré-sinterização com o aquecimento e resfriamento típicos do forno utilizado, mantendo apenas a temperatura e tempo do patamar térmico igual à curva convencional. A Figura 61 exibe a curva rápida do ciclo de pré-sinterização.

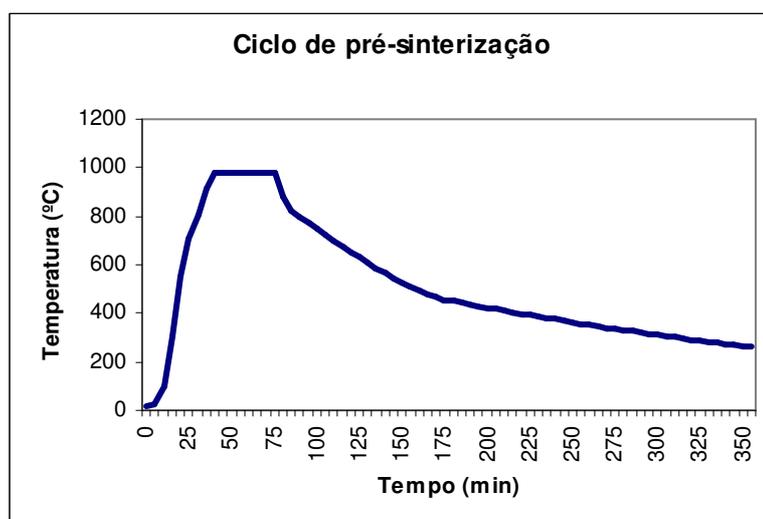


Figura 61: Curva rápida de pré-sinterização.

Após a pré-sinterização em atmosfera de argônio, mediram-se as densidades das amostras utilizando-se o micrometro Mitutoyo e a balança de precisão. O Quadro 11 apresenta as densidades dos compósitos no formato cilíndrico alcançados numa temperatura de pré-sinterização de 980°C.

Composições	Densidade pré-sinterizado (g/cm³)
WC-6Co	8,08 ± 0,10
WC-10Co	7,87 ± 0,11
WC-6Co-6Ni	7,69 ± 0,12
WC-6Co-12Ni	7,18 ± 0,09
WC-20%Co	7,08 ± 0,07

Quadro 11: Densidade das composições de metal duro

Em todas as composições de metal duro pré-sinterizadas de formato cilíndrico apresentaram uma contração volumétrica (retração volumétrica) de $2,12 \pm 0,15$ % e contração linear (retração linear) de $1,1 \pm 0,1$ %. Para as amostras no formato em anel também foram mensuradas suas densidades utilizando o procedimento mencionado anteriormente. O Quadro 12 apresenta as densidades dos compósitos no formato de anel alcançados numa temperatura de pré-sinterização de 980°C.

Composições	Densidade pré-sinterizado (g/cm³)
WC-6Co	8,13 ± 0,12
WC-10Co	7,95 ± 0,10
WC-6Co-6Ni	7,74 ± 0,11
WC-6Co-12Ni	7,25 ± 0,13
WC-20%Co	7,18 ± 0,09

Quadro 12: Densidade das composições de metal duro

Todas as amostras de formato toroidal pré-sinterizadas independentemente da composição apresentaram uma contração volumétrica (retração volumétrica) de $3,2 \pm 0,15$ % e contração linear (retração linear) de $1,4 \pm 0,1$ %. A Figura 62 exibe a micrografia da

amostra pré-sinterizada de WC-6Co a 980°C. Observa-se que os carbeto de tungstênio estão envolvidos pelo cobalto e não há definição de qualquer estrutura.

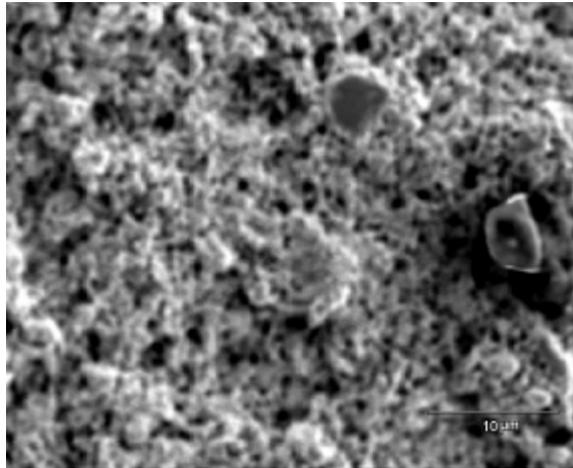


Figura 62: Micrografia do WC- 6Co pré-sinterizado (3000X)

As amostras pré-sinterizadas de cada composição foram submetidas ao ensaio de compressão para determinar sua resistência mecânica a verde. A Figura 63 apresenta a curva tensão x deformação das amostras pré-sinterizadas.

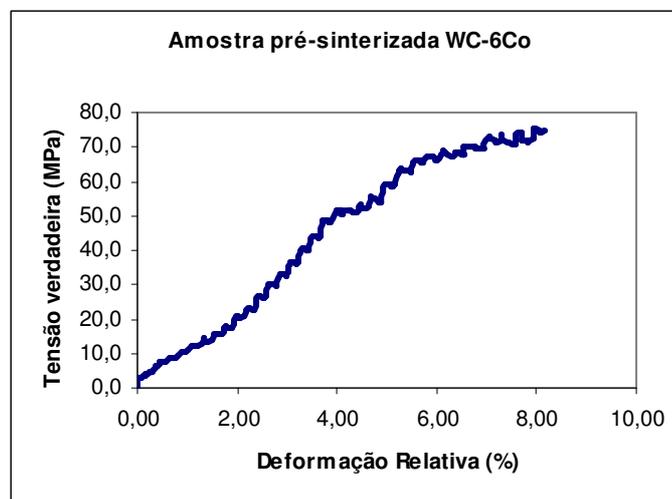


Figura 63: Curva tensão x deformação

Observa-se na Figura 63, as amostras de WC-6Co romperam em 75,5 MPa de tensão de ruptura e 0,75 mm de deformação equivalente a 9,25%.

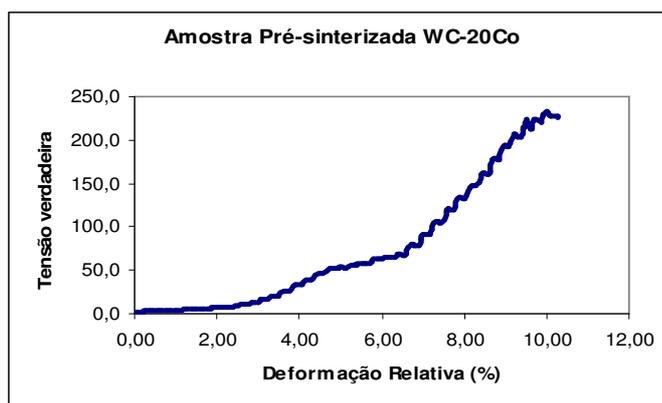


Figura 64: Curva tensão x deformação

Observa-se na Figura 64, as amostras de WC-20Co romperam em 228,32 MPa de tensão de ruptura e 0,80 mm de deformação equivalente a 10,25%.

Composição	Altura inicial (ho)	Altura Final (hf)	Deformação (ϵ) (%)	Tensão de ruptura (MPa)
WC-6Co	8,1	7,35	9,25	75,50
WC-10Co	8,0	7,25	9,37	103,85
WC-6Co-6Ni	8,4	7,60	9,52	127,58
WC-6Co-12Ni	8,2	7,40	9,75	208,65
WC-20Co	7,8	7,00	10,25	228,32

Quadro 13: Densidade das composições de metal duro

O Quadro 13 demonstra que quanto mais aglomerante metálico tem a composição, maior é a deformação plástica e a tensão de ruptura, pois a temperatura de 980°C influencia na densificação das amostras pré-sinterizadas devido a suas composições com variados percentuais de aglomerantes.

4.8 Usinagem a verde

As peças cilíndricas pré-sinterizadas foram usinadas por dois processos de usinagem em torno mecânico devido às diversas geometrias cilíndricas dos anéis de selos mecânicos. Realizaram-se os processos de faceamento e furação por apresentarem maior possibilidade de ocorrência durante a fabricação industrial dos anéis.

4.8.1 Faceamento

Após a fixação da amostra na placa de três castanhas, escolheu-lhe seis rotações para realização do desbaste e acabamento. A Figura 65 apresenta a peça de metal duro WC-6Co sendo faceada com 630rpm e 0,053 mm/min.



Figura 65: Faceamento da amostra pré-sinterizada.

O quadro 14 exibe os parâmetros utilizados para a usinagem a verde, onde se considerou a rotação e a profundidade de corte (a_p) e foi fixado o avanço em 0,053mm/min.

Rotações (rpm)	a_p (mm)	Avanço (mm/min)
200	0,1	0,053
200	0,3	0,053
200	0,5	0,053
200	1,0	0,053
400	0,1	0,053
400	0,3	0,053
400	0,5	0,053
400	1,0	0,053
630	0,1	0,053
630	0,3	0,053
630	0,5	0,053
630	1,0	0,053
800	0,1	0,053
800	0,3	0,053
800	0,5	0,053
800	1,0	0,053
1000	0,1	0,053
1000	0,3	0,053
1000	0,5	0,053
1000	1,0	0,053
2000	0,1	0,053
2000	0,3	0,053
2000	0,5	0,053
2000	1,0	0,053

Quadro 14: Rotações e profundidade de corte aplicados nas amostras pré-sinterizadas.

O Quadro 15 exibe os parâmetros utilizados para a usinagem a verde, onde se considerou a rotação e a profundidade de corte (a_p) e foi fixado o avanço em 0,1 mm/min.

Rotações (rpm)	ap (mm)	Avanço (mm/min)
200	0,1	0,100
200	0,3	0,100
200	0,5	0,100
200	1,0	0,100
400	0,1	0,100
400	0,3	0,100
400	0,5	0,100
400	1,0	0,100
630	0,1	0,100
630	0,3	0,100
630	0,5	0,100
630	1,0	0,100
800	0,1	0,100
800	0,3	0,100
800	0,5	0,100
800	1,0	0,100
1000	0,1	0,100
1000	0,3	0,100
1000	0,5	0,100
1000	1,0	0,100
2000	0,1	0,100
2000	0,3	0,100
2000	0,5	0,100
2000	1,0	0,100

Quadro 15: Rotações e profundidade de corte aplicados nas amostras pré-sinterizadas.

A profundidade e a rotação mostraram-se menos agressivas, pois permitiram o material ser usinado, não havendo a fragilização nem o rompimento das amostras. O avanço de 0,053 mm/min permite usinar com todas as rotações e profundidades de corte utilizadas no ensaio. Porém, é possível usinar com todas as profundidades de cortes até 800 rpm tendo o avanço de 0,100 mm/min. Em 1000 rpm só é possível usinar com 0,5mm de profundidade e com 2000 rotações o **ap** deve ser de no máximo 0,3mm, pois, acima destes valores ocorrem possíveis fragilizações nas peças. As peças com avanço de 0,053mm/min apresentaram o melhor acabamento superficial, que não foram mensurados devido à fragilidade da superfície, mas pode ser observada na Figura 66 à direita.



Figura 66: Amostras pré-sinterizadas e usinadas.

4.8.2 Furação

Após o faceamento da amostra, utilizou-se as rotações aplicadas na usinagem anterior para a realização da furação. A Figura 67 apresenta a amostra WC-6Co sendo furada com 630rpm e avanço manual na broca.



Figura 67: Furação da amostra pré-sinterizada

Após a realização do processo de usinagem a verde, as amostras foram sinterizadas e apresentaram acabamento superficial igual às peças apenas sinterizadas. A Figura 68 apresenta a peça 1 que está pré-sinterizada e serve de matéria-prima para a execução da usinagem. A amostra 2 da figura foi usinada e sinterizada mostrando visivelmente contração linear. A peça dois demonstra que a usinagem a verde é um processo importantíssimo para a realização de peças complexas em metal duro.

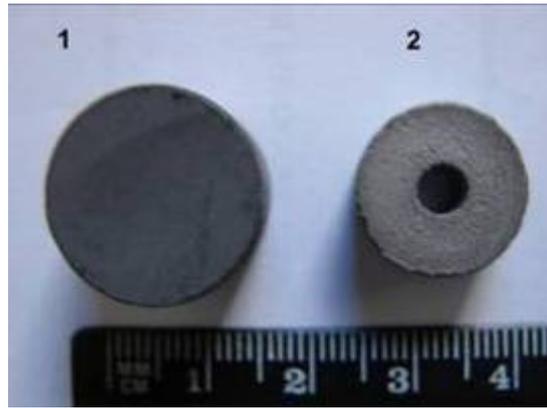


Figura 68: Amostra pré-sinterizada (1) e sinterizada (2)

4.9 Sinterização

Várias condições de sinterização foram analisadas para se conhecer o comportamento e características mecânicas das composições de metal duro. Testaram-se três gases para atmosfera de controle. Avaliou-se a determinação de uma curva rápida de sinterização para a otimização e diminuição do custo do processo. Analisou-se o efeito da inserção de pressão positiva durante a sinterização.

4.9.1 Atmosfera de controle

As atmosferas de sinterização influenciam drasticamente no acabamento superficial, densidade do sinterizado e contração volumétrica e linear. A literatura indica a utilização de vácuo ou atmosfera de hidrogênio para a sinterização de compósitos de metal duro para reduzir a porosidade das peças. A Figura 69 apresenta duas amostras de WC-6Co, sendo a da esquerda compactada e da direita sinterizada com atmosfera de hidrogênio. Observa-se visualmente o aumento da rugosidade superficial da peça compactada para a peça sinterizada.



Figura 69: Compactada (esq.) e sinterizada (dir.) WC-6Co

A literatura indica a possibilidade de utilização de atmosfera de argônio. Utilizou-se este gás devido ser inerte, sem risco de explosão e seu custo compatível com o do hidrogênio. A Figura 70 apresenta duas amostras de WC-6Co, sendo a da esquerda sinterizada e da direita compactada, observa-se visualmente que a rugosidade superficial pouco foi influenciada pela sinterização.



Figura 70: Sinterizada (esq.) e compactada (dir.) WC-6Co.

A Figura 71 mostra duas amostras de WC-6Co, sendo a da esquerda compactada e da direita sinterizada, observa-se a grande contração volumétrica e a baixa distorção da amostra em relação a sua geometria inicial.



Figura 71: Compactada (esq.) e a sinterizada (dir.) WC-6Co

A literatura não sugere a utilização de atmosfera de nitrogênio. Sendo o nitrogênio utilizado para purgar (limpar) fornos de sinterização, resolveu-se inserir o gás no processamento térmico do metal duro. Decidiu-se não continuar com a atmosfera de nitrogênio devido à baixa densidade apresentada pelo sinterizado.

A Figura 72 apresenta duas amostras de WC-6Co, sendo a peça compactada (esquerda) e a sinterizada (direita), observa-se a rugosidade acentuada e a contração linear na amostra sinterizada.



Figura 72: Compactada (esq.) e sinterizada (dir.) WC-6Co.

4.9.2 Curva rápida experimental

Após a determinação da curva típica dos fornos e estudos sobre curvas rápidas de sinterização baseado nos trabalhos de Upadhyaya et al (2001). A Figura 73 apresenta a curva rápida traçada para o ciclo de sinterização das composições de metal duro, com taxa de aquecimento de $15,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $9,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de resfriamento. Com altas taxas de aquecimento e a não deformação das peças demonstraram que a liga não possuía lubrificante adicionado na mistura.

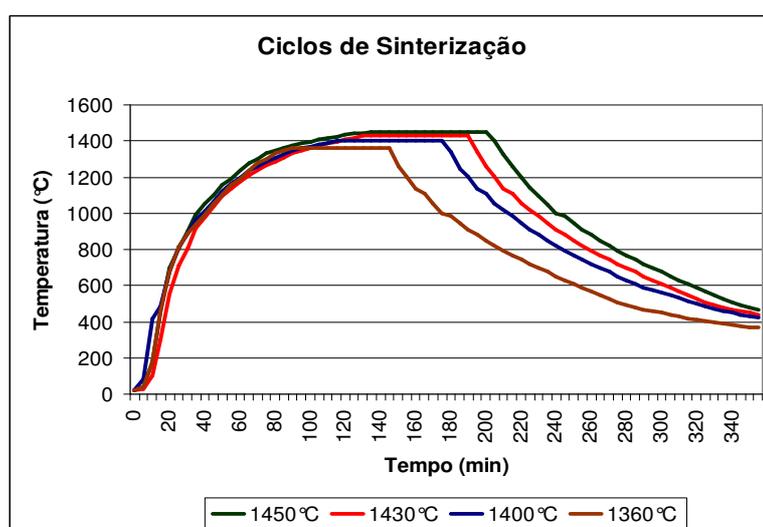


Figura 73: Ciclo de sinterização rápido.

4.9.3 Sinterização com pressão de gás positiva

Foram testados sinterização com fluxo de gás formando uma atmosfera controlada e sinterização com pressão de gás positiva. O comportamento das duas situações mostrou-se semelhantes, não havendo diferenciação na densificação das peças sinterizadas nem no dimensional.

4.10 Caracterizações das amostras sinterizadas

Após vários ciclos de sinterização determinaram-se diversas características do material sinterizado, que são importantíssimas para a aplicação do metal duro nos selos mecânicos. Obteve-se a densidade do sinterizado pelo método de Arquimedes e a contração linear e volumétrica. Analisaram-se as amostras das composições no MEV e realizou-se EDS e ensaio de compressão. Todas estas caracterizações dão confiabilidade no material e no processo para servir de parâmetro para a produção industrial.

4.10.1 Densidade do sinterizado

A medida da densidade do sinterizado é um aspecto muito importante a ser avaliado, pois se obtêm juntamente o valor de densificação. Após as sinterizações mediram-se as densidades das amostras utilizando-se o princípio de Arquimedes, conforme Norma MPIF-95. O Quadro 15 apresenta as densidades dos compósitos no formato cilíndrico.

Composição de metal duro	Atmosfera de sinterização	Densidade do sinterizado (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Densificação (%)
WC-6Co	Hidrogênio	14,75 ± 0,05	14,90	98,7 a 99,3
WC-6Co	Argônio	14,64 ± 0,06	14,90	97,8 a 98,6
WC-10Co	Hidrogênio	14,22 ± 0,15	14,60	96,4 a 98,4
WC-10Co	Argônio	14,19 ± 0,16	14,60	96,1 a 98,3
WC-6Co-6Ni	Hidrogênio	13,61 ± 0,23	14,30	93,6 a 96,8
WC-6Co-6Ni	Argônio	13,40 ± 0,21	14,30	92,3 a 95,2
WC-6Co-12Ni	Hidrogênio	13,14 ± 0,25	13,76	93,7 a 97,3
WC-6Co-12Ni	Argônio	13,05 ± 0,21	13,76	93,3 a 96,4
WC-20Co	Hidrogênio	13,22 ± 0,16	13,60	96,0 a 98,4
WC-20Co	Argônio	13,13 ± 0,14	13,60	95,5 a 97,6

Quadro 15: Densidade dos sinterizados das composições de metal duro

Analisando o Quadro 15 pode-se observar que as amostras sinterizadas com hidrogênio obtêm maior densificação atingindo densidades mais próximas da teórica do que as amostras sinterizadas com a atmosfera de argônio. Para melhor avaliação da densidade traçou-se um gráfico da densidade relativa das amostras com atmosfera de hidrogênio, como mostra a Figura 74.

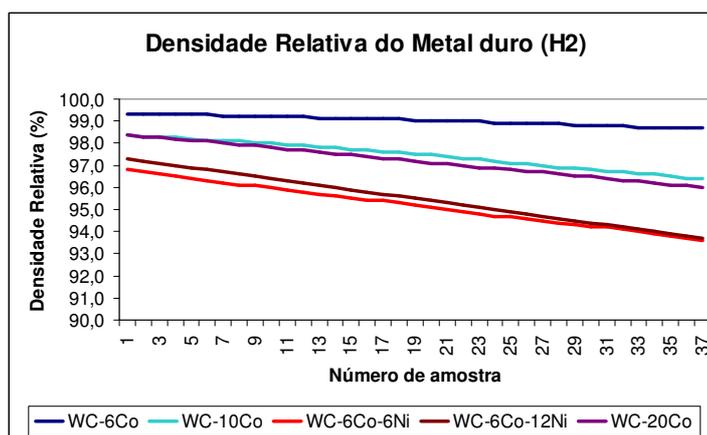


Figura 74: Densidade relativa das composições de metal duro

Analisando as curvas de densidade relativa da Figura 74, nota-se que as amostras com níquel possuem a menor percentual de densificação. Estes valores variam entre 93,6 a 97,3% da densidade teórica. Sendo o valor de 93,6 % de densificação muito abaixo do que o valor de 96% de densificação da composição com cobalto.

A Figura 75 apresenta a densidade relativa das composições de metal duro com atmosfera de Argônio.

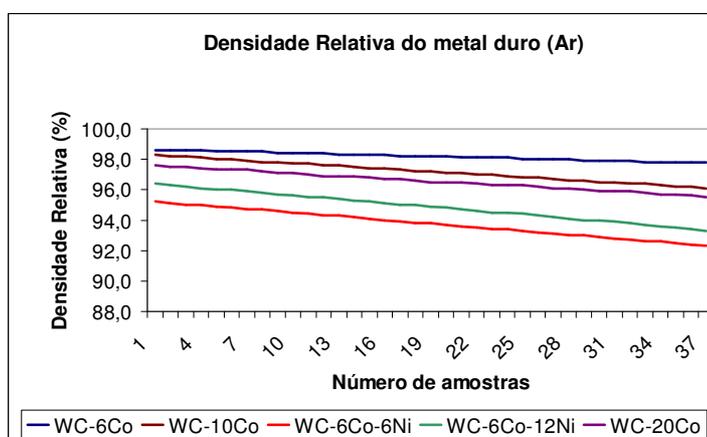


Figura 75: Densidade relativa das composições de metal duro

A Figura 75 mostra que a densidade relativa das composições com níquel, da mesma maneira que acontece nas sinterizações com atmosfera de hidrogênio apresentam menores percentuais de densificação. Os valores percentuais de densificação das amostras sinterizadas com atmosfera de argônio apresentam densidade relativa menor do que as sinterizadas com hidrogênio. Estes valores são resultantes da sinterização com hidrogênio devido este gás ser um agente redutor, eliminando o máximo de oxigênio das amostras.

4.10.2 Contração volumétrica e linear

O Quadro 16 apresenta a faixa das contrações volumétricas e lineares das composições de metal duro obtida por balanço de massa, após a sinterização.

Composição de metal duro	Atmosfera de sinterização	Contração Volumétrica (%)	Contração Linear (Altura) (%)	Contração Linear (diâmetro) (%)
WC-6Co	Hidrogênio	43,8 a 48,9	17,4 a 19,6	19,1 a 19,8
WC-6Co	Argônio	43,6 a 48,6	17,2 a 19,3	19,0 a 19,8
WC-10Co	Hidrogênio	43,8 a 49,5	17,3 a 19,5	19,1 a 19,8
WC-10Co	Argônio	43,8 a 47,8	17,1 a 19,3	19,0 a 19,8
WC-6Co-6Ni	Hidrogênio	43,5 a 48,9	17,2 a 19,4	19,1 a 19,8
WC-6Co-6Ni	Argônio	43,6 a 48,7	17,3 a 19,5	19,0 a 19,7
WC-6Co-12Ni	Hidrogênio	44,2 a 49,1	17,4 a 19,3	19,1 a 19,8
WC-6Co-12Ni	Argônio	44,1 a 48,7	17,3 a 19,5	18,9 a 19,8
WC-20Co	Hidrogênio	44,4 a 49,2	17,4 a 19,5	19,1 a 19,8
WC-20Co	Argônio	43,8 a 48,5	17,3 a 19,4	19,0 a 19,8

Quadro 16: Contrações volumétricas e lineares das composições de metal duro

As contrações lineares dos diâmetros têm maior precisão, pois pouco varia em função da pressão de compactação. Esta dimensão é extremamente importante, pois permitem os cálculos para desenvolvimento e projeto das ferramentas de compactação juntamente com os dados da densidade aparente. A maior variação da contração linear em altura é devido à variação da pressão de compactação juntamente com a temperatura e o tempo de sinterização. Sendo estas, as propriedades mais importantes e que mais influenciam na variação volumétrica e linear. A atmosfera de hidrogênio eleva o percentual de contração linear e volumétrica causando a maior densificação.

4.10.3 Porosidade

Realizou-se metalografia de várias amostras de WC-6Co sinterizada a 1450°C e atmosfera de hidrogênio, com aspectos como tamanho e formato dos poros muito parecidos. A Figura 76 apresenta uma metalografia para visualizar a porosidade e comparar com a norma ISO 4505 (em anexo).

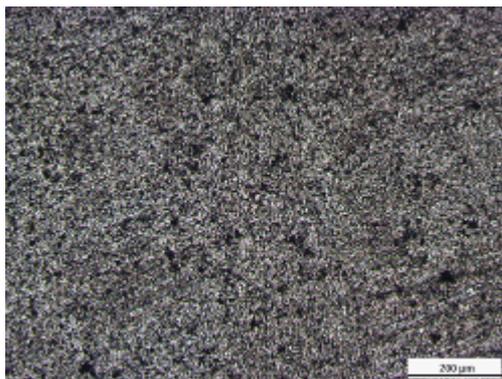


Figura 76: Metalografia do WC-6Co para identificar porosidade (100X)

Comparando a metalografia da Figura 76 com a norma ISO 4505 (em anexo) pode-se classificar a porosidade da composição de WC-6Co como B06.

4.10.4 Dureza e Microdureza

A obtenção das medidas de microdureza Vickers (HV), segundo a norma ASTM E 384 está apresentada no Quadro 17.

Composição de metal duro	Carga (gf)	Tempo de indentação (seg.)	Microdureza (HV)
WC-6Co	1000	15	1663 ± 20HV
WC-10Co	1000	15	1437 ± 20HV
WC-6Co-6Ni	1000	15	1280 ± 20HV
WC-6Co-12Ni	1000	15	1085 ± 20HV
WC-20Co	1000	15	1055 ± 20HV

Quadro 17: Microdureza das composições de metal duro

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. Os resultados mensurados de

microdureza indicam que o tamanho de grão é normal. Foram medidas as durezas em HRC de diversas amostras sinterizadas com atmosfera de hidrogênio e argônio, conforme mostra o Quadro 18.

Composição de metal duro	Carga (Kgf.)	Dureza (HRC)	Dureza (HRA)
WC-6Co	30	79,0 ± 0,1	91,6 ± 0,1
WC-10Co	30	75,0 ± 0,1	89,5 ± 0,1
WC-6Co-6Ni	30	72,0 ± 0,1	87,8 ± 0,1
WC-6Co-12Ni	30	69,0 ± 0,1	86,2 ± 0,1
WC-20Co	30	67,0 ± 0,1	85,0 ± 0,1

Quadro 18: Dureza composições de metal duro

As durezas medidas em HRC e convertidas em HRA correspondem dentro das faixas de durezas indicadas na literatura. Estes resultados juntamente com os dados de microdureza validam todos os processos desenvolvidos para a fabricação das várias composições de metal duro a partir de balanço de massa. Os valores de dureza encontrados nas amostras confirmam a distribuição do cobalto e níquel dentro das composições no compósito comercial de WC-6Co.

4.10.5 Microscopia eletrônica e análise via EDS

Após o processo de sinterização fez-se a micrografia no microscópio eletrônico com aumento de 3000X para analisar a microestrutura das composições de metal duro sinterizada. A Figura 77 apresenta a micrografia do compósito de WC-6Co sinterizada à 1450°C, onde é possível observar a distribuição homogênea do cobalto sobre a matriz de carbeto de tungstênio validando a sinterização. A micrografia mostra difusões entre os grãos de carbeto e o crescimento dos mesmos após a sinterização.

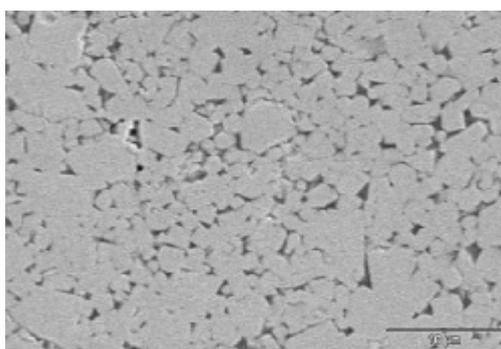


Figura 77: WC-6Co sinterizada em 1450°C (3000 X).

A Figura 78 exibe a micrografia de outra amostra com magnificação de 8.000x da composição de WC-6Co sintetizada em 1450°C em atmosfera de argônio.

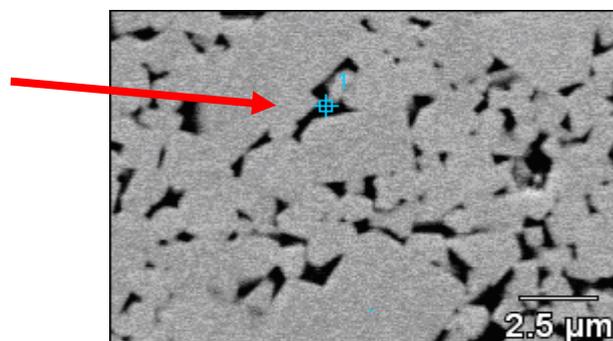


Figura 78: Amostra de WC-6Co sinterizada em 1450°C (8000 X).

É possível visualizar a difusão entre os grãos de carbetos de tungstênio. Sendo estes envolvidos com o cobalto apresentado na cor preta. Nota-se que os grãos pequenos de carbetos de tungstênio difundiram-se em grãos maiores, aparecendo grãos menores que 2,5µm e maiores que 5µm, formando uma rede de carbetos concisa no material. A Figura 79 apresenta o resultado da análise em EDS

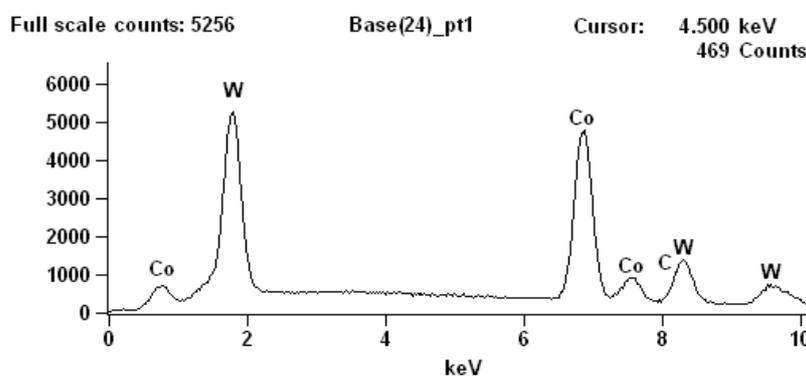


Figura 79: Amostra sinterizada de WC-6Co com análise do EDS.

O numero 1 azul indicado pela seta da Figura 78 indica o ponto que foi realizado a análise qualitativa do EDS, pode-se observar na Figura 79 a aparição de tungstênio, carbono e cobalto como elementos do sinterizado, não apresentando outro elemento como possível contaminante. A Figura 80 mostra a micrografia do compósito de WC-10Co sinterizada à 1420°C em atmosfera de argônio. É possível observar-se uma boa distribuição homogênea

dos grãos de carbeto de tungstênio, crescimento das partículas com pontos de difusão, e pequenos lagos de cobalto.

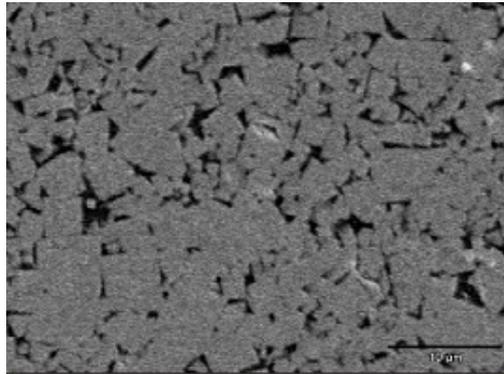


Figura 80: Amostra sinterizada de WC-10Co em 1420°C (3000 X).

A Figura 81 exibe uma amostra sinterizada de WC-10Co em 1420°C com atmosfera de argônio. Os dois números coloridos indicados pelas setas mostram os locais exatos para a realização de análise em EDS. Podem-se observar os pequenos lagos de cobalto nesta outra amostra de metal duro WC-10Co.

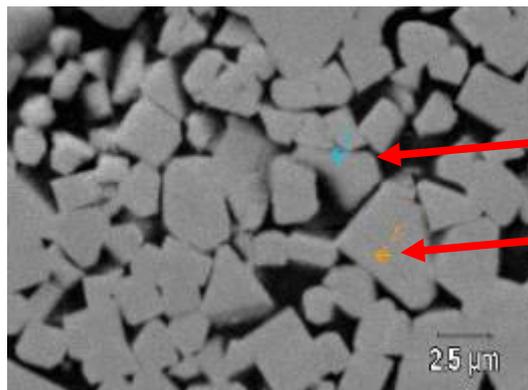


Figura 81: Amostra sinterizada de WC-10Co em 1420°C (8000 X).

A Figura 82 exibe a análise do EDS, não sendo detectada contaminação por algum elemento no metal duro.

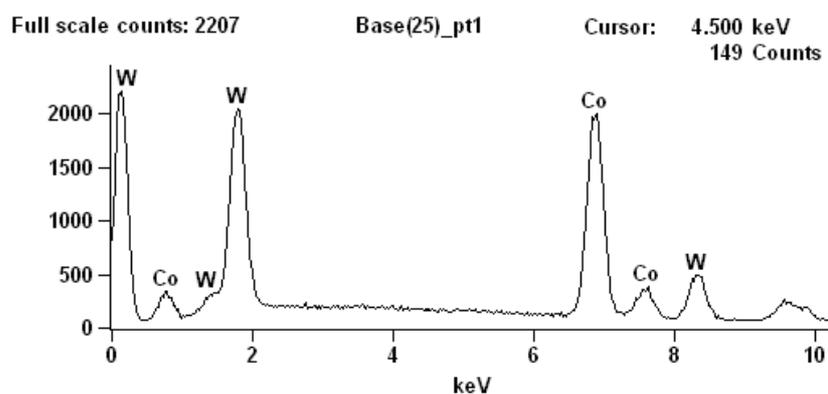


Figura 82: Amostra sinterizada de WC-10Co com análise do EDS.

A Figura 83 apresenta a micrografia do compósito de WC-6Co-6Ni sinterizada à 1400°C, onde é possível observar a distribuição homogênea do cobalto e do níquel sobre a matriz de carbetos de tungstênio validando a sinterização. A micrografia mostra difusões entre os grãos de carbeto, não exibindo diferença entre os dois aglomerantes tendo sua microestrutura diferenciada das composições WC-6Co, WC-10Co. A amostra da Figura 84 não apresenta lagos de cobalto ou de níquel mesmo possuindo 12% de aglomerante.

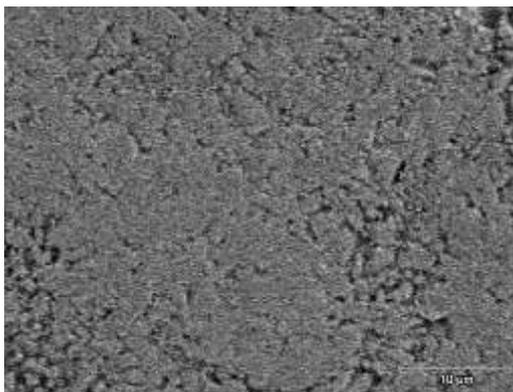


Figura 83: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni em 1400°C (3000 X).

A Figura 84 exibe a micrografia de outra amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni em 1400°C em atmosfera de argônio com magnificação de 5.000x, onde também não há evidências da formação de lagos de níquel ou cobalto. Verificou-se uma maior difusão e crescimento do grão de carbetos de tungstênio nesta amostra. O número 1 e 2 identifica os pontos da análise do EDS, que resultou nos gráficos da Figura 85 e 86.

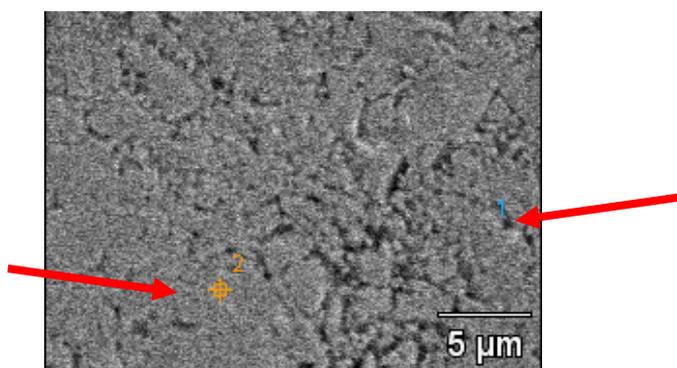


Figura 84: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni em 1400°C (5000 X).

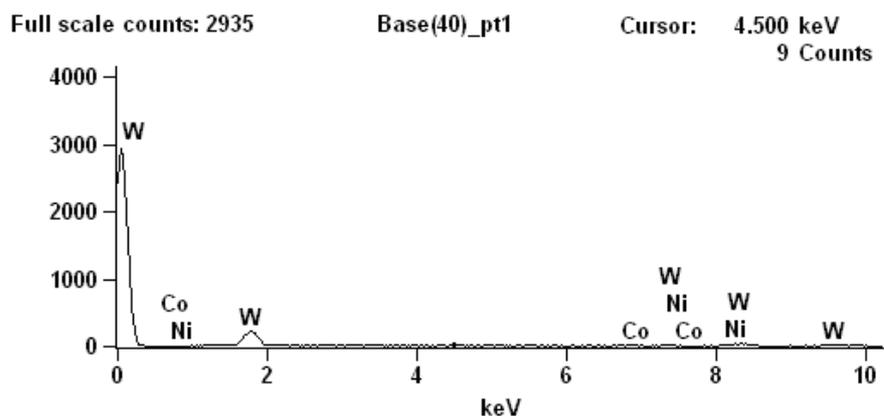


Figura 85: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni com análise do EDS.

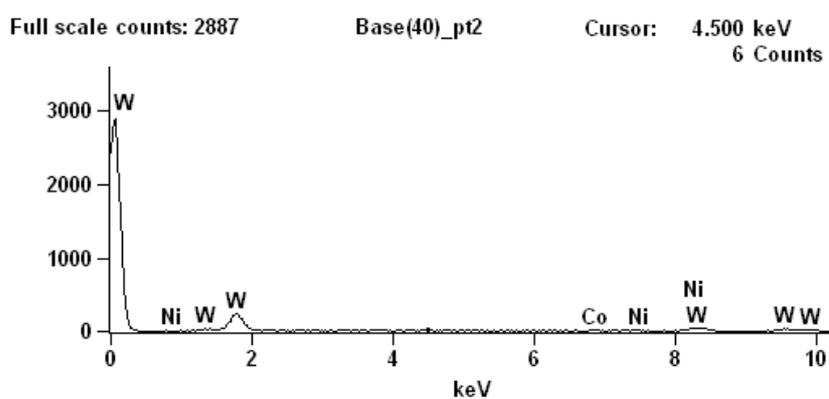


Figura 86: Amostra sinterizada de WC-6Co-6Ni com análise do EDS.

Os gráficos da Figura 85 e 86 são semelhantes, pois, mostram a alta concentração de carbeto de tungstênio com baixos percentuais de cobalto e níquel. A Figura 87 exibe a micrografia da amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni à 1360°C em atmosfera de argônio com magnificação de 5.000x.

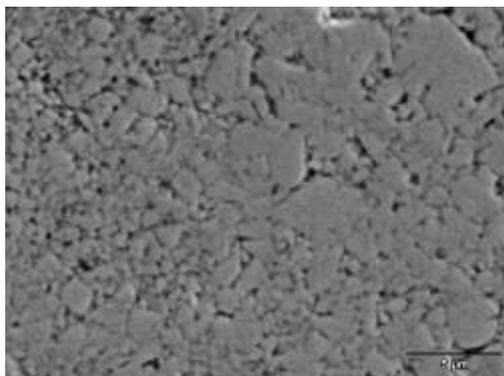


Figura 87: Amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni em 1360°C (5000 X).

Verificou-se que a amostra de WC-6Co-12Ni possui pequenos lagos de cobalto e níquel, sem haver distinção entre os dois aglomerantes. Há uma distribuição homogênea entre os carbeto de tungstênio e os ligantes metálicos. É possível observar que houve difusão dos grãos pequenos formando partículas maiores; nota-se na parte superior, à direita, um crescimento acentuado formando grãos maiores que $10\mu\text{m}$. A Figura 88 apresenta a micrografia de outra região da mesma amostra.

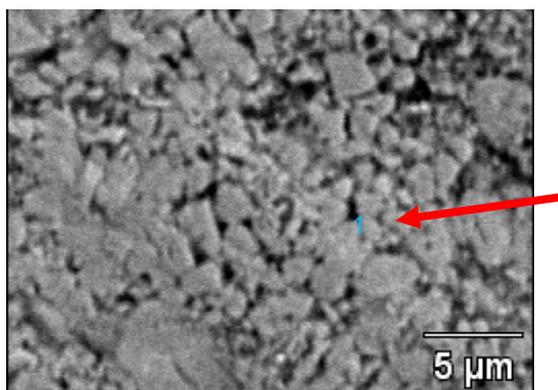


Figura 88: Amostra sinterizada de WC-6Co12Ni em 1360°C (5000 X).

Nota-se uma distribuição homogênea dos grãos de carbeto de tungstênio sobre toda a amostra. É possível observar pequenos lagos de aglomerantes metálicos onde não se identifica o níquel ou o cobalto. Há pouca difusão e crescimento de grão sobre a matriz do metal duro. A Figura 89 apresenta o gráfico desta amostra realizada pelo EDS.

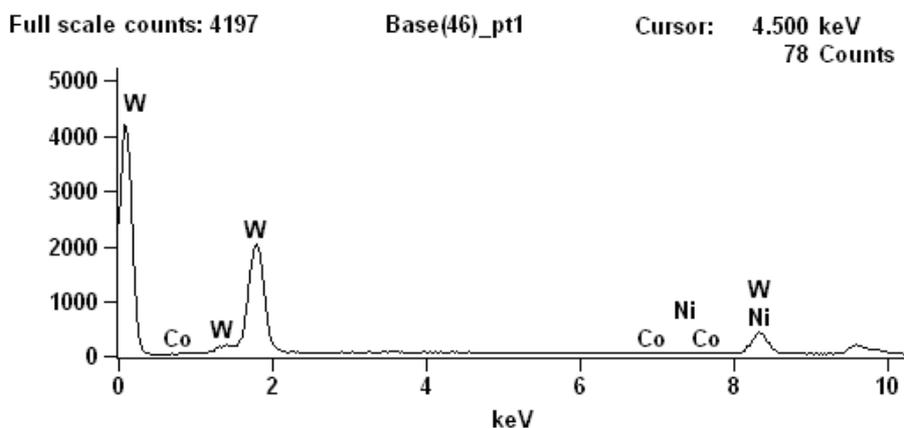


Figura 89: Amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.

O gráfico da Figura 89 mostra a alta concentração de carbeto de tungstênio com baixos percentuais de cobalto e níquel e não apresentam outros elementos contaminantes. A Figura 90 exibe uma amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C com atmosfera de argônio.

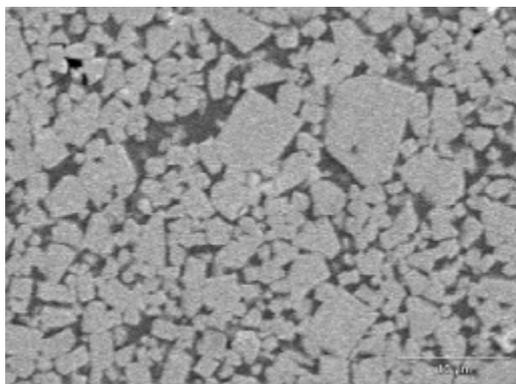


Figura 90: Amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C (3000 X).

Podem-se observar os lagos de cobalto nesta amostra de metal duro WC-20Co, juntamente com a variação dos tamanhos de carbeto, sendo a sua grande maioria com tamanho menor que 10 μ m, mas há indícios de crescimento de grão devido haver carbeto maiores que 10 μ m. Nota-se que o cobalto envolveu por completo os carbeto de tungstênio. A Figura 91 apresenta outra amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C. O número um em azul identifica o local exato para a realização de análise em EDS.

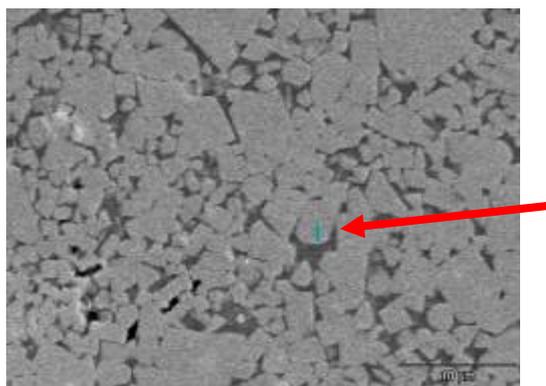


Figura 91: Amostra sinterizada de WC-20Co em 1360°C (3000 X).

Notam-se os lagos de cobalto também nesta amostra de metal duro WC-20Co onde é possível visualizar a difusão entre os grãos de carbeto de tungstênio, sendo estes envolvidos com o cobalto apresentado na cor cinza escuro, mas há regiões de porosidade como mostra

no canto esquerdo e abaixo na Figura 92. Observa-se que os grãos pequenos de carbeto de tungstênio difundiram-se em grãos maiores, aparecendo grãos menores e maiores que $10\mu\text{m}$, formando uma rede de carbeto no material metálico. A Figura 92 apresenta o resultado da análise em EDS

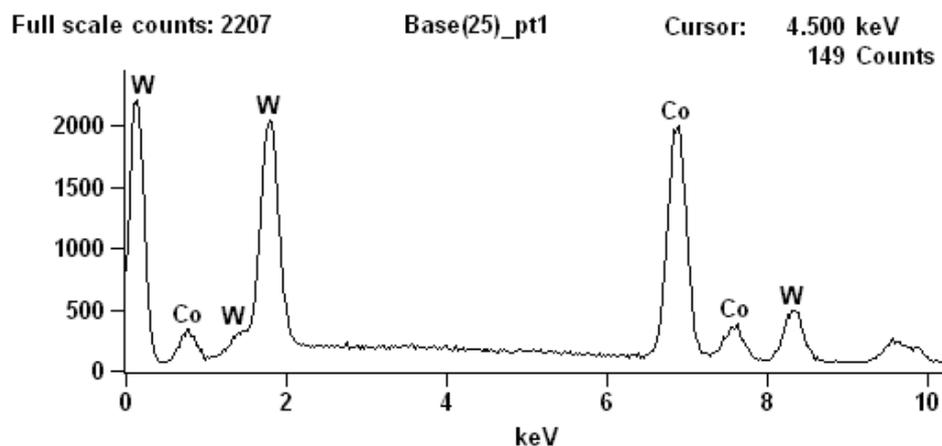


Figura 92: Amostra sinterizada de WC-20Co com análise do EDS.

Analisando-se de uma maneira geral as micrografias desde a figura 77 até a 91, nota-se a eficiência do balanço de massa com a adição de cobalto menor que $37\mu\text{m}$ e de níquel em um compósito comercial de 94WC-6Co. Através da análise da mistura com o microscópio eletrônico de varredura pode-se ver a homogeneidade das composições com uma boa dispersão do cobalto e/ou do níquel sobre o compósito comercial. Após a compactação das cinco composições balanceadas com a mesma pressão de 200Mpa e massas próximas, obteve-se a densidade à verde que diminui gradativa e proporcionalmente com o aumento do percentual de aglomerante metálico no metal duro. As análises de micrografia das composições de metal duro mostram a distribuição homogênea dos grãos de carbeto de tungstênio sobre o aglomerante, indicando a eficiência no balanço de massa em função da temperatura de sinterização, validando assim a curva térmica com sua taxa de aquecimento e de resfriamento e o processo como um todo.

A Figura 93 apresenta a micrografia de um anel de selo mecânico em metal duro na composição de WC-6Co-12Ni.

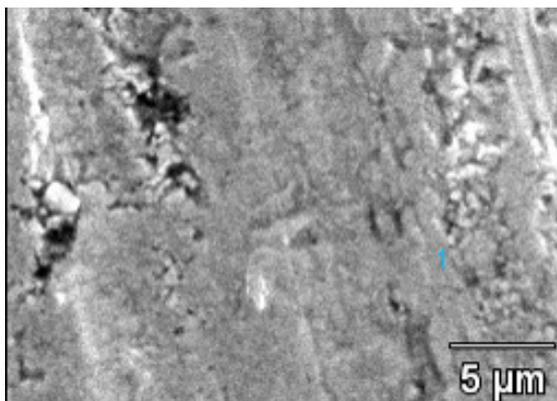


Figura 93: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni (5000 X).

Este anel de selo comercial foi retirado de uma fabrica de refrigerantes após o seu uso. Este foi polido para realização da micrografia, pode-se notar que os carbetos formaram uma rede concisa e semelhante à amostra sinterizada de WC-6Co-12Ni obtida no laboratório. Observa-se também que os carbetos têm tamanhos de grão menores que $5\mu\text{m}$ e existem regiões com porosidades. O número um em azul identifica o local exato para a realização de análise em EDS. A Figura 94 apresenta a avaliação do EDS.

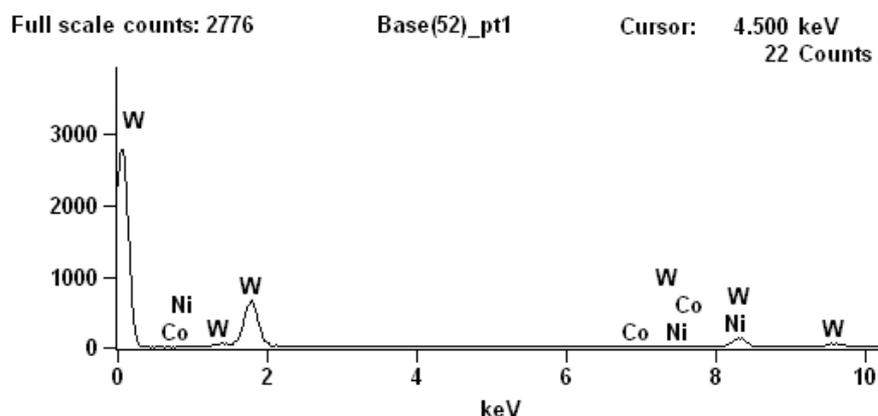


Figura 94: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.

O gráfico da Figura 94 exibe a alta concentração de carbeto de tungstênio com baixos percentuais de cobalto e níquel e não apresentam outros elementos contaminantes. A Figura 95 mostra o escaneamento linear indicado pela seta em outra região da amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni do anel de selo mecânico com magnificação de 5.000x.

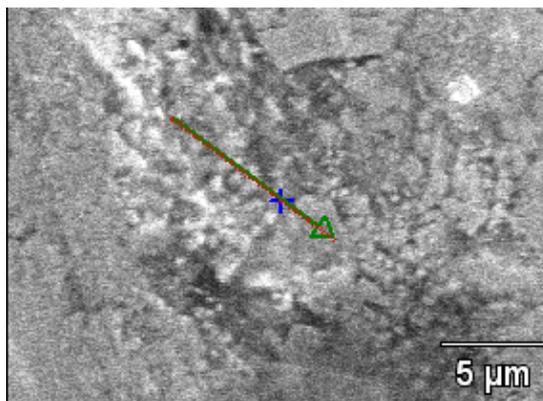


Figura 95: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni (5000 X).

Nota-se nesta região, que a amostra está bem sinterizada com uma rede concisa de carbetos de grãos muito finos e aparentemente nenhuma porosidade. Na parte superior da figura pode-se observar um grão de carbeto maior que $5\mu\text{m}$, onde ocorreu a difusão e o crescimento de grão. A Figura 96 apresenta o gráfico obtido pelo escaneamento linear no EDS.

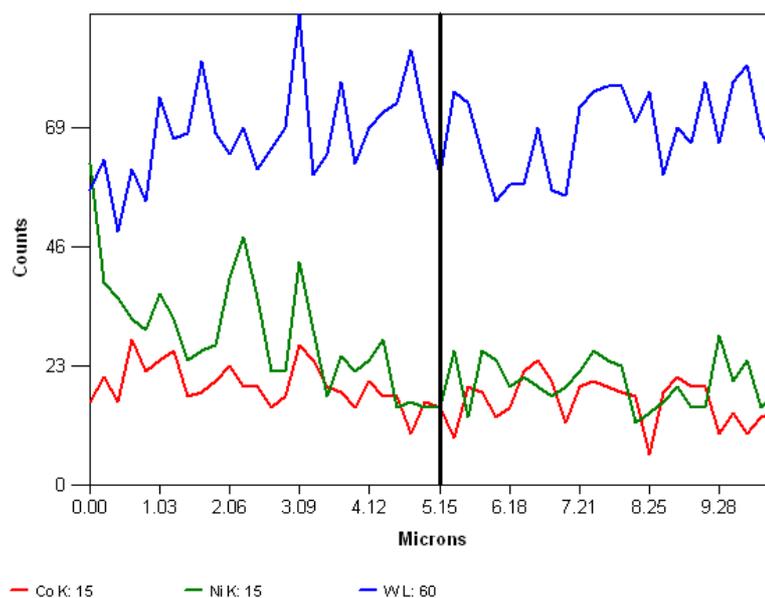


Figura 96: Amostra comercial sinterizada de WC-6Co-12Ni com análise do EDS.

O escaneamento linear mostra a distribuição dos elementos num comprimento de $10\mu\text{m}$ sobre a amostra em análise. É possível observar que algumas regiões possuem um alto teor de aglomerante metálico, mas o percentual de carbeto de tungstênio é muito superior em toda a amostra.

4.10.6 Ensaio de compressão

Determinou-se a tensão de ruptura através do ensaio de compressão dos corpos de prova das composições de metal duro. A Figura 97 apresenta a curva tensão x deformação do WC-6Co obtido na prensa manual.

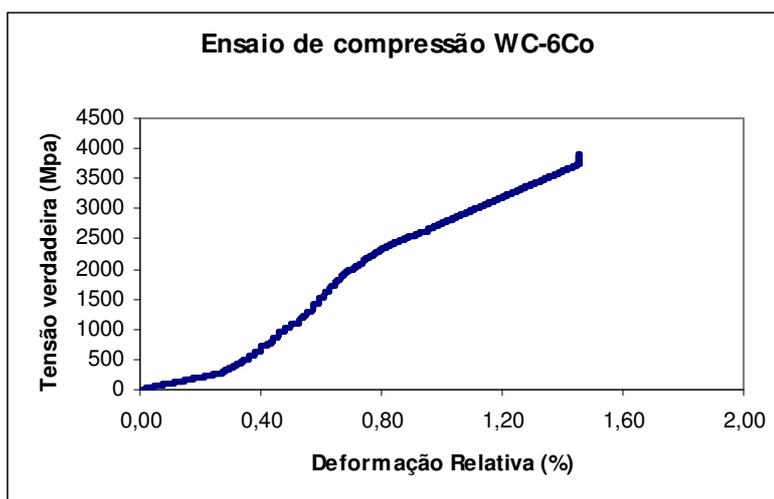


Figura 97: Curva tensão x deformação do WC-6Co

Observa-se na Figura 97 a alta tensão de ruptura ultrapassando 3.500 MPa e a deformação menor de 1,5% na altura dos corpos de prova. A Figura 98 apresenta a curva tensão x deformação da composição de WC-10Co

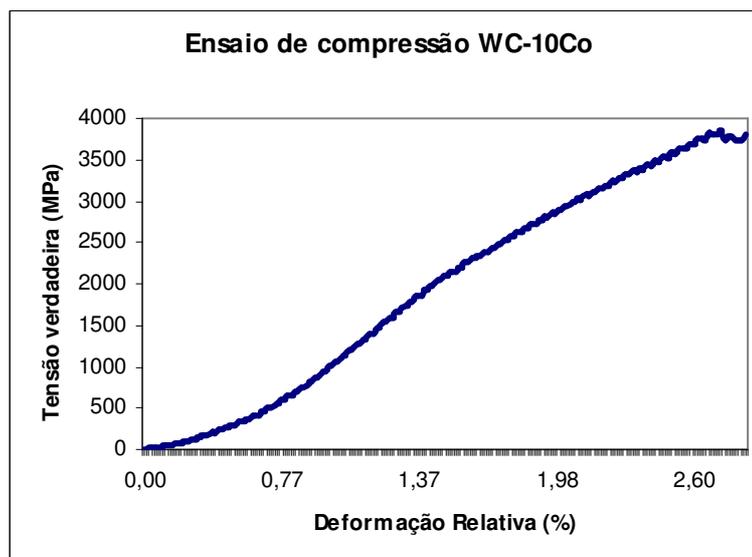


Figura 98: Curva tensão x deformação do WC-10Co

Observa-se na Figura 98 a alta tensão de ruptura ultrapassando 3.500 MPa e a deformação menor de 3% na altura dos corpos de prova. A Figura 99 apresenta a curva tensão x deformação da composição de WC-6Co-6Ni.

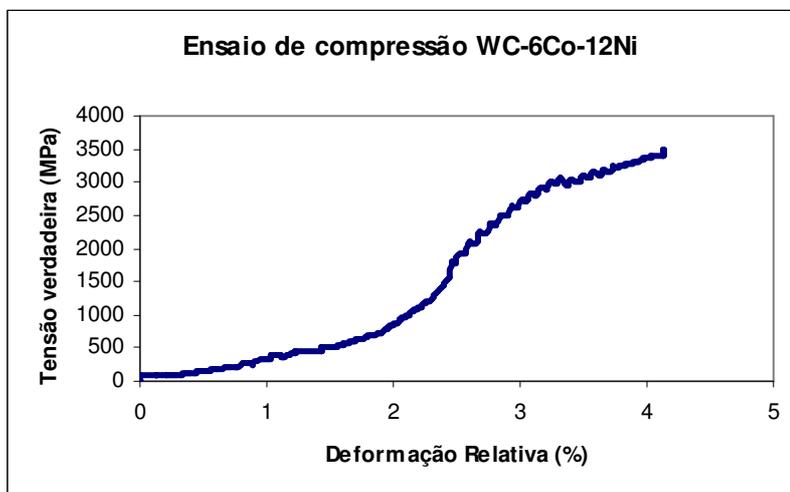


Figura 99: Curva tensão x deformação do WC-6Co-6Ni

Observa-se na Figura 99 a alta tensão de ruptura ultrapassando 3.000 MPa e a deformação menor de 2% na altura dos corpos de prova. A Figura 100 apresenta a curva tensão x deformação da composição de WC-6Co-12Ni.

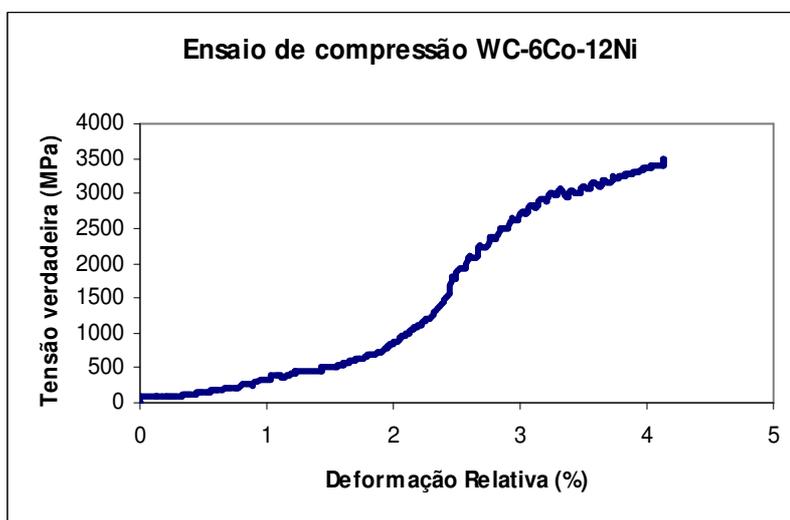


Figura 100: Curva tensão x deformação do WC-6Co-12Ni

Observa-se na Figura 100 a alta tensão de ruptura ultrapassando 3.000 MPa e a deformação menor de 5% na altura dos corpos de prova. A Figura 101 apresenta a curva tensão x deformação da composição de WC-20Co.

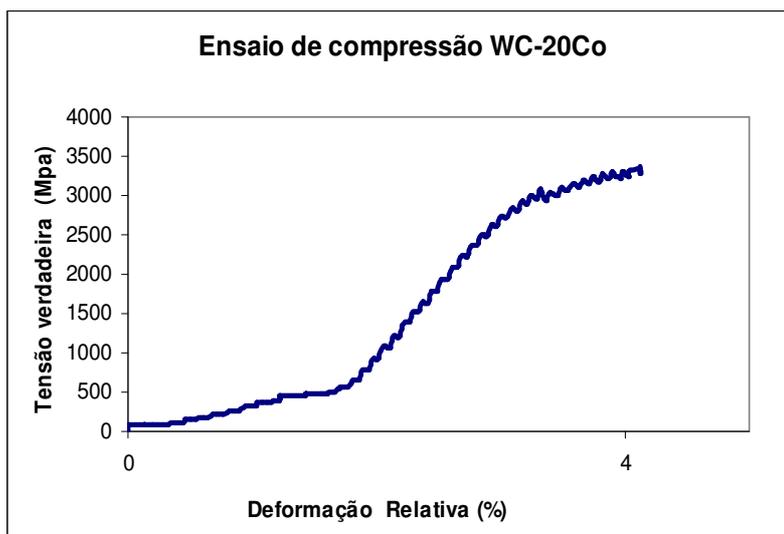


Figura 101: Curva tensão x deformação do WC-20Co

Observa-se na Figura 101 a alta tensão de ruptura ultrapassando 3.000 MPa e a deformação menor de 5% na altura dos corpos de prova. O Quadro 19 apresenta as alturas iniciais e finais dos corpos de provas juntamente com a deformação em percentual e a tensão de ruptura.

Composição	Altura inicial (ho)	Altura Final (hf)	Deformação (ϵ) (%)	Tensão de ruptura (MPa)
WC-6Co	7,4	7,3	1,46	3907,95
WC-10Co	7,3	7,2	1,70	3804,11
WC-6Co-6Ni	7,2	7,0	2,70	3640,18
WC-6Co-12Ni	7,2	6,9	4,05	3503,65
WC-20Co	7,4	7,1	4,16	3374,33

Quadro 19: Tensão de ruptura em função das composições de metal duro

Nota-se que a tensão de ruptura diminuiu em função do aumento do aglomerante metálico. O percentual de deformação seguiu proporcionalmente a mesma tendência da tensão. As tensões de ruptura obtida nos ensaio de compressão condizem com os valores indicados na literatura e validam o ensaio e a resistência mecânica das amostras sinterizadas.

4.11 Desenvolvimento do anel de selo mecânico em metal duro

Após a caracterização das composições de metal duro, trabalhou-se no projeto para desenvolver uma ferramenta de compactação para a fabricação do anel de selo mecânico em

metal duro para substituir o anel de cerâmica técnica. Foi dividido em quatro etapas o desenvolvimento do anel: a primeira foi o projeto do anel do selo mecânico, a segunda foi o projeto e fabricação da matriz de compactação, a terceira foi a compactação e sinterização do anel de metal duro e a última foi a retificação do anel do selo mecânico

4.11.1 Projeto do anel de selo mecânico

Realizou-se a digitalização do selo mecânico de $\frac{3}{4}$ da empresa Inpacom como pode ser visto nas Figuras 102 e 103.

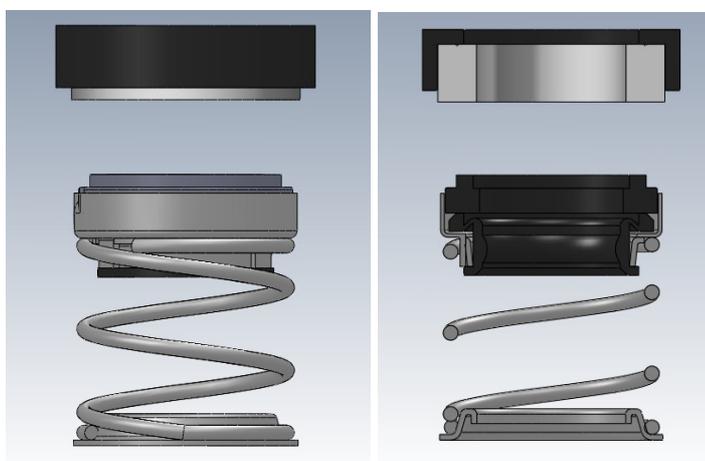


Figura 102: Vista frontal do selo mecânico inteiro (esq.) e em vista de corte (dir.).

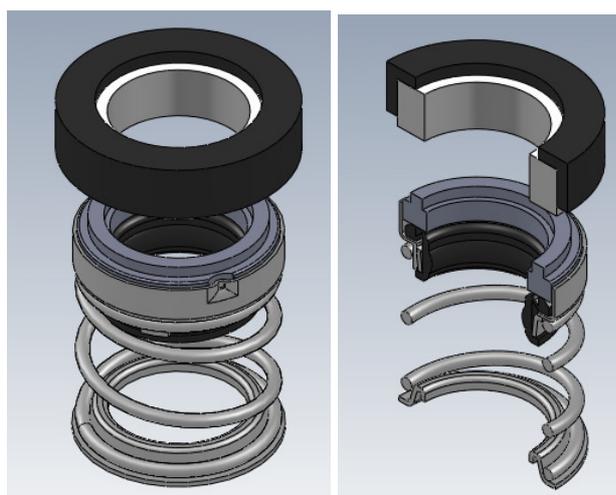


Figura 103: Vista isométrica do selo mecânico inteiro (esq.) e em vista de corte (dir.).

Pode se observar nas Figuras 102 e 103, o selo mecânico em vista frontal e isométrica. Os componentes deste selo estão indicados na tabela 5 e seus respectivos materiais.

Tabela 5: Componentes de selo mecânico

1- Face rotativa	Grafite injetado / carvão usinado.....
2- Fole / luva	Elastômeros (borracha) Nitrílica, VITON ®, EPDM.....
3- Estojo	Aço Inox 304/316, carbono, nylon.....
4- Acionador	Aço Inox 304/316, carbono, nylon.....
5- Mola	Aço Inox 304/316, carbono.....
6- Encosto de mola	Aço Inox 304/316, carbono, nylon.....
7- Sede estacionária	Cerâmica técnica, C. silício, FoFo, bronze
8- Anel copo/ A. reto	Elastômeros (borracha) Nitrílica, VITON ® , EPDM

Observa-se que o software de CAD 3D consegue copiar o selo mecânico de maneira fiel, facilitando o desenvolvimento do projeto. O item 7 chamado de sede estacionária ou também, denominado de anel do selo mecânico.

4.11.2 Projeto e fabricação da matriz de compactação

Após a análise das dimensões do anel do selo mecânico e os estudos do comportamento no processamento das composições de metal duro em relação à compactação, sinterização juntamente com as características dos sinterizados como contração linear e contração volumétrica, projetou-se a matriz de compactação para substituição do anel de selo. A Figura 104 apresenta o projeto em CAD 3D.

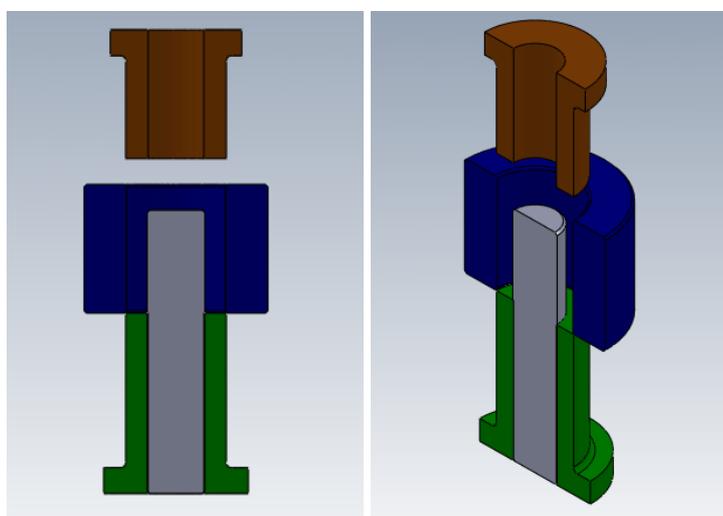


Figura 104: Vista frontal e isométrica do ferramental de compactação em vista de corte.

Nota-se que existe o punção inferior que está na cor verde, o punção superior em marrom, a matriz em azul e o pino macho na cor cinza. Foi projetado o anel utilizando-se a contração linear do diâmetro e adicionaram-se as tolerâncias provendo-se a contração. A Figura 105 apresenta a matriz de compactação.



Figura 105: Ferramental de compactação do anel.

Observa-se que há raios de canto na parte externa dos punções que servem para evitar a fratura do ferramental. Todas as peças são polidas na região onde há deslizamento entre elas, ou contato com o pó.

4.11.3 Compactação e sinterização do anel do selo

A compactação do anel do selo se comportou da mesma maneira do que a amostras toroidais e cilíndricas tendo retorno elástico de 0,1mm após a extração da matriz. Após a sinterização o anel do selo mecânico teve contrações lineares (retração) de 17,1% no diâmetro interno e 18,4% no diâmetro externo e 17,2% na altura. A Figura 106 mostra o anel alvo em cerâmica técnica e anel bruto de sinterização conforme estipulado pelo projeto do ferramental.

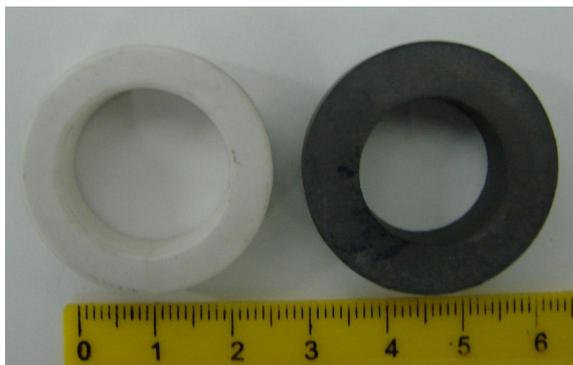


Figura 106: Anel de cerâmica técnica e anel bruto de sinterização.

4.11.4 Retificação do anel do selo mecânico

O anel bruto de sinterização foi submetido à operação de retificação com rebolo de diamante com parâmetros semelhantes ao processo de retificação de aço temperado. A Figura 107 apresenta o anel bruto de sinterização e o retificado nas dimensões do anel de cerâmica técnica.



Figura 107: Anel bruto de sinterização e anel retificado.

O anel bruto de sinterizado ficou com sobremetal de 1 mm no diâmetro interno e 0,4mm no diâmetro externo. Após a retificação da sede estacionária este foi montado no selo mecânico. A Figura 108 apresenta o selo mecânico montado com sede estacionária (ou anel) em cerâmica técnica à esquerda e metal duro à direita



Figura 108: Selo mecânico de cerâmica e de metal duro.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho pode-se concluir que o procedimento de obtenção das composições foi eficaz devido à homogeneidade destas observadas no MEV.

A densidade aparente dos compósitos de metal duro ficou entre 2,45 a 2,63 g/cm³, sendo estes valores confiáveis para desenvolver o projeto da ferramenta de compactação.

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

A densidade à verde das composições varia entre $7,03 \pm 0,12$ a $8,02 \pm 0,13$ indicando a eficácia do balanceamento de massa, pois, as amostras apresentaram valores dentro da faixa indicada na literatura.

A curva rápida de pré-sinterização demonstrou que a composição comercial de WC-6Co não possuía aglomerante e que o 1,5% de estereato de zinco foi suficiente para ajudar na compactação e evaporou plenamente na pré-sinterização sem deformar a amostra em sua saída na forma de gás.

A densidade do pré-sinterizado apresentou uma contração volumétrica de $2,12 \pm 0,15$ a $3,2 \pm 0,15$ % e contração linear de $1,1 \pm 0,1$ a $1,4 \pm 0,1$ % demonstrando a razão do aumento da resistência à verde.

A atmosfera de hidrogênio apresenta os melhores resultados de densificação, atingindo densidades dos sinterizados perto da teórica. Com a atmosfera de argônio obtêm-se amostras com melhor acabamento superficial. A atmosfera de nitrogênio causa baixa densificação e um acabamento pior do que a atmosfera de hidrogênio. Isto demonstra que a melhor atmosfera em relação à densidade é a de hidrogênio.

Com a composição do WC-6Co obteve-se a melhor densidade que a demais composições, sugerindo que o seu processo de fabricação influenciou neste resultado, tendo as outras composições, processo diferente de obtenção baseado no balanceamento de massa através de uma composição comercial.

A densidade obtida com o WC-10Co apresentou pouca variação e ficou entre $14,19 \pm 0,16$ e $14,22 \pm 0,15$ g/cm³ conferindo um resultado satisfatório de 98,4% de densidade relativa.

As outras composições estudadas apresentaram densidades baixas comparada com a densidade teórica de cada compósito, sugere-se que é devido ao seu processo de fabricação,

mas dependendo da aplicação e das exigências mecânicas destes compósitos, pode ser uma alternativa industrial viável.

A contração linear e volumétrica correspondeu aos valores da literatura apresentando-se de maneira constante e regular, sendo confiável para o projeto de ferramentais de compactação.

Os valores de dureza e microdureza das composições são semelhantes com os da literatura validando novamente o processo de balanceamento de massa para obtenção das composições e processo de fabricação.

A microscopia eletrônica mostrou que as estruturas e micrografias dos compósitos estão de acordo com a literatura, tendo o WC-6Co apresentado uma rede concisa de carbeto envoltos por cobalto, já os outros apresentaram uma rede mais espaçada com pequenos lagos de aglomerante metálico, mas com alta resistência mecânica.

A análise de EDS demonstrou que durante o processo de fabricação dos compósitos não houve contaminação de impurezas ou outros elementos evidenciando a importância dos cuidados no processamento.

O ensaio de compressão apresentou deformações de 1,5% a 4,16% na altura e tensões de ruptura de 3374,33 até 3905,47 em MPa em funções das composições estudadas. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura.

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 a fabricação sido executados com sucesso.

A conclusão final deste trabalho é que o balanceamento de massas a partir de uma composição pronta comercial é válido dependendo da aplicação; a rota do processo de fabricação está correta devido às propriedades mecânicas avaliadas terem-se apresentado de acordo com a literatura e o projeto do ferramental do anel do selo mecânico foi executado corretamente devido ao seu resultado positivo e validade dimensional.

O compósito que obteve o melhor comportamento em todo processo foi o WC-6Co, mas o compósito mais indicado para o selo mecânico é o WC-6Co-6Ni.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Estudos das propriedades do metal duro com a adição de cerâmica
- 2- Avaliação do compósito WC-Co-Cr na aplicação de selo mecânico.
- 3- Estudos das propriedades de selo mecânico com carbetto de silício.
- 4- Estudo para avaliação de melhor ligante metálico no compósito de SiC + aglomerante.
- 5- Estudo comparativo do compósito WC-Co-Cr e WC-Co-Ni em ambiente corrosivo.
- 6- Estudo de caso da aplicação de selo mecânico em metal duro aplicado a linha petrolífera.
- 7- Estudo das propriedades de metal duro com adição de B₄C.
- 8- Estudo das propriedades do metal duro com alto teor de ligantes aplicado na área de conformação.
- 9- Desenvolvimento de anéis de selos mecânico com geometria complexa em metal duro através da moldagem de pós por injeção.
- 10- Efeito da relação intermetálica entre os aglomerantes metálicos (níquel e cobalto) no metal duro.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. EGAN, D. AND MELODY, S.; **EDS as method of manufacturing diamond tools**, Metal Powder Report, Oxford, UK; v. 65, n° 6, p. 10-13 jun. 2009
2. COSTA FILHO, A. C. B., SILVA, A. G. P., GOMES, U. U.; **Analysis of the Structure of a Hard Metal: A Simple Method of Relating Properties to Stereological Structures** São Paulo, Brasil; Materials Research, v. 8, n°. 2, p. 131-134 2005
3. CHIAVERINI, V.; **Metalurgia do pó**. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2001 4ª Ed. P. 183
4. MAGNUM MINERAÇÃO, COMÉRCIO, IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO LTDA. São Paulo, Brasil. **Principais exportadores**. Disponível em: <http://www.magnummineracao.com.br/principais_exportadores.htm> Acesso em: 01/12/2009
5. BRASSINTER. São Paulo, Brasil. **Quem somos**. Disponível em: <http://www.brassinter.com.br/quem_somos.htm>. Acesso em 03/11/2009
6. DUNKLEY, J. MIM - **a global perspective**. **Powder Metallurgy**, v.43, n.4, 2000, p.296-298
7. PM INDUSTRY NEWS. **P/M auto usage gains**. International Journal of Powder Metallurgy. Princeton, N.J. APMI International, v.39, n°6, p.15, set.2003.
8. GALIOTTO, A. **Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivo**. Dissertação para obtenção do título de mestre. Área de concentração: ciência e engenharia de materiais. Pós graduação em engenharia mecânica. Florianópolis SC, Brasil. 2005
9. THÜMMLER, F. and OBERACKER, R.; **An introduction to powder metallurgy**. Cambridge, Great Britain: The institute of Materials, 1993. pg 1 a 5
10. SANDEROW, H.; **Management & Engineering Technologies. Powder Metallurgy Methods and Design**. ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 9ª Edition. 1998. p.23-24
11. YVES TRUDEL **Introduction to Metal Powder. Production and Characterization** ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 9ª Edition. 1998. p. 83-88
12. SURYANARAYANA, C. ; IVANOV, E. ; BOLDYREV, V.V. **The science and technology of mechanical alloying** Materials Science and Engineering, Elsevier Science B.V. 2001
13. SALGADO, L. **Processamento da liga Ferro-Níquel-Cobre-Molibdênio por moagem de alta energia**. Tese para obtenção do título de doutor. Área de concentração: ciência na

área de Tecnologia Nuclear- Aplicações Pós-graduação no Instituto de pesquisa energética associado a USP. São Paulo SP, Brasil. 2002

14. ARNDT, M. C. **Obtenção de material magnético macio de Fe-Si pelo processo de injeção de pós metálicos.** Dissertação para obtenção do título de mestre. Área de concentração: ciência e engenharia de materiais. Pós-graduação em engenharia metalúrgica. Porto Alegre RS, Brasil. 2002

15. GOMES DE BRITO, F. I.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO J. M. **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó** Holos, Ano 23, Vol. 3

16. QUALISINTER. Disponível em: <http://www.qualisinter.com.br/Processo.htm> Acesso em: 7/12/2009

17. VEPREK, S.; MARITZA G.J. VEPREK-HEIJMAN, KARVANKOVA, P.; PROCHAZKA, J. **Different approaches to superhard coatings and nanocomposites** Thin Solid Films 476 p1–29 2005

18. Diferença de dureza em diversos materiais Disponível em: http://www.kyocera-componentes.com.br/ceratip/classes/classes_insertos.htm Acesso em: 29-12-2009

19. GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações.** Natal: Editora Universitária – UFRN. 1995.

20. GOMES, C.M.F.; SILVA, A.G.P.; GOMES, U.U.; HOLANDA, J.N.F. **Carbeto cementado dopado com óxido de lantânio sinterizado a vácuo** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, n. 3, 2007. p.127-130.

21. CALISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** LTC Editora, 2002 Quinta Edição p 361.

22. XU, C., AI, X., HUANG, C., “**Research and Development of Rare-Earth Cemented Carbides**”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 19, pp. 159–168, May 2001.

23. CEMENTED CARBIDES. **Powder Metallurgy Cermets and Cemented Carbides** ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998. 9ª Edition. p. 2334-2336

24. CEMENTED CARBIDES. **Powder Metallurgy Cermets and Cemented Carbides** ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998. 9ª Edition. p. 2336

25. SILVA, A.G.P. **The Role of Bender Phase in The WC-Co Sintering.** Materials Research, vol.4, N°2., 59 – 62, 2001.

26. RODRIGUES, M. F.; BOBROVNITCHII, G. S.; QUINTANILHA, R.; CÂNDIDO, R.; SILVA, G.; FILGUEIRA, M. **Sinterização da Liga WC/10Co Por Altas Pressões.** Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 174 – 180, 2006

27. THÜMMLER, F. and OBERACKER, R.; **An introduction to powder metallurgy**. Cambridge, Great Britain: The institute of Materials, 1993. pg 280 a 285
28. MARCONDES, F.C. **A História do Metal Duro**. Sandvik Coromant. Unida Artes Gráficas Ltda. 1ª Ed. São Paulo 1990.
29. BROOKES, J.; **Tungsten shone light on the way to a very prosperous future**. Powder Metallurgy World Congress 2008, publicado Metal Powder Report. Elsevier. jun 2008 p. 10-20
30. RODRIGUES, M.F., **Sinterização Termobárica de Metal Duro WC 10% Co**. Dissertação de Mestrado Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacases, 2006.
31. DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. São Paulo: MM Editora, 1999. 244 p.
32. BROOKES K.J.A. **Hard metals and other hard materials**. International Carbide Data. 3rd ed.; Hertfordshire UK 1998. p 25-80
33. SCHÄFER, F.; KOLASKA, H. UND GREWE, H.; **Hartmetallwerkzeuge im bergbau**. Pulvermetallurgie der Hartmetalle. Deutschland: FPM – Fachverband Pulvermetallurgie, 1992. Kapitel 15
34. GOMES, U. U.; BURITI, A.C.; SILVA, A. G. P.; **Computer Modelling of WC Crystallite Cross Section Distribution in WC-Co Hardmetal** Grade PM World Congress Special Interest Seminar - Hard Materials. 1998
35. HESPANHOL, H. C.; **Eletroerosão por fio em metal duro para ferramentas de estampagem de lâminas de motores elétricos** Dissertação de mestrado mecânica, Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, janeiro de 2009.
36. PINTO, G. B.. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**. Dissertação de mestrado mecânica, Universidade federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN Brasil. 2008
37. SILVA, A.G.P. **The Role of Bender Phase inThe WC-Co Sintering**. Materials Research, vol.4, N°2., 59 – 62, 2001.
38. Diagrama de fase Disponível em: http://www.infomet.com.br/diagramas-fases-ver.php?e=mostrar&jd_diagrama=120&btn_filtrar=ok Acesso em: 25/12/2009
39. KURLOV, A. S.; GUSEV, A. I. **Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram**. Inorganic Materials, 2006, Vol. 42, No. 2, pp. 121–127. Pleiades Publishing, Inc., 2006.
40. CAMPOS, R. A. **Estudos da deposição de filmes de diamante CVD sobre carbetto de tungstênio, com interface controlada de boreto**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. INPE São José dos Campos 2009

41. COSTA, A. C. B.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U.; Analysis of the Structure of a Hard Metal: A Simple Method of Relating Properties to Stereological Structures - Materials Research, Vol. 8, No. 2, 131-134, 2005.
42. COSTA, J. L.; **Tungstênio**. Balanço Mineral Brasileiro, Brasília, 2001
43. Disponível em: <http://wagneraccioly.blogspot.com/2009/01/scheelita-ou-scheelite-um-mineral-de.html> Acesso em: 21/12/2009
44. Disponível em: http://usuarios.lycos.es/arrminerales/Wolframita_Panasqueira.JPG Acesso em: 21/12/2009
45. MEDEIROS, F. F. P.; CIARAVINO, C.; SILVA, A. G. P.; SOUZA, C. P., GOMES, U. U. ; ROUBIN, M. **Síntese do carbeto de tungstênio (wc) a partir do paratungstato de amônia (APT) e do óxido de tungstênio azul (TBO) através de reações gás-sólido**. COBEQ XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Disponível em: http://dpi.eq.ufri.br/Anais_A/COBEQ_2000/pdf/124.pdf Acessado em: 23/12/2009
46. LAMBERT, J. B. and RAUSCH, J. J.; **Refractory Metals and Alloys** ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, 9ª Edition. 1998. p. 1720-1761
47. **The Properties of Natural and Synthetic Diamond**, ed. J.E. Field, Academic Press, London, 1992.
48. Disponível em: <http://www.costellos.com.au/diamonds/mining.html> Acesso em 21/10/2009
49. BURCHELL, T. D.; **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Elsevier Science Ltd. The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, UK 1999 p.01-12
50. GÄCHTER, R., MÜLLER, H., **Plastics Additives Handbook**, Hanser Publishers, 2nd Ed., NY, 1987 p. 482.
51. MOORE, A.W., **In Chemistry and Physics of carbon**, Vol. 17, ed., P.L. Walker Jr. and P.A. Thrower, M. Dekker, New York, 1981, pp 233-286 .
52. MACHADO, F.A.L.; FILGUEIRA, M.; ESQUEF, I.; VARGAS, H.; FARIA JR, R.T.; **Caracterização térmica, estrutural e mecânica da liga de Metal duro wc-10 % co**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
53. CROOK, P.; **Corrosion of Cobalt-Base Alloys** ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, 9ª Edition. 1998. p. 1404-1406
54. CROOK, P.; **Cobalt and Cobalt Alloys** ASM Metals HandBook Volume 13 - Corrosion. 9ª Edition. 1998. p. 1664-1666

55. Disponível em: <http://www.webelements.com/cobalt/> Acesso em 24/11/2009
56. PAGANINI, P. P. **Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes.** Dissertação em ciências na Área de tecnologia Nuclear – Materiais IPEM. São Paulo 2007
57. STEMMER, C.E. **Ferramentas de corte I.** 3ª .ed. – Florianópolis: Editora da UFSC, 1993.
58. FERRARESI, D. **Fundamentos da usinagem dos metais.** Editora Edgar Blücher Ltda; São Paulo Brasil 1970 p. 330-350
59. SIMÕES, D.G.; DE LAZZARI, C.P.; CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. **Síntese de carbeto de nióbio por moagem de alta energia** Disponível em: <http://www.usp.br/siicusp/Resumos/14Siicusp/4348.pdf> Acesso em: 28/12/2009
60. LIN, C.; KNY, E.; YUAN, G.; DJURICIC, B.. **Microstructure and properties of ultrafine WC-0.6VC-10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering.** *Journal of alloys and compounds.* Elsevier Science Ltd. Oxford, UK 2004
61. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/historia-da-ferramenta-pdf-a13901.html> Acesso em 30-12-2009
62. CHIAVERINI, V.; **Metalurgia do pó.** São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2001 4ª Ed. P. 184 -187
63. SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling.** *Process in Materials Science.* Vol. 46, 2001 p.1-184
64. PINTO, G. B. **Análise do efeito do tempo na moagem de alta energia no tamanho de cristalino e microdeformação da rede cristalina do WC-Co.** Dissertação para obtenção do título de mestre. Área de concentração: ciência e engenharia de materiais. Pós-graduação em engenharia mecânica. Orientador; Professor: Dr. Rubens Maribondo do Nascimento. Natal RN, Brasil. 2008
65. RIBAS, H.I – **Resistência ao desgaste abrasivo de metais duro sem cobalto,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1991, p. 01-90
66. KOLASKA, H.; SCHULZ, P **Indirekte formgebung und Sonderformgebungsverfahren Pulvermetallurgie der Hartmetalle.** Deutschland: FPM – Fachverband Pulvermetallurgie, 1992. Kapitel 5
67. A. UPADHYAYA, D. SARATHLY – **Advances in sintering of hard metals,** *Materials&Desing,* 2001, p. 499-506
68. THÜMMLER, F. and OBERACKER, R.; **An introduction to powder metallurgy.** Cambridge, Great Britain: The institute of Materials, 1993. p. 220 a 228

69. PEREIRA DA SILVA, A. G. e ALVES JÚNIOR, C. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização** Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S036669131998000600004&script=sci_arttext Acesso em 28/12/2009
70. KOLASKA, H.; GREWE, H.; KUNZ, H. G.; **Sintern- grundlagen und technik. Pulvermetallurgie der Hartmetalle.** Deutschland: FPM – Fachverband Pulvermetallurgie, 1992. Kapitel 6
71. MANUEL1, J. B.; COSTA, F. A. ; MACEDO, H. R.; GOMES U. U. AND SILVA, A. G. P.. **Efeito da atmosfera de sinterização para a composição de metal duro wc-10wt.%co, preparado por moagem de alta energia.** 17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.11-2008. Foz do Iguaçu, Brasil.
72. SEVER, S.; LIVIU, R. **WC-Co functional gradient materials** 8th International Conference “Constantin Brâncusi” University – Engineering Faculty. University’s Day. Târgu Jiu, May 24-26, 2002 - Romênia.
73. POLLOCK, C. B; STADELMAIER, H. H. The Eta Carbides in the Fe–W–C and Co–W–C Systems, **Metall. Trans.** v. 1, p. 767, 1970.
74. WEILAND, F. **Cerametal S.à.r.l., eine Spitzenadresse nicht nur in Europa Hartmetall und Hartmetallwerkzeuge auf und mit Welt-Niveau.** Revue Technique Luxembourgeoise. l'Association Luxembourgeoise des Ingénieurs, Architectes et Industriels. Disponível em: <http://www.aliai.lu/rt/rt19962/rt19962a.htm> Acesso em 30/12/2009
75. HANYALOGLU, C.; AKSAKAL B. AND BOLTON, J.D.; **Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt bonded hardmetals,** *Mater. Charact.* **47** 2001, p. 315–322.
76. CEMENTED CARBIDES. **Powder Metallurgy Cermets and Cemented Carbides** ASM Metals HandBook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998. 9ª Edition. p. 2337
77. COOPER, R.; McHATTIE, D. **Designing with tungsten carbide for erosive/corrosive applications Using Powder Metallurgy in Desing,** wear, corrosion and fatigue resistance. IMechE Seminar Publication. Professional Engineering Publish Limited. The Institution of Mechanical Engineers, Bury St. Edmunds and London, UK. 1999 p. 19-34
78. WEIMER, A. W.; **Advanced ceramics – origin, current status, trends . Carbide, Nitride and Boride** Materials Synthesis and Processing Edited Chapman & Hall 1997 p.11
79. WEIMER, A. W.; **Tugsten Carbide.** Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing Edited Chapman & Hall 1997 p.46
80. COSTA, A. C. B. **Simulação de medidas de granulometria de WC em ligas de metal duro.** Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2003). P. 5-11

81. KOLASKA, H.; GREWE, H.; **Metallkundliche Analysen und Leistungsverhalten. Pulvermetallurgie der Hartmetalle.** Deutschland: FPM – Fachverband Pulvermetallurgie, 1992. Kapitel 11
82. WENTZEL, E.J.; ALLEN, C. **Erosion-corrosion with resistance of tungsten carbide hard metals different binder compositions** Wear Elsevier Science S.A.181-183 (1995) p. 63-69
83. SANDVIK. **Hard materials.** Disponível em: <http://www.hardmaterials.sandvik.com>
Acesso em: 07 dezembro 2009.
84. DINIZ, A. E; MARCONDES, C. F.; COPPINI, N. L. Tecnologia da usinagem dos materiais. Artliber editora. 5ª edição São Paulo Brasil 2006 p.84-87
85. CHIAVERINI, V.; **Metalurgia do pó.** São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2001 4ª Ed. P. 191 -196
86. FERRARESI, D. Fundamentos da Usinagem dos Metais. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.
87. THÜMMLER, F. and OBERACKER, R.; **An introduction to powder metallurgy.** Cambridge, Great Britain: The institute of Materials, 1993. p. 282
88. Disponível em: http://www.hartmetall.de/PDF_GB/RZ_Image_P.pdf Acesso em 06-01-2010
89. Diversas peças fabricadas em metal duro. Disponível em: <http://www.durit.com.br/compos.php?m=site.pagina&pag=29&idioma=br#> Acesso em: 08-01-2010
90. Disponível em: <http://www.uniwidia.com.br/page008.html> Acesso em: 08-01-2010
91. Disponível em: http://www.du-o-lap.com.br/o_selo_mecanico.htm Acesso em: 09-01-2010
92. BRUNETIÈRE, N.; MODOLO, B. **Heat transfer in a mechanical face Seal.** International Journal of Thermal Sciences 48 (2009) p. 781–794
93. ZHANG, J. F.; YUAN, S. Q.; FU, Y.H.; FANG, Y. **A numerical simulation of 3-dinner flow in up-stream pumping mechanical seal.** Journal of Hydrodynamics. p. 572-577
94. Selos mecânicos diversos da empresa revendedora Zincometal. Disponível em: <http://www.zincometal.com.br/fotos/selos6.jpg> Acesso em: 09-01-2010
95. Engqvist, H.; Botton G.A.; Ederyd, S.; Phaneuf, M.; Fondelius, J. Axén, N.; **Wear phenomena on WC-based face seal rings.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 18 (2000) 39-46

96. LLANES, L.; TORRES, Y.; AND ANGLADA, M.; **On the fatigue crack growth behavior of WC–Co cemented carbides: kinetics description, microstructural effects and fatigue sensitivity** Acta Materialia 50 2002. p. 2381–2393

97. Disponível em: <http://www.sedec.rn.gov.br/simposio/central.html> Acesso em 23/12/2009

98. Disponível em: <http://www.explainthatstuff.com/tungsten.html> Acesso em 23/12/2009

99. Disponível em: http://crusaderresources.com/minerals_tungsten_brasil.php Acesso em 20/12/2009

100. Disponível em: <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-cobalt-producers.html> Acesso em: 24 de dezembro de 2009

101. Disponível em: <http://www.resourceinvestor.com/News/2007/11/Pages/Katanga-Aims-to-be-World-s-Biggest-Cobalt-Producer.aspx> Acesso em 20/10/2009

102. LME Minor Metals – **Molybdenum & Cobalt Futures** Disponível em: http://www.lme.co.uk/downloads/LM_Minor_Metals_brochure_web_191109.pdf Acesso em 20/10/2009

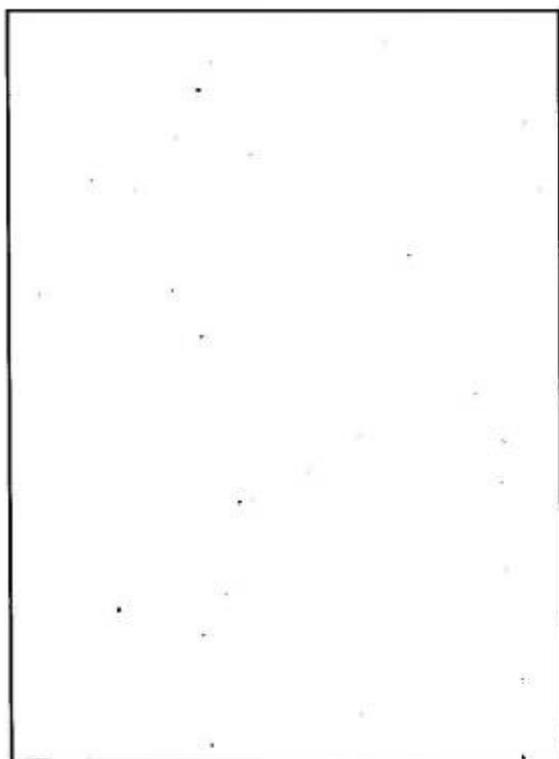
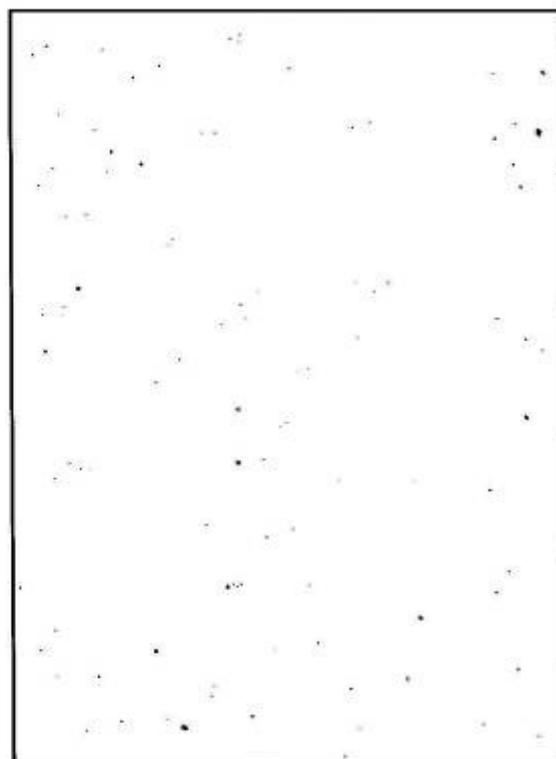
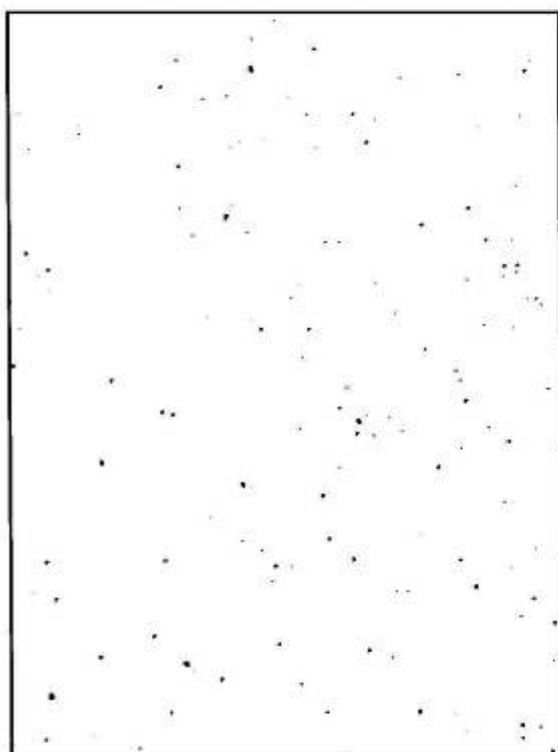
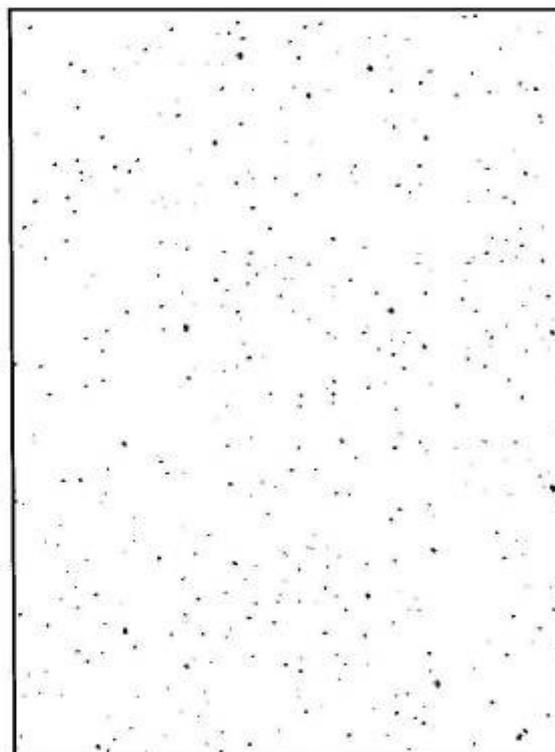
103. Disponível em : <http://www.geocities.ws/afonsobejr/condutores.html> Acesso em 30-12-2009

104. **Mineradoras triplicam produção de níquel.** Instituto Brasileiro de mineração. Disponível em : http://www.ibram.org.br/003/00301009.asp?ttCD_CHAVE=44056 Acesso em 30-12-2009

105. LME **Preço do níquel.** Disponível em: <http://www.lme.co.uk/nickel.asp> Acesso em 30-12-2009

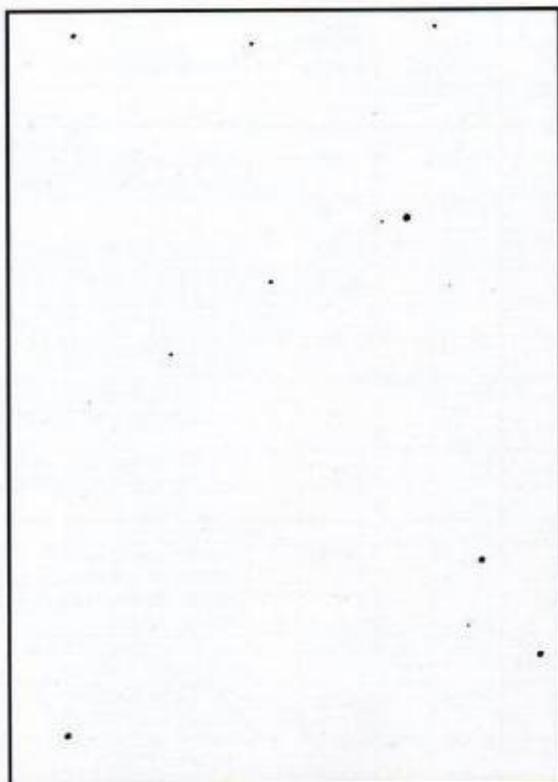
106. LME **Preço do níquel.** Disponível em: http://www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp Acesso em 30-12-2009

ANEXO

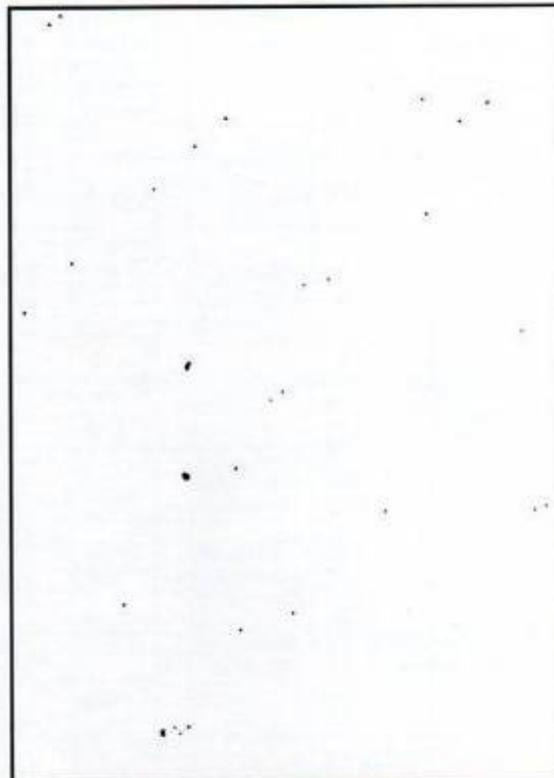
**A02 0,02% (vol.)****A04 0,06% (vol.)****A06 0,2% (vol.)****A08 0,6% (vol.)**

Norma ISO 4505 Tipo A (magnificação: 100x)

Microporosidade



A02 0,02% (vol.)



A04 0,06% (vol.)

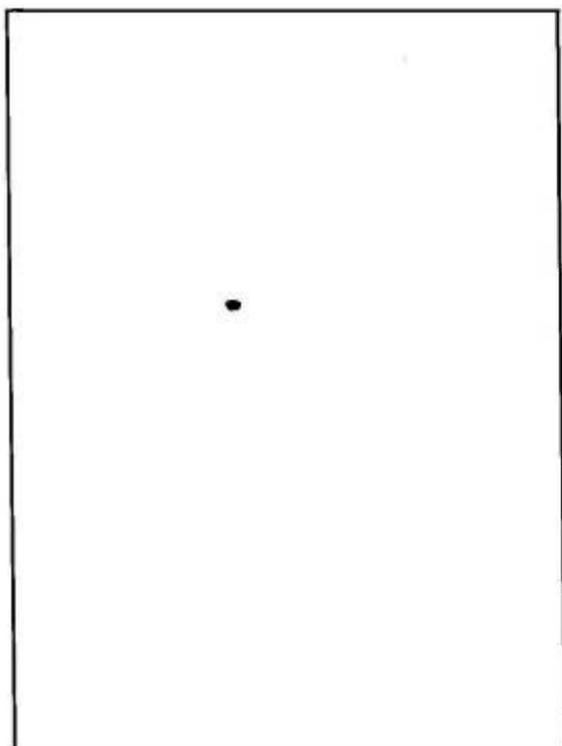


A06 0,2% (vol.)

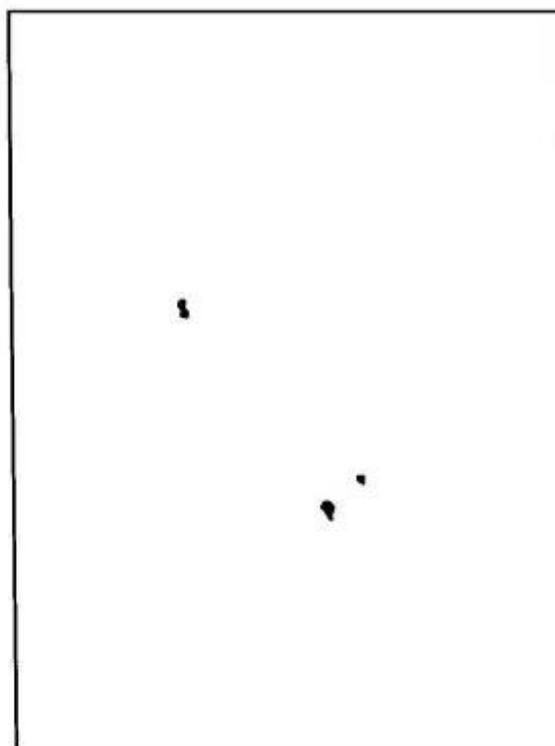


A08 0,6% (vol.)

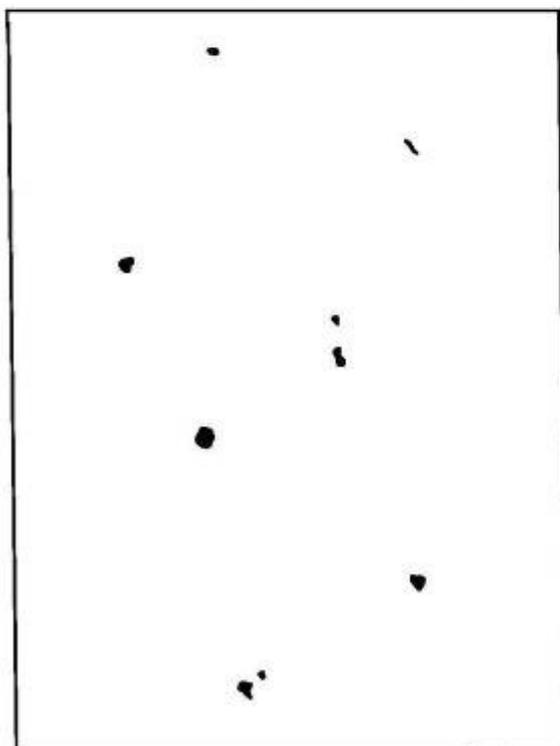
**Norma ISO 4505 Tipo A (magnificação: 100x)
Microporosidade**



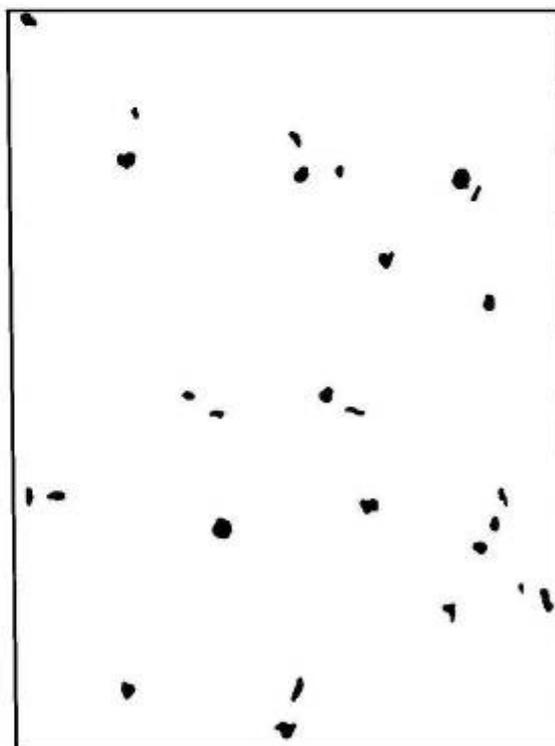
B02 0,02% (vol.)
(140 pores/cm²)



B04 0,06% (vol.)
(430 pores/cm²)



B06 0,2% (vol.)
(1300 pores/cm²)



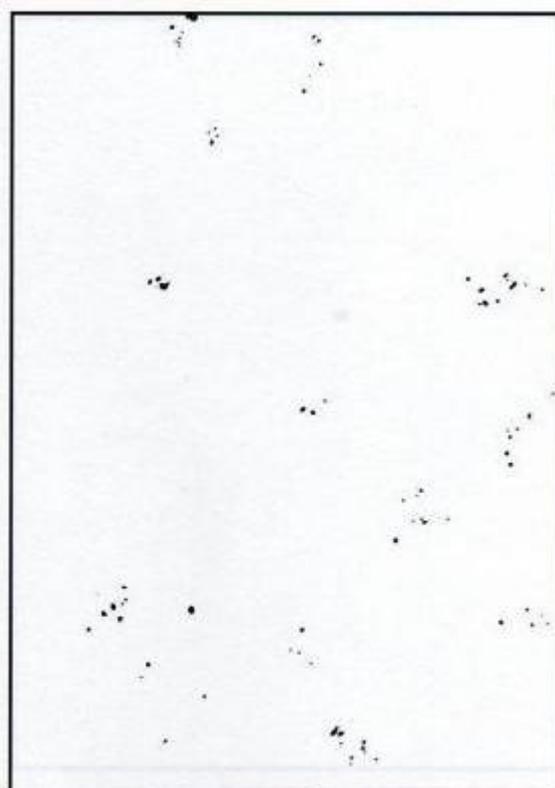
B08 0,6% (vol.)
(4000 pores/cm²)

Norma ISO 4505 Tipo B (magnificação: 100x)

Macroporosidade



C02



C04



C06



C08

Norma ISO 4505 Tipo C (magnificação: 200x)

Microscopia