

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

FÁBIO JONES CRUCILLO RAMOS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Ti NA COMPOSIÇÃO DO METAL
DURO WC-20Co**

Orientador: Prof. Dr. Ing. Lírio Schaeffer

Coorientador: Prof. Dr. Vinícius Martins

PORTO ALEGRE

2019

FÁBIO JONES CRUCILLO RAMOS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Ti NA COMPOSIÇÃO DO
METAL DURO WC-20Co**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

PORTO ALEGRE

2019

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Ti NA COMPOSIÇÃO DO METAL
DURO WC-20Co

por

Fábio Jones Crucillo Ramos

Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr Ing. Lírío Schaeffer

Coorientador: Prof. Dr. Vinícius Martins

Aprovado por:

Prof. Dr. Eduardo Milke, IFSUL

Prof. Dr. José Carlos Krause de Verney, ULBRA

Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes,..... UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 12 de Julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais Luiz e Elisabete, pelo apoio incondicional na minha formação.

Agradeço ao Professor Dr. Lírío Schaeffer por me aceitar e me orientar dentro do programa de mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradeço ao Professor Dr. Vinícius Martins pelo incentivo e orientação irrestrita durante toda a minha pesquisa.

Agradeço à empresa AEL Sistemas por incentivar e possibilitar a constante qualificação de seus colaboradores, em especial ao Eng. Mauro Beirão, Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento de Mecânica.

Por fim, agradeço à minha esposa Tatiane pelo apoio e incentivo durante toda a minha trajetória.

RESUMO

O metal duro é um compósito de material cerâmico (Carboneto de Tungstênio - WC) e metal (normalmente o cobalto - Co) amplamente utilizado na indústria atual, sendo um compósito com propriedades de alta dureza, alta resistência ao desgaste e relativamente barato. Nesta dissertação a influência da adição de titânio (Ti) a uma mistura de WC-20Co foi estudada com o objetivo de analisar as características das diferentes composições resultantes da variação do percentual de Ti (0 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 % e 15 %). Além desta variável, as amostras foram sinterizadas em três temperaturas diferentes (1360 °C, 1400 °C e 1450 °C) a fim de avaliar as durezas, porosidade e contrações volumétricas resultantes. Para o estudo, a caracterização das amostras foi verificada através dos testes de densidade a verde, contração volumétrica, densidade de sinterização, dureza, microdureza, análise química quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após as análises foi possível comprovar que as amostras de 0 %, 1 % e 2 % de titânio apresentaram bons resultados de contração volumétrica além de valores de dureza próximos às referências para as três temperaturas de sinterização estudadas, embora que na temperatura de 1400 °C foram obtidos os resultados mais satisfatórios para todas as condições analisadas. Também foi possível observar que para concentrações elevadas de titânio (5 %, 10 % e 15 %), houve baixa contração volumétrica, o que resultou em amostras com baixa dureza e sem utilidade prática.

Palavras-Chave: metal duro; sinterização; titânio; WC-20Co.

ABSTRACT

Hard metals is a composite of ceramic material (Tungsten Carbide - WC) and metal (usually cobalt - Co) and is commonly used in today's industry, being a composite with features of high durability, high wear resistance and low cost. In this dissertation, the influence of the addition of titanium (Ti) to a mixture of WC-20Co was studied in order to analyze the characteristics of the different compositions variation of Ti (0 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 % and 15 %). In addition to this, the samples were sintered at three different temperatures (1360 °C, 1400 °C and 1450 °C) in order to evaluation endpoint such as hardness, porosity and volumetric contraction. For the study, a characterization of the samples was verified through green density tests, volumetric contraction, sintering density, hardness, microhardness, quantitative chemical analysis by energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). After the analysis, it was possible to verify that the samples with 0 %, 1 % and 2 % of titanium were detected with good volumetric contraction results and hardness values close to the specifications for three studied sintering temperatures, although at the temperature of 1400 °C the most satisfactory results were found for all conditions analyzed. It was also possible to observe with high titanium concentration (5 %, 10 % and 15 %), there was low volumetric contraction, resulting in low hardness samples with no practical use.

Keywords: hard metal; sintering; titanium; WC-20Co.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Justificativa	16
1.2 Objetivos	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Metalurgia do Pó.....	18
2.2 Materiais de Alta Dureza.....	18
2.3 Metal Duro	19
2.4 Breve histórico do Metal Duro.....	20
2.5 Constituintes do Metal Duro	21
2.5.1 Carbetos de Tungstênio	21
2.5.2 Titânio.....	23
2.6 Densificação do WC20Co.....	25
2.7 Porosidade do Metal Duro	27
2.8 Teor de Ligante do Metal Duro.....	28
2.9 Granulometria	30
2.10 Mistura e Compactação.....	31
2.11 Lubrificantes	31
2.12 Curva de Compressibilidade	32
2.13 Sinterização	32
2.14 Características e Propriedade dos Sinterizados.....	33
2.15 Atmosferas de Sinterização.....	34
2.16 Molhabilidade	34
2.17 Influência do Ti no Cobalto	35
2.18 Principais aplicações do metal duro	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 Materiais e Misturas	39
3.2 Compactação	40
3.3 Sinterização	42
3.4 Atmosfera de sinterização	44
3.5 Base de sinterização	44

3.6 Forno utilizado para a Sinterização	44
3.7 Ferramenta para auxiliar no processo de preparação das amostras.....	45
3.8 Preparação da superfície das amostras	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 Amostras descartadas	48
4.2 Curva de Compressibilidade / Caracterização do Pó de WC ₂₀ Co	49
4.3 Densidade aparente	50
4.4 Densidade a Verde	51
4.5 Contração Volumétrica	52
4.6 Densidade do Sinterizado.....	53
4.7 Porosidade	55
4.8 Dureza	57
4.8.1 Rockwell C	58
4.8.2 Microdureza	59
4.9 Influência do Ti na temperatura de sinterização	61
4.10 Influência da Temperatura	61
4.11 Influência do Percentual de Ti	62
4.12 MEV do Pó G40 da amostra compactada	62
4.13 MEV do pó WC-20Co, WC-20Co ₁ Ti, WC-20Co ₂ Ti, WC-20Co ₅ Ti	62
4.13 Análise de EDS das amostras sinterizadas na temperatura de 1400 °C.....	70
5. CONCLUSÕES	76
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS	78
APÊNDICE	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação entre as durezas de diversos materiais.....	19
Figura 2 - Diagrama de fases pseudobinário do WC-Co.....	20
Figura 3 - Local e o volume de tungstênio consumido por cada país para a fabricação de componentes para as mais variadas aplicações	22
Figura 4 - Imagem obtida através de MEV do pó de titânio puro obtido no CTA pelo processo KROOL e fragilizado (Ampliação de 100 vezes)	24
Figura 5 - Imagem obtida através de MEV do pó de titânio puro de uso comercial.....	25
Figura 6 - Faixas de temperatura para cada estágio de densificação, juntamente com uma descrição esquemática da evolução da microestrutura e imagens de MEV da estrutura correspondentes durante a sinterização de carboneto cementado WC-Co (Adaptado).....	26
Figura 7 - Faixas de propriedades típicas de diferentes materiais em relação ao metal duro - (Adaptado)	27
Figura 8 - Dureza em HRA do metal duro (WC-Co) relacionado com diversos tamanhos de grãos em diferente percentuais de concentração de Co - (Adaptado).....	28
Figura 9 - Correlação entre a resistência a ruptura transversal e a dureza do carbeta de tungstênio cementado - (Adaptado).....	29
Figura 10 - Relação entre o tamanho de grão, o percentual de cobalto e a dureza para as diferentes aplicações - (Adaptado)	30
Figura 11 - Micrografia do estearato de zinco.....	32
Figura 12 - Processo de Fabricação do Metal Duro	33
Figura 13 - Micrografia da amostra de WC-20Co.....	35
Figura 14 - Diagrama de fases binárias do Co-Ti.....	36
Figura 15 - Ferramentas de carbeta cementado para máquinas de corte.....	37
Figura 16 - Matrizes de trefilação padrão: com perfil (esquerda) e cilíndrica	37

Figura 17 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.....	38
Figura 18 - Matriz de compactação utilizada para a compactação das amostras	40
Figura 19 - Prensa hidráulica manual com capacidade de 15 toneladas utilizada para compactar as amostras	41
Figura 20 - Amostras verdes de WC20Co e variantes de WC20Co com Ti	42
Figura 21 - Temperatura de Sinterização para cada classe de material	43
Figura 22 - Curvas de sinterização das amostras de WC-20CoTi nas três temperaturas	43
Figura 23 - Base de grafite para proteção das amostras	44
Figura 24 - Forno tubular Sanchis com controlador de temperatura com faixa de operação entre 400 °C até 1600 °C.....	45
Figura 25 - Projeto da Ferramenta para fixação das amostras na mesa magnética da retificadora.....	46
Figura 26 - Ferramenta para fixação das amostras na mesa magnética da retificadora .	46
Figura 27 - Micrografia da mistura do pó de WC-20Co	47
Figura 28 - Micrografia do estearato de zinco.....	48
Figura 29 - Comparação entre as amostras a verde (no fundo) e as amostras sinterizadas em 1360 °C (primeiro plano da imagem) - Amostras A e B descartadas.....	49
Figura 30 - Curva de Compressibilidade do WC20Co - Densidade a verde do WC20Co com o aumento da pressão de compactação	50
Figura 31 - Densidade aparente das amostras de WC20Co nas diferentes concentrações de Ti.....	51
Figura 32 - Densidade a verde do WC20Co em função dos diferentes percentuais de titânio	52
Figura 33 - Densidade do sinterizado em função da concentração de Ti para cada grupo de temperatura	54

Figura 34 - Resultado geral de densificação das amostras em cada temperatura de sinterização	55
Figura 35 - Porosidade da superfície de uma amostra sinterizada a 1400 °C com 1 % Ti	56
Figura 36 - Sinterabilidade - Porosidade relativa das amostras em função da temperatura de sinterização	57
Figura 37 - Resultados de dureza (Rockwell C) em função da adição de titânio para as diferentes temperaturas de sinterização (°C).....	58
Figura 38 - Resultados de Microdureza (Vickers) em função da adição de titânio e em função da temperatura (°C) de sinterização.....	59
Figura 39 - Indentação na amostra com 2 % de Ti e sinterizada a 1400 °C.....	60
Figura 40 - Região de indentação com trincas que ligam dois pontos de porosidade....	61
Figura 41 - MEV do Pó das amostras não sinterizadas com concentrações de 0, 1, 2 e 5 % de Ti	63
Figura 42 - EDS do Pó das amostras não sinterizadas com concentrações de 0, 1, 2 e 5 % de Ti	64
Figura 43 - Micrografia do compósito de WC20Co sinterizada a 1360 °C.....	65
Figura 44 - Micrografia do compósito de WC20Co com 1% de Ti sinterizada a 1360 °C	65
Figura 45 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de Ti sinterizada a 1360 °C	66
Figura 46 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de Ti sinterizada a 1360 °C	66
Figura 47 - Comparativo entre os diferentes percentuais de Ti na temperatura de 1360 °C	67
Figura 48 - Micrografia do compósito de WC20Co com 0 % de Ti sinterizada a 1400 °C	68

Figura 49 -Micrografia do compósito de WC20Co com 1 % de Ti sinterizada a 1400°C	68
Figura 50 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de Ti sinterizada a 1400°C	69
Figura 51 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de Ti sinterizada a 1400 °C	69
Figura 52 - Comparativo entre os diferentes percentuais de Ti na temperatura de 1400 °C	70
Figura 53 - Região das análises de EDS para amostras com 0 % (A) e 1 % (B) de Ti ..	71
Figura 54 - Região das análises de EDS para amostras com 2 % (A) e 5 % (B) de Ti ..	71
Figura 55 - Micrografia do compósito de WC20Co com sem adição de titânio, sinterizada a 1450 °C	72
Figura 56 - Micrografia do compósito de WC20Co com 1 % de titânio, sinterizada a 1450 °C	72
Figura 57 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de titânio, sinterizada a 1450 °C	73
Figura 58 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de titânio, sinterizada a 1450 °C	73
Figura 59 - Comparativo entre os Percentuais de Ti na temperatura de 1450 °C.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Balanço de massa das composições de WC20Co e Ti.....	39
Tabela 2 - Separação das amostras em três grupos de temperatura com todos os percentuais de titânio.....	41
Tabela 3 - Contração volumétrica das amostras em função da concentração de Ti em cada grupo de temperatura.....	53
Tabela 4 - Densidade média do sinterizado para o três grupos de temperatura	54
Tabela 5- Densidade teórica vs. densidade relativa e porosidade relativa.	56

LISTA DE ABREVIATURAS

Al ₂ O ₃	Alumina.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
CT	Centro de Tecnologia da UFRGS.
CTA	Centro Técnico Aeroespacial.
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia.
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral.
M/P	Metalurgia do pó.
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura.
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical Substances</i>
SiC	Carbeto de Silício.
TRS	<i>Transverse Rupture Strenght.</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
WC	Carbeto de Tungstênio.
WC-20Co	Metal duro de carbeto de tungstênio com 20% de cobalto.
WC-Co	Metal duro de carbeto de tungstênio com cobalto.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	[mm ²]
HK	Dureza - Escala Knoop.	[MPa]
HRC	Dureza Rockwell - Escala C.	[-]
HV	Dureza Vickers	[-]
m	Massa	[g]
P	Pressão de Compactação	[MPa]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°C]
V	Volume	[cm ³]
ρ_v	Densidade a Verde	[g/cm ³]
ρ	Densidade do Sinterizado	[g/cm ³]

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente competitividade entre as indústrias [1], cada vez mais se faz necessário desenvolver tecnologias capazes de produzir materiais de uso industrial com qualidade e baixo custo. O metal duro surgiu no início do século XX e impulsionou a indústria das ferramentas de corte. Com o passar do tempo, cada vez mais, ocupa o espaço no mercado de ferramentas por ser um material que possui boas propriedades mecânicas e térmicas como alta dureza, resistência ao impacto, choque térmico e desgaste abrasivo. Além de suportar elevados carregamentos compressivos e ser muito resistente ao desgaste [2].

Contudo, com a evolução da sociedade, além da qualidade e baixo custo, o mercado exige cada vez mais materiais que não agridam ao meio ambiente durante a sua produção e nem ao final da sua vida útil. Desta maneira, desenvolve-se o estudo a fim de verificar a eficácia da utilização do titânio, que não é tóxico, como um elemento de liga ou ligante para o metal duro.

1.1 Justificativa

Embora o titânio tenha diversas aplicações na indústria e suas propriedades sejam bastante conhecidas, foram encontrados poucos estudos nacionais que relacionam o metal duro apenas com o titânio. Conforme pesquisa [53], é possível verificar a influência da adição de diferentes percentuais de variadas substâncias (Nb, Mo, Cr e Ti) na microestrutura do Carbeto de Tungstênio (WC-6Co). O presente trabalho visa estudar, através da variação do grau de concentração exclusivamente de titânio (Ti), as características mecânicas resultantes no Carbeto de Tungstênio com 20 % de Cobalto (WC-20Co).

O Cobalto, que atualmente é o principal ligante do metal duro, está classificado como um produto tóxico pela agência Européia de controle de produtos químicos (ECHA). Desta forma, é importante iniciar os estudos de novos materiais para substituir o cobalto como ligante. O níquel e ferro são alternativas, mas não apresentam as mesmas características mecânicas, outro problema é que o níquel também esta na lista de substâncias tóxicas [58].

1.2 Objetivos

O estudo tem por objetivo caracterizar o material com as diferentes concentrações de titânio a fim de oferecer resultados sobre o comportamento do Carbetto de Tungstênio com a variação da concentração de Ti no Metal Duro. Também será analisada a influência da variação da temperatura de sinterização nesta dissertação. Serão apresentados os resultados de dureza, microdureza, morfologia do grão observada através do MEV e EDS.

Tem-se por objetivo também verificar a eficiência do Ti como um possível ligante para o WC, a fim de buscar um ligante alternativo ao cobalto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O presente capítulo tem por objetivo desenvolver a base teórica utilizada como embasamento para o estudo. Sendo assim, serão abordados elementos que vão desde o histórico de descobrimentos dos constituintes passando pelas propriedades e aplicações, utilizando-se para tal conhecimentos já consolidados na área e também de pesquisas e análises investigativas.

2.1 Metalurgia do Pó

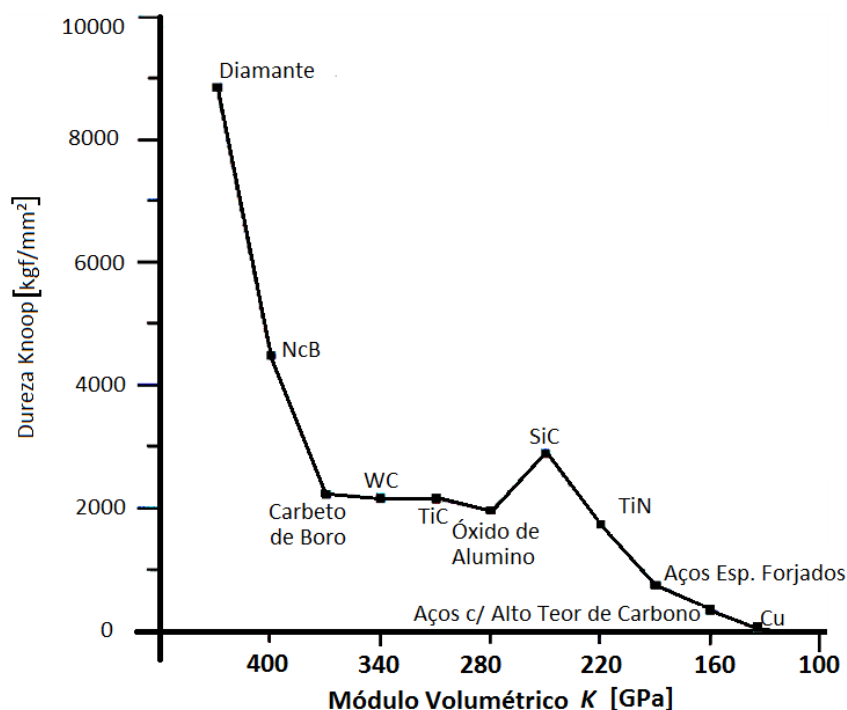
A tecnologia do pó é um dos processos metalúrgicos através do qual são fabricadas peças metálicas, não metálicas e cerâmicas. O desenvolvimento deste processo está em constante crescimento e novas aplicações são encontradas a cada momento. O processo se destaca dos demais principalmente pela capacidade de se produzir peças de geometrias complexas em poucos passos, já que o pó pode ser compactado em ferramentas que apresentem o formato final da peça desejada, chegando assim ao aproveitamento de quase 97% da matéria prima [3].

A metalurgia do pó também se destaca dos demais processos por permitir a produção de peças com alto grau de detalhamento e com tolerância muito reduzidas. Normalmente é desnecessário realizar qualquer etapa de usinagem posterior [3].

2.2 Materiais de Alta Dureza

São considerados materiais de alta dureza aqueles em que a dureza está entre $1 \cdot 10^4$ MPa a $4 \cdot 10^4$ MPa na escala Knoop [HK]. A Figura 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra que os carbetos (WC, SiC, BC e TiC), a alumina (Al_2O_3) e o nitreto de titânio (TiN) estão na faixa de 2000 HK. Na faixa superior da escala estão os materiais considerados super duros, como o Nitreto Cúbico de Boro e o Diamante [4].

Figura 1 - Comparação entre as durezas de diversos materiais



Fonte: Gomes, 1995

A rigidez estrutural e conseqüente elevada dureza destes materiais é resultado do número de átomos vizinhos (coordenação atômica), do tipo de ligação e da distância atômica. Entre as características destes materiais é possível citar o baixo coeficiente de atrito, baixo coeficiente de expansão térmica, boa condutividade térmica, elevada resistência à corrosão e elevada dureza. As principais aplicações para estes materiais de alta dureza são em ferramentas de corte, polimento, instrumentos cirúrgicos, entre outros [6].

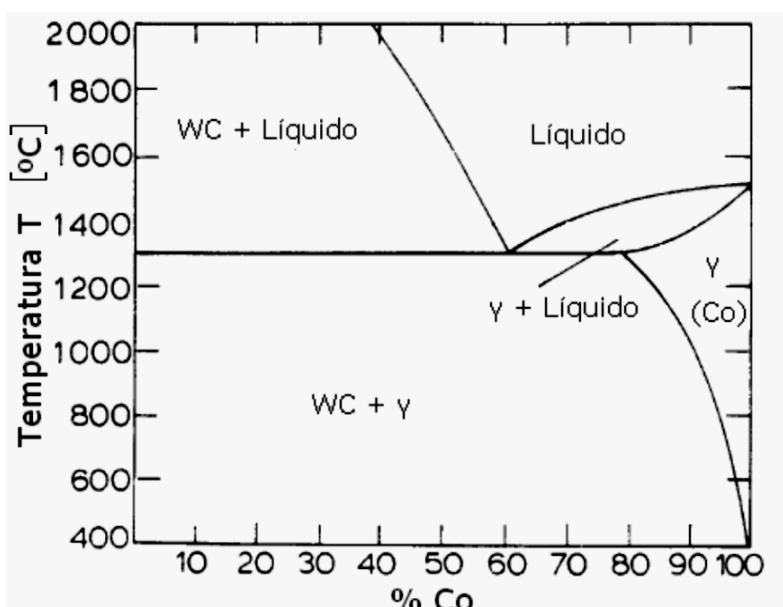
2.3 Metal Duro

O metal duro possui o WC como o principal carbeto incorporado em sua matriz e foi usado inicialmente como ferramenta para fabricação de filamento de lâmpadas incandescentes. Pouco tempo depois passou a ser empregado como ferramenta de corte devido às suas características de alta resistência ao desgaste e compressão além de estabilidade térmica e tenacidade [7]. Outros elementos presentes em metais duros são o Ti, Ta, Ve Nb. A adição de pequenas quantidades destes elementos auxiliam a inibição do crescimento de grãos do WC durante o processo de sinterização. O WC se dissolve

na matriz de Co durante a sinterização e precipita novamente em outros carbonetos durante o resfriamento, desta maneira, com o crescimento do grão a morfologia do carbeto é modificada [8].

A fase dura consiste em grãos de carbeto de tungstênio (WC), mas dependendo da finalidade, outros elementos podem ser adicionados a fim de melhorar a resistência ao desgaste e a dureza. O cobalto e o níquel são os principais ligantes, podendo o ferro também ser utilizado [7]. A Figura 2 mostra o diagrama de fase pseudobinário do WC-Co, onde é mostrado uma reação eutética ternária em 1245 °C, onde o cobalto entra em fase líquida e é difundido entre os grãos de WC [7].

Figura 2 - Diagrama de fases pseudobinário do WC-Co



Fonte: Martins, 2011

O teor de carbono é outro aspecto importante que modifica as propriedades dos metais duros. Pode estar entre 6,15 e 6,20 % em peso e teores mais elevados de carbono causam a reprecipitação de carbono como grafita livre [9] [10].

2.4 Breve histórico do Metal Duro

O surgimento dos metais duros se deu principalmente pela busca de materiais alternativos para substituir o diamante na fabricação de matrizes para extrusão de fio de

tungstênio. Inicialmente os experimentos foram feitos com a adição de Fe e Ni ao WC, mas o melhor resultado foi obtido quando o pó de cobalto foi adicionado ao WC [11].

As primeiras pesquisas foram realizadas por Karl Schröter na Alemanha na metade da década de 1920. Inicialmente foi empregado em matrizes, mas como tinha alta resistência a compressão e ao desgaste, logo passou a ser aplicado em ferramentas de impacto para quebra de rochas e ferramentas de corte devido a sua alta resistência ao desgaste, alta dureza e boa tenacidade [7].

Com o sucesso da nova descoberta, a Krupp passou a produzir o metal duro em escala industrial. No início os testes eram bastante rudimentares e se resumiam a testes de tenacidade e fragilidade através de impacto e a dureza era determinada riscando-se em vidro. As primeiras ferramentas de usinagem tinham o gume cortante soldado em um suporte, mas com o aumento da demanda, desenvolveu-se insertos com diversos gumes para possibilitar a maior durabilidade da ferramenta [11].

2.5 Constituintes do Metal Duro

O metal duro é constituído de diversos elementos e, dependendo do elemento presente, do grau de concentração de cada um, pode ter uma grande variedade de propriedades físicas e químicas. Os elementos mais comumente encontrados são o tungstênio, vanádio, tântalo, cobalto e nióbio [2].

2.5.1 Carbetos de Tungstênio

O Carbetos de Tungstênio é o carbetos de fórmula química WC. É um composto químico inorgânico, pertencente ao grupo dos materiais cerâmicos, que contém partes iguais de carbono e tungstênio. Na sua forma mais básica encontra-se como um pó fino cinzento brilhoso, mas que pode ser moldado sob pressão em várias formas para ser usado em máquinas industriais, ferramentas, abrasivos e também em joalheria [2].

Em 2017 o consumo do tungstênio alcançou 55 mil toneladas na China, o que representa quase 60 % do consumo total mundial. Considerando o alto custo de produção do material, estima-se que 35 % do fornecimento mundial de tungstênio é reciclado. A indústria de processamento de metal duro pode tratar quase todo tipo de sucata contendo o tungstênio para recuperá-lo e, se presente, outros constituintes

valiosos. A sucata de tungstênio, devido ao alto teor deste elemento em comparação com o minério, é um valioso material bruto de carbonetos [12] [13].

A Figura 3 mostra o local e o volume de tungstênio consumido por alguns países para a fabricação de componentes para as mais variadas aplicações. Alguns países como o Japão dependem da importação do W e estão sujeitos a falta de fornecimento do recurso [14].

Figura 3 - Local e o volume de tungstênio consumido por cada país para a fabricação de componentes para as mais variadas aplicações



Fonte: <https://www.sumitool.com/br>

Grande parte das jazidas de tungstênio está localizada em depósitos de quartzo e em granitóides. São encontradas em depósitos de scheelita (CaWO_4), em jazidas de quartzo e depósitos secundários onde a wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$) pode ser encontrada associada à cassiterita [15].

Devido as excelentes propriedades mecânicas, como um módulo de Young mais do que o dobro se comparado aos valores dos aços e dureza na faixa de 2000 HV, faz com que os carbonetos de tungstênio tenham baixa usinabilidade [16].

2.5.2 Titânio

O Titânio é um metal de transição e foi descoberto em 1791 por W. Gregor no minério da ilmenita (FeTiO_3). Dentre as suas propriedades, destacam-se o elevado ponto de fusão de $1675\text{ }^\circ\text{C}$, a baixa massa específica de $4,54\text{ g/cm}^3$ e módulo de elasticidade acima de $12,7 \times 10^4\text{ MPa}$. O titânio é um material muito utilizado em aplicações aeroespaciais e médicas porque é resistente e leve, com massa específica de $4,5\text{ g/cm}^3$, enquanto a maioria dos aços possuem massa específica em torno de $7,8\text{ g/cm}^3$ [17].

Dentre as propriedades químicas, a alta reatividade deste metal acaba sendo uma desvantagem no processamento porque o Ti se combina muito facilmente com gases como o nitrogênio e o oxigênio. A dissolução inicia principalmente a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$, o ocasiona uma redução da ductilidade [18]. Em contrapartida, o Ti tem elevada resistência à corrosão, principalmente em meios aquosos de cloreto e ácidos orgânicos [19].

O titânio possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta em condições de equilíbrio. Esta estrutura é denominada de fase alfa e permanece estável até $882\text{ }^\circ\text{C}$. Acima desta temperatura, ela muda para a fase beta, na qual a estrutura é cúbica de corpo centrado. O Ti alfa é puro ou aquele cuja a tensão foi aumentada com a adição de elementos estabilizadores como o Al, Sn, Ni e Cu [20].

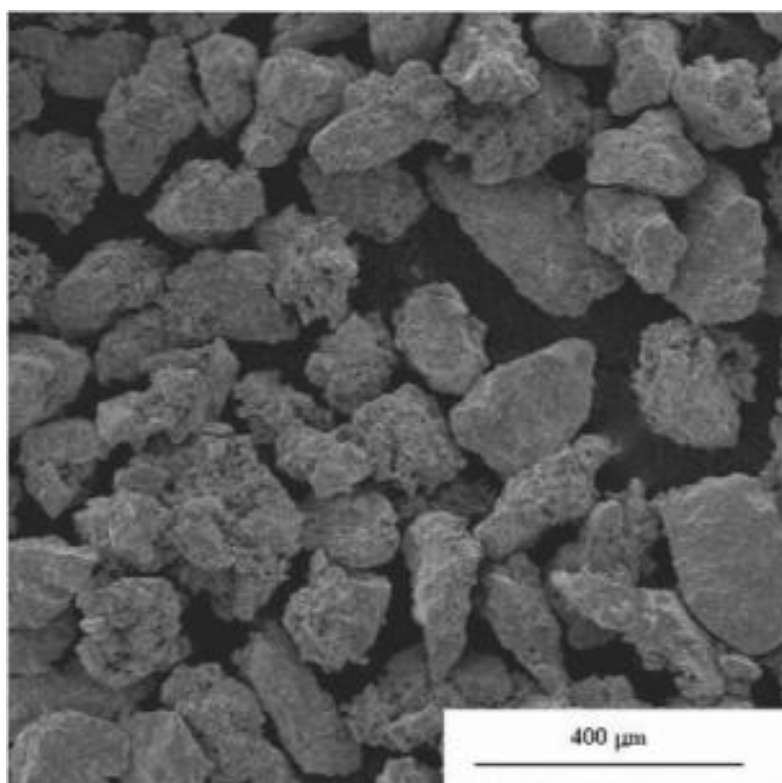
Um dos processos mais difundidos para obtenção do Ti é o processo de KROOL [21]. Neste processo o rutilo natural ou sintético é clorado na presença de carbono formando o TiCl_4 . O tetra cloreto de titânio ainda passa por um processo de purificação por destilação e tratamento químico para então ser reduzido ao titânio metálico. Este processo foi desenvolvido em 1942 por Krool e utiliza o magnésio como agente redutor, já o processo desenvolvido por Hunter em 1910 utilizava o sódio metálico como agente redutor [22]. Em ambos os casos é importante realizar o processo em um ambiente com gás inerte (hélio ou argônio) devido a alta reatividade do titânio com o oxigênio presente na atmosfera.

Dependendo da aplicação, o tamanho das partículas de titânio podem ser variadas utilizando processos de corte e atomização, onde os tamanhos podem variar desde pedaços grosseiros até o pó. Para a obtenção do pó fino, geralmente é necessário hidrogenar o material a fim de torná-lo mais frágil para facilitar a etapa de moagem. Sem

esta etapa, o processo para obtenção do pó com granulometria mais refinada fica comprometido devido a ductilidade do Ti [23].

O processo de hidrogenação gera uma reação exotérmica, o que requer cuidados e equipamentos especiais. A Figura 4 mostra a imagem por MEV das partículas de pó fragilizadas que passaram pelo processo em um forno de alto vácuo do tipo Astro com temperatura inicial de 680 °C, pressão de 0,07 MPa e tempo de hidrogenação de uma hora. Em decorrências da desidrogenação, as superfícies das partículas apresentam certa porosidade [20].

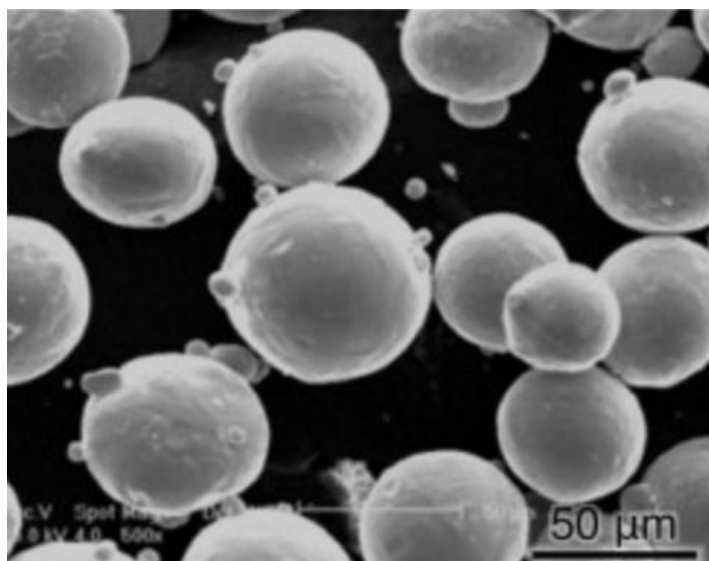
Figura 4 - Imagem obtida através de MEV do pó de titânio puro obtido no CTA pelo processo KROOL e fragilizado (Ampliação de 100 vezes)



Fonte: Braga, 2007

O formato das partículas apresentadas na Figura 4 acabam prejudicando a fluidez do material para a etapa de compactação, obtendo uma densidade menor quando comparada a obtida com partículas de formato esférico. No entanto, este tipo de partícula se torna ideal para a fabricação de peças com porosidade desejada, filtros e mancais autolubrificantes, por exemplo [20].

Figura 5 - Imagem obtida através de MEV do pó de titânio puro de uso comercial



Fonte: Yamanaka, 2019

Na Figura 5 o pó foi preparado por atomização a gás. A aparência do pó consiste em partículas esféricas com pequenas partículas satélites. Uma distribuição de tamanho de partícula de 44 - 150 µm obtida por peneiramento [24].

2.6 Densificação do WC20Co

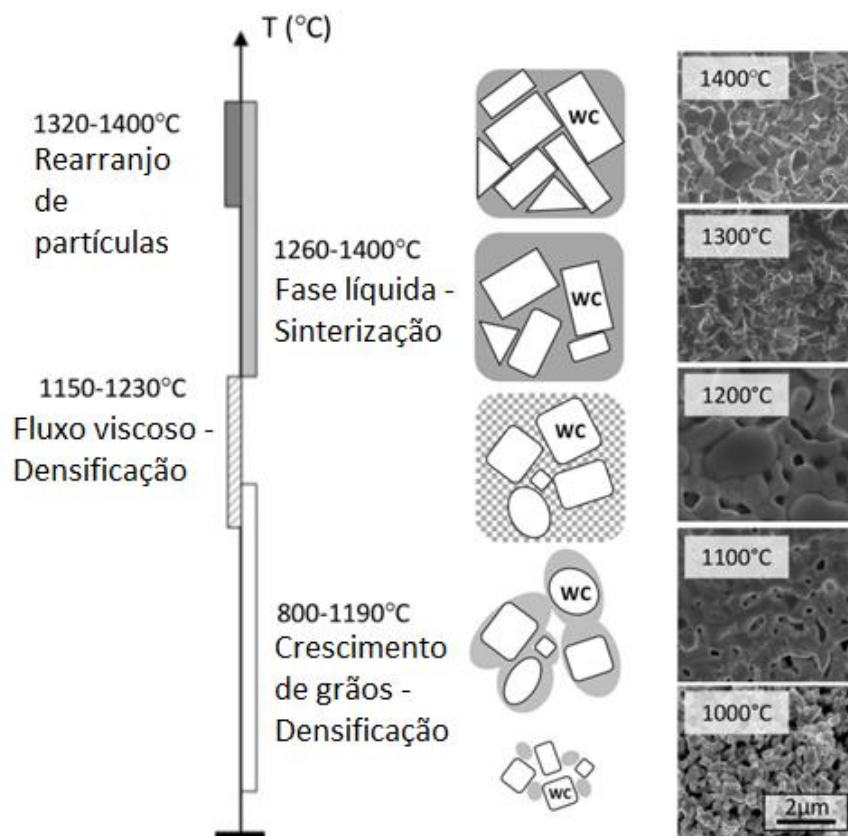
Durante o processo de sinterização ocorre a densificação a fim de diminuir ou eliminar os poros da microestrutura para que o componente atinja as características e dimensões finais. Os carbetos cementados são produzidos por sinterização em fase líquida.

O processo de sinterização ocorre em 4 fases principais [25]. A Figura 6 mostra as diferentes etapas de densificação em função da elevação da temperatura. Inicialmente a redução de óxidos e a degradação de lubrificantes e impurezas levam ao encolhimento do material (etapa 1). A sinterização em estado sólido é iniciada com o aumento da temperatura e a fase aglutinante começa a molhar os grãos de WC. Com isso, a dissolução e o transporte de material ocorrem por difusão no estado sólido enquanto a porosidade diminui à medida que a temperatura aumenta e o material dissolvido no metal ligante começa a reprecipitar em grãos não dissolvidos. A densificação aumenta devido ao rearranjo das partículas, fazendo com que tenha mais retração (etapa 2). Quando a temperatura eutética é atingida (para uma liga típica de WC-Co saturada em

carbono é $\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$), começa a sinterização por fase líquida. Nesta etapa os grãos se dissolvem na fase aglutinante até sua saturação, que é controlada pelo produto de lubrificação. Os grãos menores se dissolvem preferencialmente e os grãos maiores (que não são dissolvidos) crescem à custa dos grãos menores. Este processo leva a formação de grânulos de WC e também à densificação completa (etapa 3) [26] [27].

Na quarta e última etapa, o material aglutinante se solidifica e pode ocorrer alguma reprecipitação, levando a uma rugosidade maior. Normalmente a sinterização é realizada em fornos com condições controladas de temperatura, pressão, atmosfera, taxas de aquecimento/resfriamento e tempos de sinterização [28].

Figura 6 - Faixas de temperatura para cada estágio de densificação, juntamente com uma descrição esquemática da evolução da microestrutura e imagens de MEV da estrutura correspondentes durante a sinterização de carboneto cementado WC-Co (Adaptado)

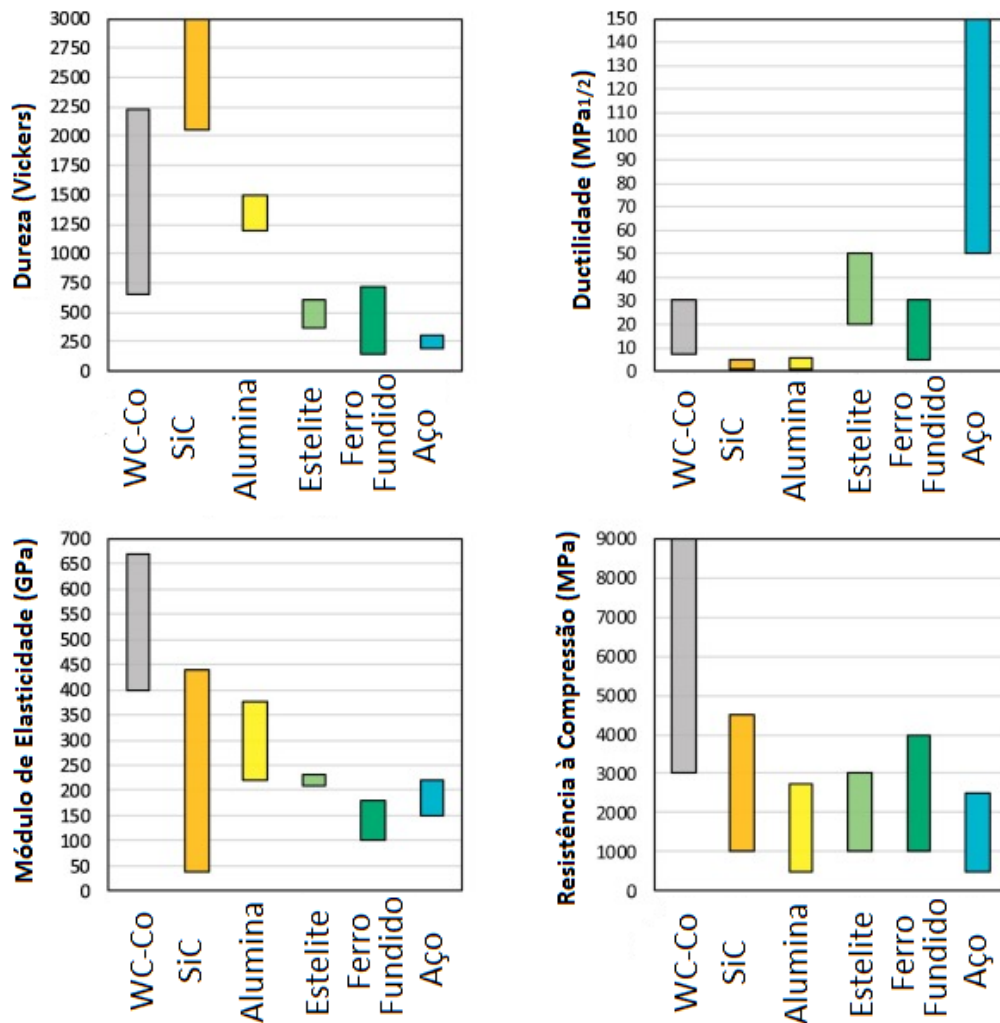


Fonte: Oliver, 2016

Na Figura 7 pode-se observar as propriedades típicas de diferentes materiais em relação ao metal duro. As propriedades dos carbonetos cementados podem variar muito

dependendo dos tipos de elementos adicionados em sua composição. Por exemplo: se uma mistura tiver como ligante o Co que é dúctil e macio e o WC que é duro e possui alta resistência ao desgaste, obtém-se um compósito com as duas características [29] [28].

Figura 7 - Faixas de propriedades típicas de diferentes materiais em relação ao metal duro - (Adaptado)



Fonte: <https://www.home.sandvik>

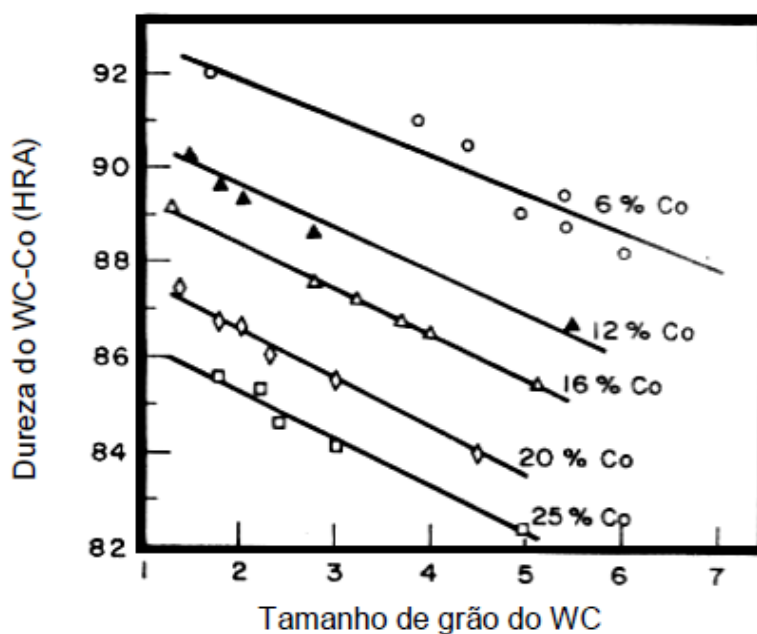
2.7 Porosidade do Metal Duro

As propriedades do metal duro são fortemente influenciadas pelo grau de porosidade da microestrutura. Fatores como teor de carbono, impureza, distribuição de ligante de forma irregular, mistura não homogênea podem ocasionar um grau elevado de porosidade e como consequência comprometer a resistência mecânica da peça [31].

2.8 Teor de Ligante do Metal Duro

Na indústria do metal duro, o ligante convencionalmente utilizado é o cobalto, sua concentração varia entre 3 % a 30 % na composição. Atualmente, com o preço elevado e o fato de ser classificado pelo programa europeu REACH como um produto tóxico, outros estudos estão sendo desenvolvidos para encontrar um ligante que possua características mecânicas similares às do Cobalto. O níquel e o ferro são considerados como uma alternativa ao cobalto, porém o níquel também é considerado tóxico para a saúde humana e o ferro não atinge as mesmas características mecânicas proporcionadas pela ligação WC-Co [32]. Considerando que o cobalto ainda é o principal ligante em uso, a Figura 8 mostra a dureza em HRA do metal duro (WC-Co), considerando diversos tamanhos de grãos em diferente percentuais de concentração de Co.

Figura 8 - Dureza em HRA do metal duro (WC-Co) relacionado com diversos tamanhos de grãos em diferente percentuais de concentração de Co - (Adaptado)



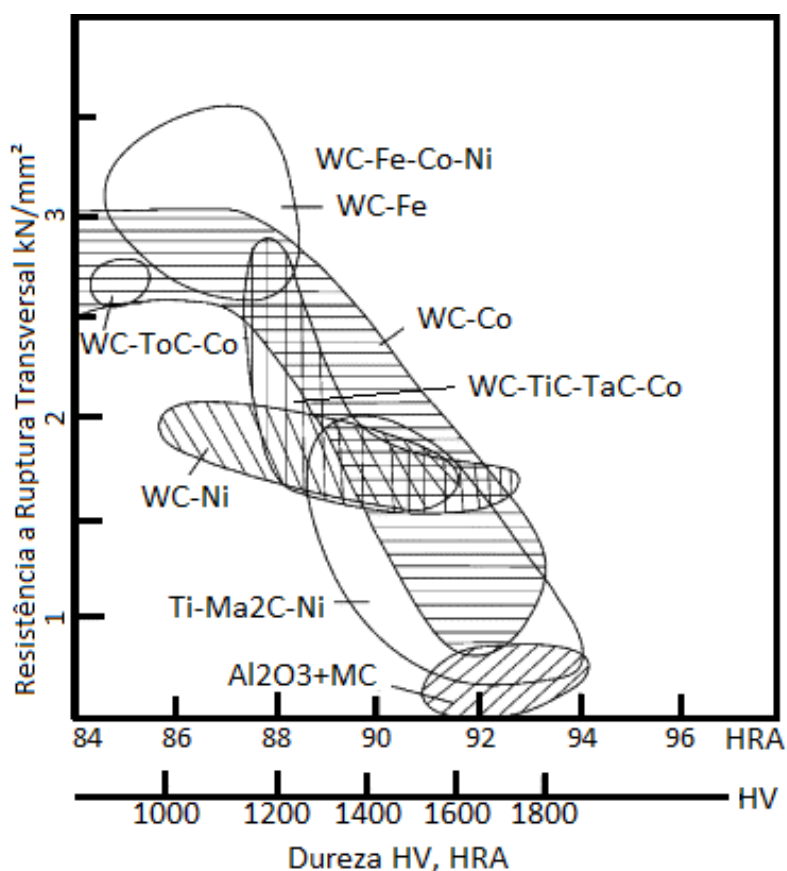
Fonte: Cooper, 1999

Como apresentado na Figura 8, o tamanho de grão e o percentual do ligante tem forte influência na dureza do compactado, observa-se que a dureza mais elevada se obtém com baixo percentuais de ligantes e tamanho reduzido de grão.

Outro aspecto impactado pelo teor de ligante é a resistência a ruptura transversal (TRS - *Transverse Rupture Strength*) dos ligantes de WC-Co, que com frequência são

vistos como um equivalente de tenacidade [34]. A realização dos testes de TRS são utilizados porque neles o grau de porosidade dos carbeto de tungstênio é facilmente identificado. Neste caso, os poros são vistos como defeitos e impactam diretamente na resistência à ruptura. A Figura 9 mostra que a resistência a ruptura transversal é inversamente proporcional à dureza dos materiais contendo WC-Co. O TRS aumenta quando a dureza diminui dentro de uma faixa de dureza de 1200 HV e de acordo com essa tendência, o TRS aumenta com o teor de cobalto, desde que os tamanhos dos grãos de carboneto de tungstênio sejam mantidos constantes, porque a dureza diminui quando o teor de cobalto aumenta. Essa relação representada na figura é questionada quando um caso extremo com metal cobalto puro for considerado. Como o metal de cobalto possui um módulo muito menor em comparação ao WC, o TRS do compósito WC-Co deve diminuir quando o conteúdo de cobalto se torna tão alto que o efeito do metal de cobalto no compósito se torna dominante. Isso implica que o TRS diminuirá quando a dureza for menor que um valor limite [35].

Figura 9 - Correlação entre a resistência a ruptura transversal e a dureza do carbo de tungstênio cementado - (Adaptado)

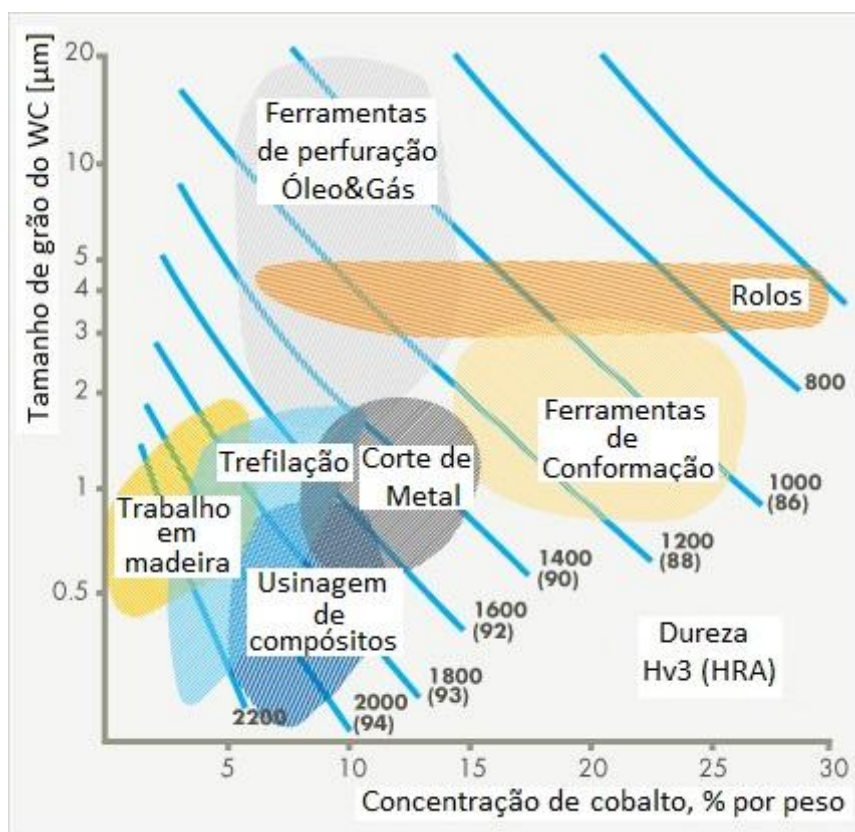


Fonte: Bonjour, 1980

2.9 Granulometria

O tamanho de grão é mais um dos fatores que influenciam a dureza final dos carbonetos cementados. Através do ajuste da quantidade de ligante e do tamanho de grão do carbeto de tungstênio, as propriedades mecânicas podem ser otimizadas. Características como tenacidade, dureza e condutividade térmica podem ser controladas dependendo do tipo de aplicação para o qual o material se destina. Em geral, grãos mais finos permitem a fabricação de carbonetos com estrutura mais fina [37]. O tamanho do grão pode ser controlado na moagem e também prevenindo o seu crescimento durante a sinterização, neste caso, é acrescentado uma pequena quantidade de impurezas (dopagem), além do ajuste do percentual de cobalto [38]. A Figura 10 mostra a relação entre o tamanho de grão, o percentual de cobalto e a dureza para as diferentes aplicações. Nela é possível observar que baixas concentrações de cobalto (até 10 %) e grãos com tamanho entre 0,25 μm e 1,5 μm tem aplicação em ferramentas de trefilação, corte de metal e usinagem de compósitos.

Figura 10 - Relação entre o tamanho de grão, o percentual de cobalto e a dureza para as diferentes aplicações - (Adaptado)



Fonte: <https://www.destinytool.com>

2.10 Mistura e Compactação

A mistura dos pós é uma das partes mais importantes do processo, já que garantir a homogeneidade é um desafio. É na etapa de mistura que as ligas e os lubrificantes são adicionados. A mistura pode ser feita em moinhos do tipo em “V” ou “Y” próprios para a metalurgia do pó. Além dos tipos de misturador, é importante observar parâmetros como a velocidade de rotação do misturador, a quantidade de material e o tempo de mistura a fim de se obter um material mais homogêneo [40].

Após a mistura parte-se para a compactação, que é realizada através da aplicação de força normalmente uniaxial. Esta etapa é realizada na maioria das vezes em temperatura ambiente onde o pó é colocado dentro de uma matriz própria para este fim e com a forma final do produto que se deseja. A densidade pode ser controlada alterando a pressão aplicada ao compactado, onde pressões muito baixas podem não densificar suficientemente o material e pressões muito elevadas podem delaminar o compactado [40].

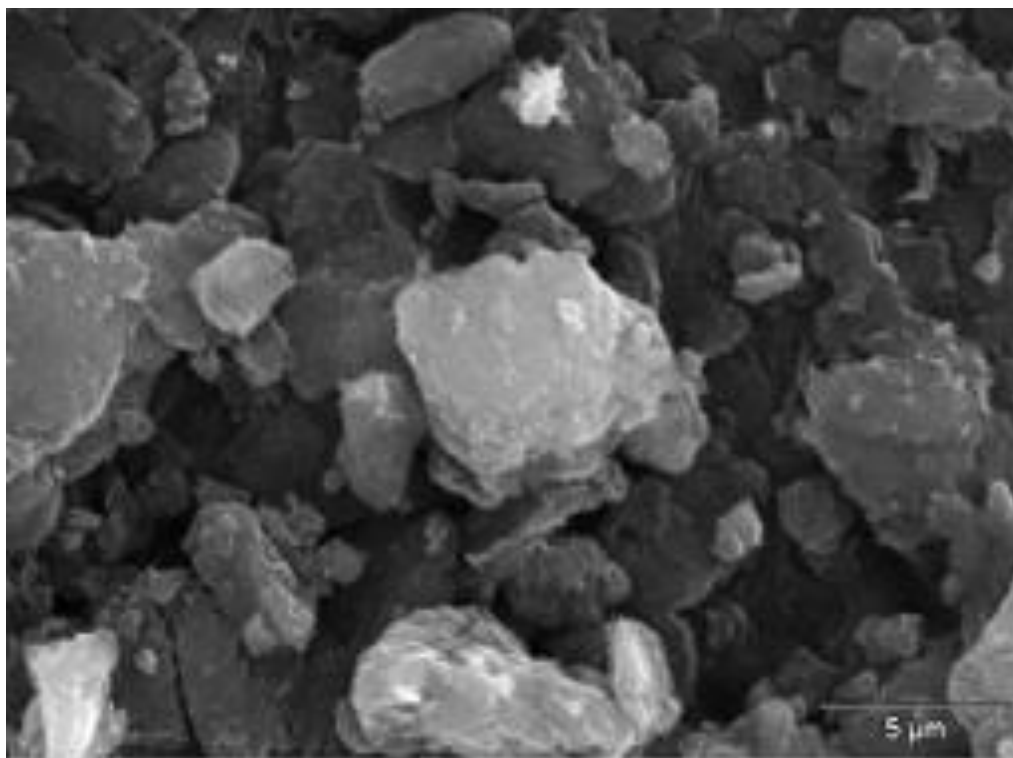
2.11 Lubrificantes

O principal lubrificante empregado na indústria da metalurgia do pó é o estearato de zinco. A função dele é, durante a compactação, reduzir o atrito entre as partículas do compactado e também entre o compactado e a ferramenta de compactação. O lubrificante deve ser adicionado em quantidades específicas para não afetar a compressibilidade da mistura [41].

O estearato de zinco tem a característica de ser hidrofóbico (que repele a água) e tem diversas aplicações na indústria. As principais são: desmoldante, anti-empedante, dispersante e como lubrificante [42]. Em comparação com as ceras, na metalurgia do pó, o estearato de zinco tem como vantagens o aumento da densidade aparente, boa compressibilidade, bom desempenho de lubrificação, boa escoabilidade da mistura e custo mais baixo.

A Figura 11 apresenta a micrografia obtida por MEV das partículas irregulares do pó de estearato de zinco fornecido pela empresa Alkallis Brasil. O tamanho das partículas varia entre 1 e 10 μm [2].

Figura 11 - Micrografia do estearato de zinco



Fonte: Martins, 2010

2.12 Curva de Compressibilidade

A curva de compressibilidade tem fundamental importância para que se possa determinar a capacidade de certa quantidade de pó densificar, em função da pressão de compactação. Para definir a curva de compactação, aplicam-se várias pressões de compactação onde se obtém diferentes densidades [43]. Na norma ASTM B331-95 é possível encontrar padrões e parâmetros da curva de compressibilidade.

2.13 Sinterização

A sinterização é um processo termicamente ativado que usa como força motriz a diminuição de energia interfacial entre partículas para densificar o componente. O processo ocorre sem a fusão do metal base e em condições de temperatura, atmosfera e tempo controlados. Geralmente algum elemento minoritário será fundido para efetivar a ligação entre as partículas, a chamada fase líquida [44].

A Figura 12 apresenta resumidamente o processo para a obtenção de ferramentas de metal duro, conhecidos comercialmente por insertos de metal duro.

Figura 12 - Processo de Fabricação do Metal Duro



Fonte: Mitsubishi, 2018

O objetivo da sinterização é garantir que tenha uma ligação atômica entre as partículas do material WC₂₀Co e suas variantes. Após a sinterização, o material adquire propriedades de alta dureza e alta resistência ao desgaste, por outro lado fica extremamente frágil e com pouca resistência ao impacto.

2.14 Características e Propriedade dos Sinterizados

As características e propriedades dos metais duros podem ser determinados através de ensaios mecânicos (compressão), dureza e microdureza, determinação da densidade, tamanho de grão, condutividade térmica, contração volumétrica e análise da microestrutura através da microscopia ótica ou microscopia eletrônica de varredura [46]. Conhecer as propriedades dos sinterizados é fundamental para uma correta avaliação do comportamento do material durante o processo de aquecimento das ligas.

Durante a sinterização o metal duro sofre altas taxas de contração devido a molhabilidade do WC na fase líquida, que acontece na faixa de 1300 °C. Durante a fase de resfriamento, o cobalto retém em solução 4 % de carboneto de tungstênio até atingir o estado sólido, que ocorre a 1275 °C [47].

2.15 Atmosferas de Sinterização

A sinterização pode correr em diversas atmosferas e, sobre este assunto, existem estudos desde a década de 50 [48]. A atmosfera tem como função permitir ou não reações químicas nas superfícies dos materiais. Para realizar a limpeza e evitar a oxidação em altas temperaturas, atmosferas redutoras são empregadas nos processos. Também é importante para controlar a redução dos poros nos estágios finais da sinterização, que depende da difusibilidade dos gases confinados na estrutura cristalina. E por fim, também altera a velocidade do crescimento de grãos [49] [50].

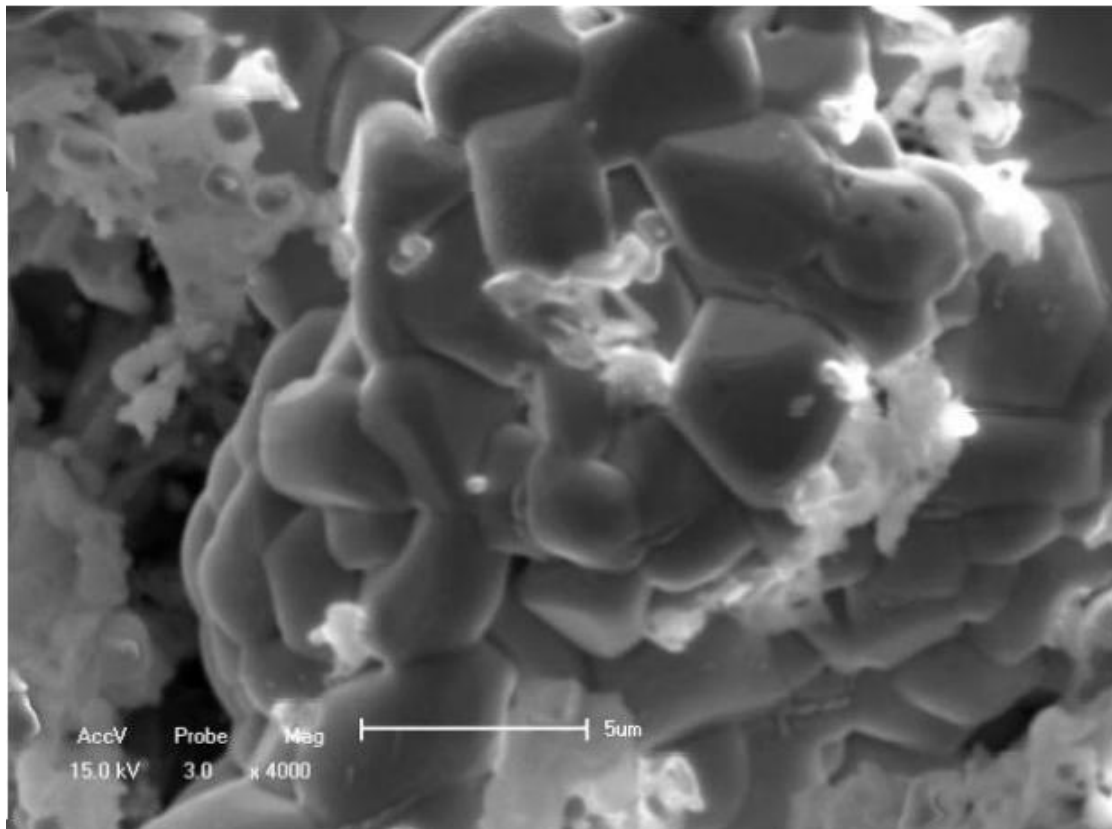
Os principais gases utilizados para a sinterização são o hidrogênio e o argônio, onde o hidrogênio apresenta melhores resultados de densificação, atingindo níveis próximos ao teóricos. Já a atmosfera de argônio resulta em um acabamento superficial melhor e por ser um gás inerte, possui menor periculosidade porque não provoca explosão quando exposto altas temperaturas [2].

2.16 Molhabilidade

Conhecer previamente o comportamento da molhabilidade dos metais selecionados para unir as superfícies do carboneto de tungstênio é de grande importância porque permite compreender como o metal vai se difundir e dissolver durante a fase líquida [51]. Por exemplo, o cobalto tem a função de fazer uma ligação dúctil na matriz do carboneto durante a fase líquida da sinterização e em função da alta molhabilidade, permite obter altas densidades dos sinterizados [52].

A Figura 13 apresenta a micrografia da microestrutura da amostra de WC-20Co sinterizada, na parte clara da imagem é possível observar que o cobalto envolve o carbeto de tungstênio, unindo assim as partículas [7].

Figura 13 - Micrografia da amostra de WC-20Co



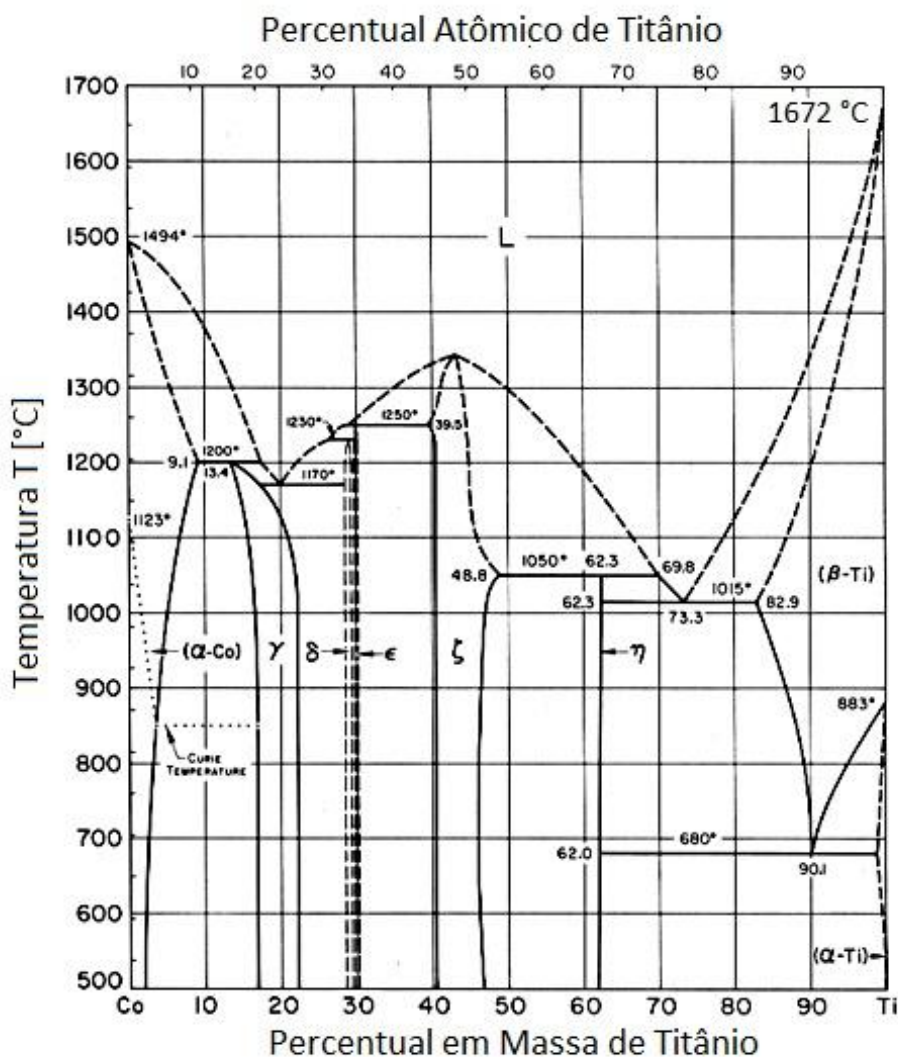
Fonte: Torres, 2009

2.17 Influência do Ti no Cobalto

O cobalto e o titânio são importantes elementos de liga para ligas de alta temperatura, como as de níquel e as superligas que tem o cobalto como base. A alta miscibilidade entre os elementos pode ser observado no diagrama de fases binárias do Co-Ti da Figura 14, onde são apresentadas as diversas fases formadas entre ambos [10].

A temperatura de fusão congruente de Co-Ti varia de 1170 °C a 1494 °C, onde as fases Co-Ti (β -Ti) e Co₃-Ti (α - Co) possuem uma relação de ordem e desordem. Também nota-se uma pequena área de ordenação fase β -Ti próxima ao ponto eutético rico em Ti [10].

Figura 14 - Diagrama de fases binárias do Co-Ti



Fonte: <https://www.infomet.com.br>

2.18 Principais aplicações do metal duro

Os carbetos cementados possuem muitas aplicações em diferentes áreas da indústria, incluído a automotiva, aeroespacial, energia, mineração, entre outras [55]. Nas aplicações de usinagem, o metal duro é usado sob a forma de inserto instalado em ferramentas. Também é um excelente material para suportar altas temperaturas e cargas dinâmicas, devido a sua elevada tenacidade à fratura [1].

A Figura 15 apresenta diversas ferramentas de corte fabricadas a partir do metal duro para aplicações na usinagem de metais. Através dos processos de conformação, pode-se obter quase qualquer forma do inserto.

Figura 15 - Ferramentas de carbeto cementado para máquinas de corte

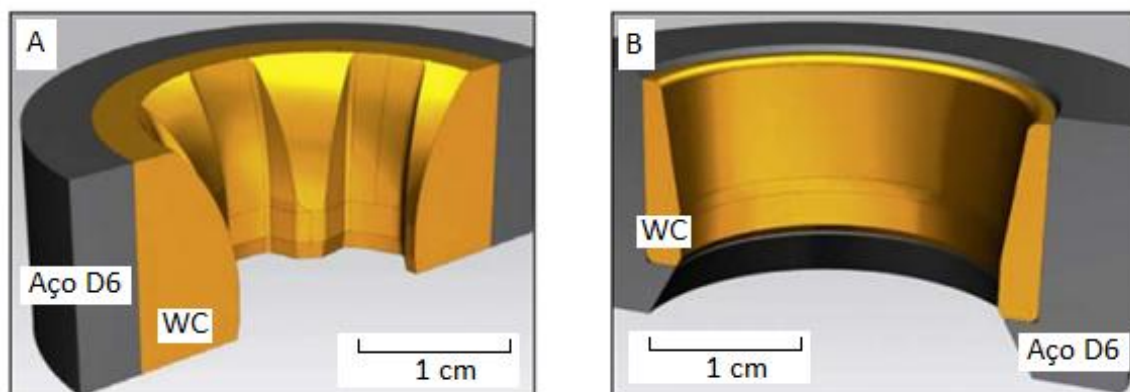


Fonte: <https://www.itia.info>

Um exemplo de material para ferramental é o CERMET, cujo nome é uma combinação das palavras cerâmica e metal. Inicialmente eram compostos por carbeto de titânio e níquel, mas atualmente o níquel não está sendo utilizado. Sendo substituído por partículas de carbonitreto de titânio Ti (C,N), uma segunda fase dura de titânio, nióbio, tungstênio (C,N) e um ligante de cobalto rico em W. Apresentam como características, reduzida tendência à abrasão e melhor resistência ao desgaste, se comparado com os metal duro [56], além de apresentar boa resistência à corrosão.

A Figura 16 mostra matrizes de trefilação fabricadas com elementos composto de metal duro. Estas matrizes são compostas de metal duro na parte interna e revestidas com aço D6 para aumentar a resistência. O titânio é adicionado em algumas matrizes como elemento de liga a fim de aumentar a repetência à corrosão.

Figura 16 - Matrizes de trefilação padrão: com perfil (esquerda) e cilíndrica

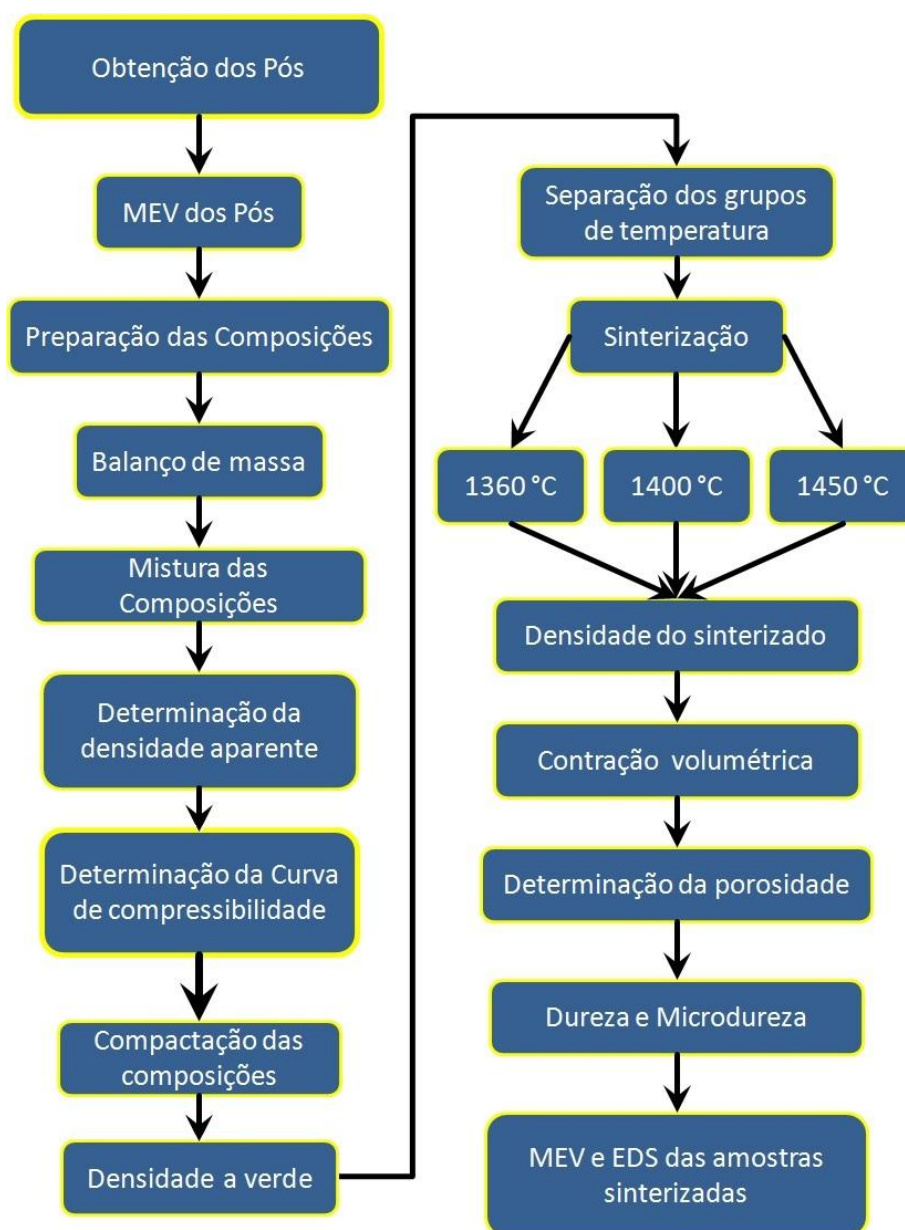


Fonte: <https://www.ceratizit.com>

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Optou-se por trabalhar as características do processo de compactação e sinterização do metal duro na composição WC-20Co, devido a este ter sido adquirido comercialmente e servir de base para outras composições. O fluxograma da Figura 17 apresenta um resumo do procedimento experimental adotado para caracterizar as diferentes combinações de propriedades obtidas a partir da adição de Titânio ao Carbetto de Tungstênio.

Figura 17 - Fluxograma do trabalho desenvolvido



Fonte: autor

3.1 Materiais e Misturas

Para o desenvolvimento do estudo, partiu-se do pó de WC-20Co (G40 - SANDVIK) e pó de Titânio com 99,5 % de pureza e tamanho de grão menor que 325 mesh, fornecido pela empresa Alfa Aesar.

Com a definição do material que seria utilizado, o Carbetto de Tungstênio com 20 % de Cobalto (WC20Co) e o Titânio (Ti) foram pesados em uma balança analítica com capacidade para até 210 g e divisão de 0,0001 g, onde foram preparadas amostras nas seguintes quantidades do WC20Co: 100 gramas, 99 gramas, 98 gramas, 95 gramas, 90 gramas e 85 gramas. A seguir adicionou-se 1 grama de titânio ao conteúdo de 99 gramas de WC20Co, 2 gramas de Ti aos 98 gramas de WC20Co, 5 gramas aos 95 gramas de WC20Co, 10 gramas aos 90 gramas de WC20Co e 15 gramas aos 85 gramas de WC20Co, totalizando de 100 g de cada composição, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Balanço de massa das composições de WC20Co e Ti

Percentual de WC-20Co	Percentual de Ti	Quantidade de Ti em Massa [g]
100 %	0 %	0
99 %	1 %	1
98 %	2 %	2
95 %	5 %	5
90 %	10 %	10
85 %	15 %	15

Fonte: autor

Após as amostras estarem devidamente separadas, foram acondicionadas em vasilhame adequado para possibilitar a mistura. O material pesado foi misturado manualmente por aproximadamente cinco minutos a fim de garantir a maior homogeneidade possível. Após a mistura estar completa, dividiu-se o pó em quantidade de aproximadamente 10 g para possibilitar a compactação, estando estes prontos para a etapa de compactação.

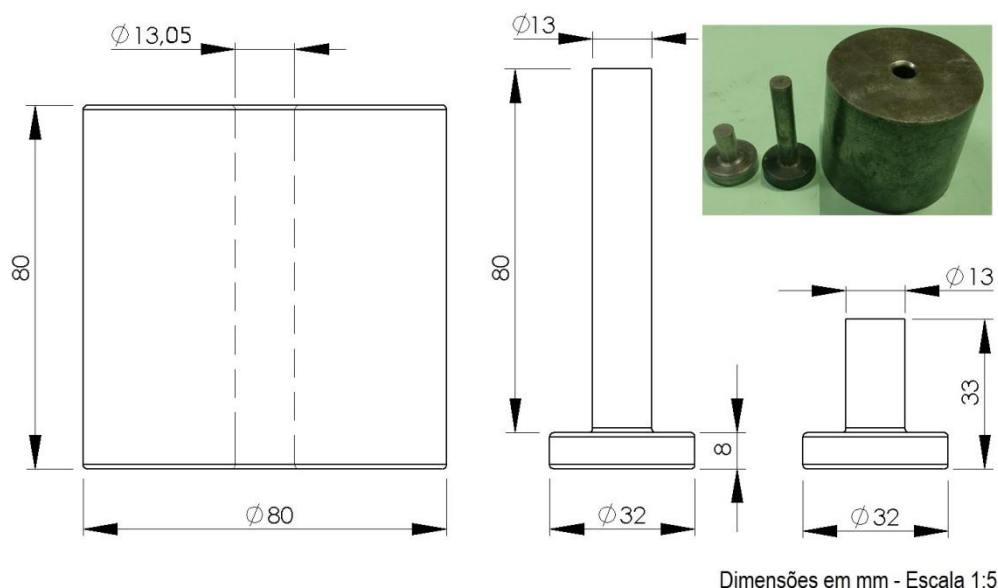
Após ter todas as porções de cada composição devidamente separadas, iniciou-se o processo de compactação do material. Foram fabricadas 10 amostras de cada composição, totalizando 60 amostras.

3.2 Compactação

Para o processo de sinterização, um conjunto de três amostras de cada composição foram sinterizadas em cada temperatura analisada. Com isso, uma amostra de cada composição sobrou para eventual análise posterior, principalmente para comparar a contração linear e volumétrica ocorrida nas amostras sinterizadas.

Com o material das amostras devidamente segregados, utilizou-se o conjunto matriz e punção mostrados na Figura 18. A matriz e o punção foram limpos e lubrificados com pó de estearato de zinco a fim de reduzir o atrito entre o pó e a matriz de compactação.

Figura 18 - Matriz de compactação utilizada para a compactação das amostras

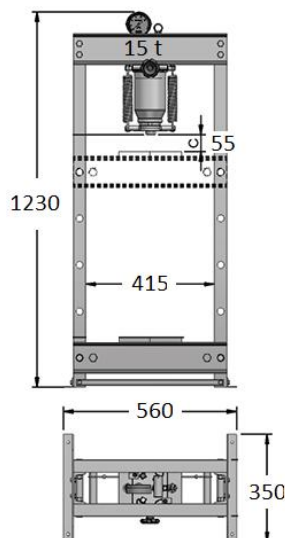


Fonte: Compilação do autor

A matriz foi fabricada para que os corpos de prova tivessem um tamanho ideal para possibilitar a sinterização em laboratório, onde o diâmetro das amostras é de 13 mm e a altura varia conforme a quantidade de material depositado no interior da matriz, que geralmente fica entre 10 mm a 14 mm de altura.

Com a matriz limpa e lubrificada com Estearato de Zinco, colocou-se o pó metálico dentro a fim de passar para a etapa de compactação. Para a compactação das amostras, usou-se uma prensa hidráulica manual modelo 15ST fabricada pela BOVENAU com capacidade de 15 toneladas conforme a Figura 19.

Figura 19 - Prensa hidráulica manual com capacidade de 15 toneladas utilizada para compactar as amostras



Fonte: auto www.bovenau.com.br

Como a prensa manual e tem a pressão de compactação elevada através do bombeamento manual, a maior carga foi aplicada de uma única vez, ao final, a fim de que não ocorresse a delaminação das amostras.

Para um melhor controle do processo, cada uma das amostras foi numerada e identificada com grupo de temperatura na qual foram sinterizadas, conforme a Tabela 2. Esta etapa foi determinante para possibilitar a correta identificação de cada amostra até o fim de todas as análises.

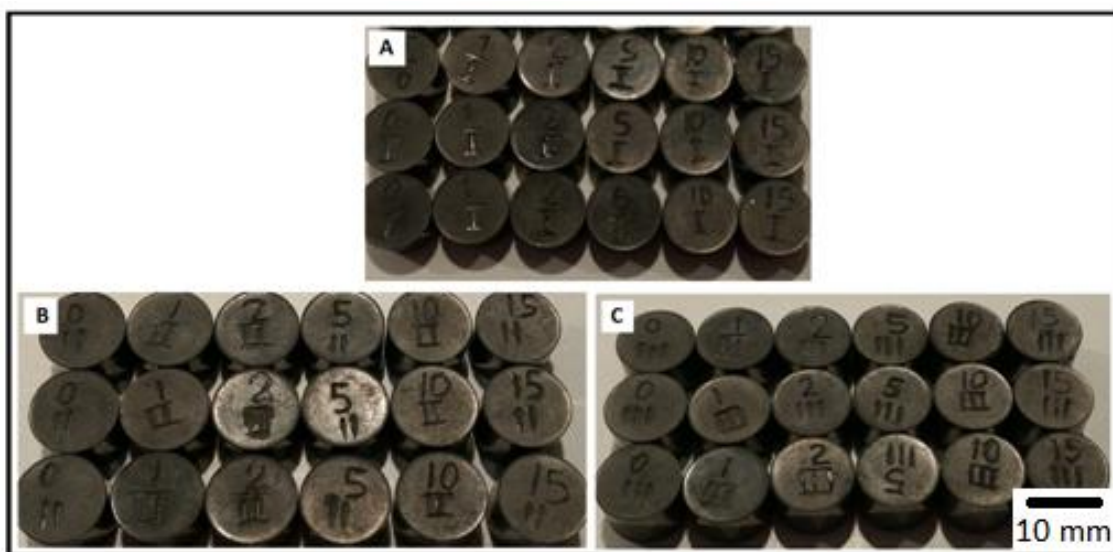
Tabela 2 - Separação das amostras em três grupos de temperatura com todos os percentuais de titânio

Massa de Titânio	Percentual de Titânio	Temperatura T [°C]		
		1360 Grupo I	1400 Grupo II	1450 Grupo III
0 g	0 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras
1 g	1 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras
2 g	2 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras
5 g	5 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras
10 g	10 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras
15 g	15 %	3 Amostras	3 Amostras	3 Amostras

Fonte: autor

Na Figura 20 , estão destacadas as amostras verdes de WC20Co e suas variações de titânio obtidas após o processo de compactação. As amostras foram divididas em três grupos de temperatura para a sinterização em 1360 °C (Grupo I - figura A), 1400 °C (Grupo II - Figura B) e 1450 °C (Grupo III - Figura C). Para um controle de todas as amostras até a etapa de análise, foram realizadas gravações de forma permanente através de entalhes com uma ferramenta cortante antes das amostras serem levadas ao forno.

Figura 20 - Amostras verdes de WC20Co e variantes de WC20Co com Ti



Fonte: Compilação do autor

3.3 Sinterização

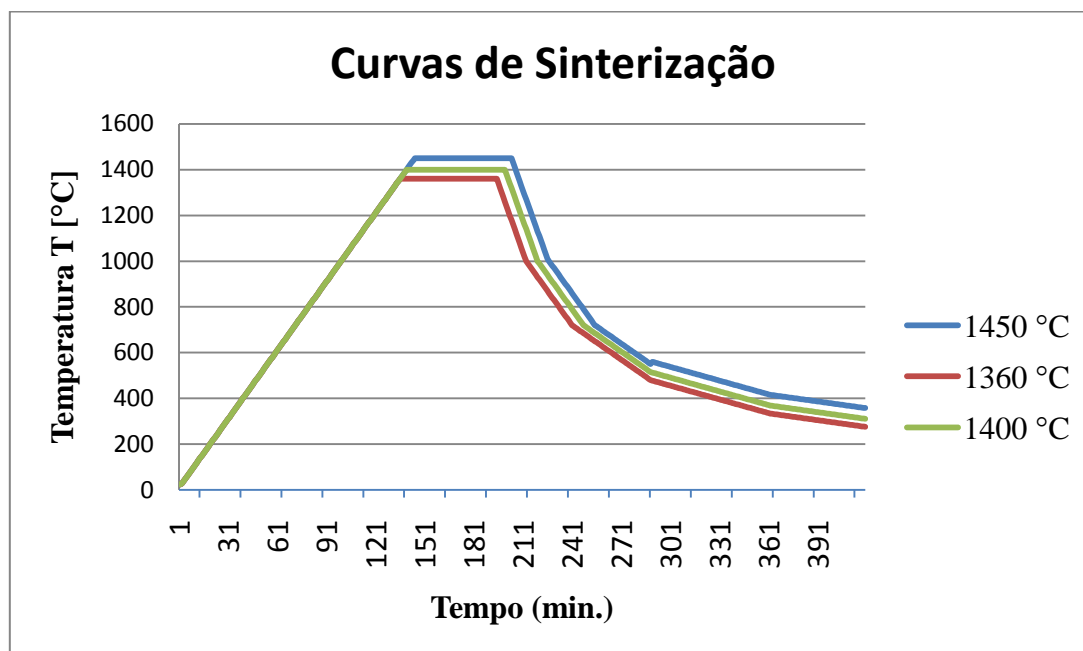
Após os processos de compactação, identificação e separação descritos acima estarem concluídos, as amostras foram divididas em três grupos distintos a fim de realizar a sinterização em três temperaturas diferentes. A seleção da temperatura de sinterização das amostras partiu de parâmetros já estabelecido na literatura onde variaram de 1360 °C até 1450 °C. Os parâmetro foram extraídos do catálogo da SANDVIK (Figura 21) que forneceu alguns parâmetros iniciais para o estudo.

Figura 21 - Temperatura de Sinterização para cada classe de material

Classes SANDVIK	Composição Química (peso %)							Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza		Tamanho do grão Sinterizado (µm)
	WC	Co	Ni	Cr ₃ C ₂	TiC	TaC + NbC	Outros Elementos			Vickers (HV30)	Rockwell (HRA)	
K45	84.5	15	-	0.5	-	-	-	1360	13.96	1210	88.3	2.0
G30	85	15	-	-	-	-	-	1360	14.00	1030	86	5.0
G40	80	20	-	-	-	-	-	1360	13.55	910	84.6	5.0
P30S	80.5	9.5	-	-	5	5	-	1450	13.00	1400	90.4	2.0
P40S	79	11	-	-	5	5	-	1450	12.90	1350	89.8	2.0
M10	83.95	6.0	-	-	7.38	2.65	-	1450	12.85	1650	92.5	1.5

Fonte: Adaptado da Sandvik

As amostras de WC20CoTi dos três grupos de temperaturas foram sinterizadas de acordo com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até as temperaturas de 1360 °C, 1400 °C e 1450 °C respectivamente conforme a Figura 22. Foram mantidas nesta temperatura por um período de 60 minutos até o desligamento do forno. O resfriamento das amostras ocorreu dentro do forno com o gás argônio circulando até as amostras atingirem uma temperatura próxima a do ambiente.

Figura 22 - Curvas de sinterização das amostras de WC-20CoTi nas três temperaturas

Fonte: autor

3.4 Atmosfera de sinterização

A atmosfera de sinterização é muito importante para garantir que as amostras não sofram o processo de oxidação com o oxigênio, para tanto, foi escolhida a atmosfera de argônio para proteger as amostras. Por ser um gás inerte, o argônio apresenta menores riscos se comparado ao hidrogênio, o que torna o processo de sinterização mais seguro.

3.5 Base de sinterização

Além da atmosfera de sinterização, é importante escolher uma base adequada para auxiliar na proteção das amostras. Foi escolhida a base de grafite (Figura 23) a fim de manter o controle do carbono livre do metal duro. Mantendo a composição do carbeto com o percentual de carbono acima de 6,14.

Figura 23 - Base de grafite para proteção das amostras



Fonte: autor

3.6 Forno utilizado para a Sinterização

O forno utilizado foi o Forno Tubular Sanchis (Figura 24) com faixa de operação de 400 °C até 1600 °C. O equipamento foi disponibilizado pelo laboratório de metalurgia do Instituto Federal Sul Rio Grandense / Campus Sapucaia do Sul. O forno está equipado com controlador de temperatura N1100, o que permitiu realizar as rampas de aquecimento com bastante exatidão, garantindo assim um controle do processo.

Figura 24 - Forno tubular Sanchis com controlador de temperatura com faixa de operação entre 400 °C até 1600 °C



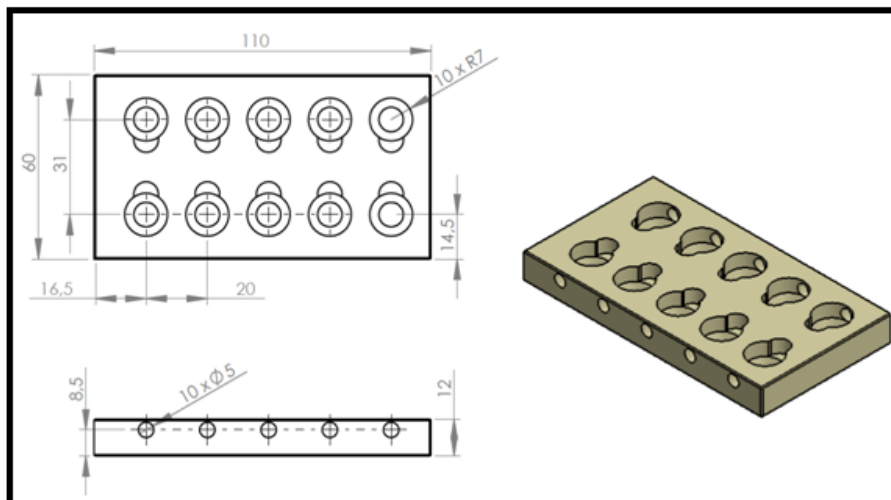
Fonte: www.sanchis.com.br

3.7 Ferramenta para auxiliar no processo de preparação das amostras

Como o material WC20Co e suas derivações são muito duras (entre 50 e 60 HRC), fabricou-se uma ferramenta para a fixação das amostras a fim de possibilitar um desbaste prévio na retífica, este procedimento gerou uma economia de tempo para as etapas de preparação das amostras, principalmente nas etapas de lixamento, já que as amostras estavam perfeitamente planas e com baixa rugosidade superficial. O objetivo da ferramenta é permitir a fixação de até dez amostras por vez sobre a mesa magnética da retificadora.

A ferramenta foi inicialmente desenvolvida em CAD 3D SolidWorks conforme a Figura 25. Como as amostras possuem um formato cilíndrico, observou-se a necessidade de existir ao menos três pontos de contato para a fixação segura das amostras no porta amostras.

Figura 25 - Projeto da Ferramenta para fixação das amostras na mesa magnética da retificadora



Fonte: autor

Na Figura 26 pode-se observar uma imagem (A) da ferramenta sem as amostras, na imagem (B) como as amostras ficam fixas e na imagem (C) durante o processo de retífica de um conjunto de dez amostras ao mesmo tempo.

Figura 26 - Ferramenta para fixação das amostras na mesa magnética da retificadora



Fonte: autor

3.8 Preparação da superfície das amostras

Após um passe na retífica, como todas as amostras estavam com uma das faces plana, as etapas de lixamento foram aceleradas de forma significativa. O processo de lixamento foi iniciando com um lixa com grão de 800 *mesh*, passando posteriormente para uma lixa com grão de 1000 *mesh*. Após a etapa de lixamento, o polimento foi feito em uma politriz com uso de óxido de alumina para o acabamento final.

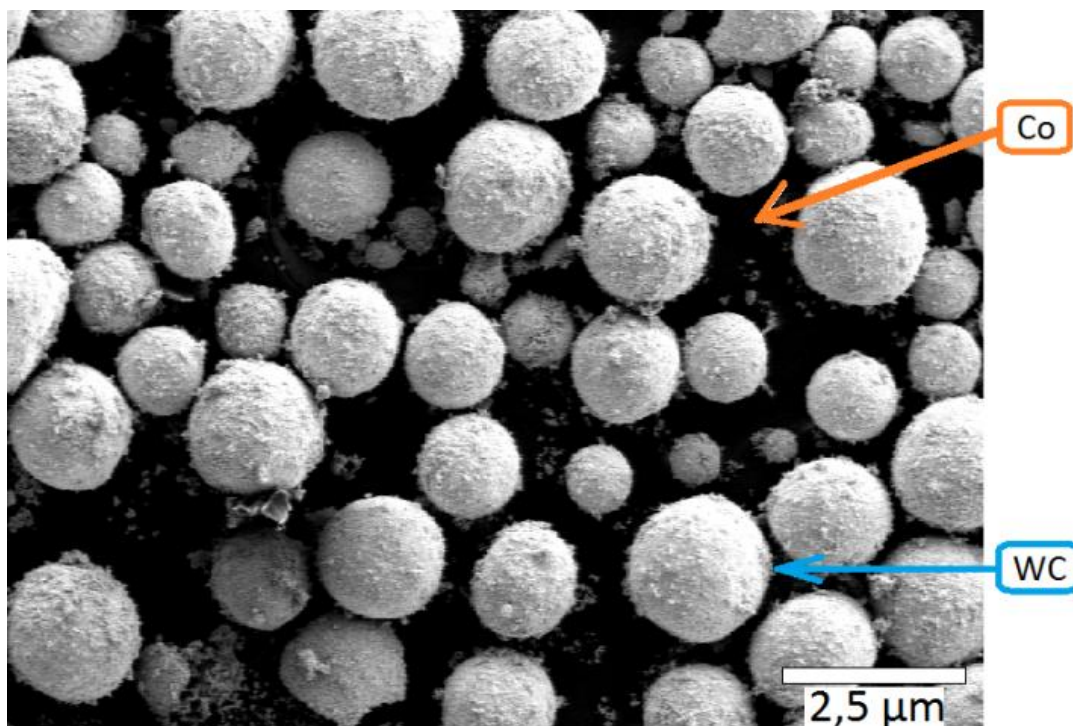
A etapa de preparação das amostras foi fundamental e possibilitou que o ensaio de microdureza tivesse a exatidão aumentada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão apresentados os resultados de densificação, contração volumétrica, dureza e microdureza obtidos das amostras. As micrografias da microestrutura foram realizadas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN cedido pelo laboratório LAPROM situado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

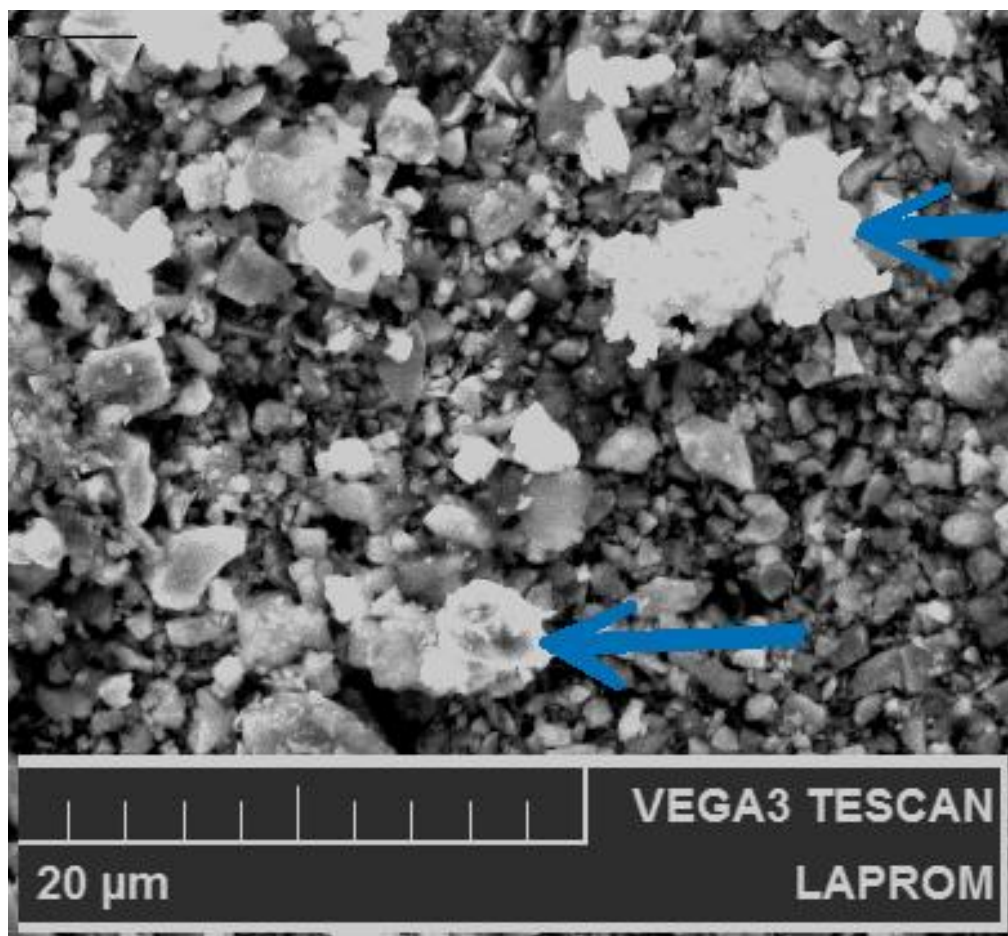
O processo foi iniciado pela análise do pó para identificar a morfologia e composição antes da realização das misturas. A Figura 27 apresenta as partículas de WC-20Co, onde nota-se que cobalto e as partículas de WC estão uniformemente distribuídas.

Figura 27 - Micrografia da mistura do pó de WC-20Co



Fonte: autor

O pó de estearato de zinco fornecido pela empresa Alkallis Brasil, serviu como lubrificante e é exibido na Figura 28 como partículas irregulares de tamanho variando entre 1 a 10 μm (indicado com setas azuis). Foi acrescentado 1% de lubrificante em cada conjunto de amostras.

Figura 28 - Micrografia do estearato de zinco

Fonte: autor

4.1 Amostras descartadas

As amostras de WC20Co com 10% e 15% de Ti, nas três temperaturas, não obtiveram uma boa densificação como é possível observar na Figura 33. Como resultado, a alta porosidade acabou fragilizando demasiadamente as amostras e por esta razão não foram feitas análises de dureza, MEV e EDS. Comprovou-se que nestas temperaturas de sinterização e com estes percentuais de Ti, o material não tem aplicações práticas devido a fragilidade apresentada. Na Figura 29 é possível observar uma comparação entre as amostras a verde (no fundo) e as amostras sinterizadas em 1360 °C (primeiro plano da imagem). As amostras A e B obtiveram contrações muito baixas, permanecendo com quase o mesmo volume das amostras não sinterizadas.

Figura 29 - Comparação entre as amostras a verde (no fundo) e as amostras sinterizadas em 1360 °C (primeiro plano da imagem) - Amostras A e B descartadas



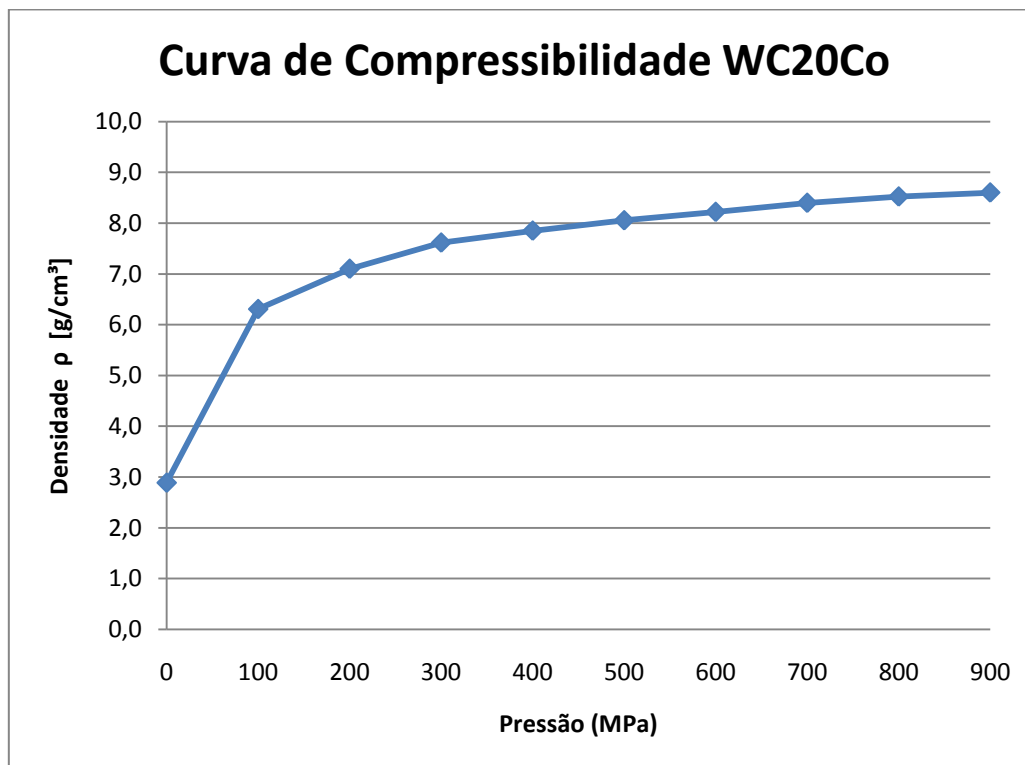
Fonte: autor

Outros estudos com temperaturas mais elevadas ou em outras atmosferas seriam necessários para encontrar condições de temperatura e atmosfera que permitissem a densificação e conseqüente aumento de resistência mecânica das amostras.

4.2 Curva de Compressibilidade / Caracterização do Pó de WC20Co

A Figura 30 mostra a curva de compressibilidade do WC20Co, onde a densidade varia em função da pressão de compactação. É possível observar que acima de 400 MPa de pressão a densificação não aumenta na mesma proporção observada de 100 MPa a 300 MPa, mesmo tendo um leve incremento. É importante considerar que o primeiro ponto da curva é a densidade aparente do material. A determinação deste parâmetro é importante para a caracterização do material a fim de conhecer qual a mínima e máxima pressão admissível que garanta uma densificação adequada e sem comprometer a matriz e o equipamento empregados no processo e também para não gastar energia além do necessário.

Figura 30 - Curva de Compressibilidade do WC20Co - Densidade a verde do WC20Co com o aumento da pressão de compactação



Fonte: autor

Para a compactação das demais amostras utilizou-se a pressão de 600 MPa, que está coberta pela faixa de pressão encontrada na literatura, além de realizar a compactação sem comprometer a integridade mecânica da matriz. Essa pressão tornou viável também a realização da compactação na prensa hidráulica manual disponível no laboratório do Instituto Federal do Rio Grande do Sul - Campus Sapucaia do Sul/RS.

4.3 Densidade aparente

A densidade aparente do pó de WC20Co e suas variantes foi calculada dividindo-se a massa do material pelo volume ocupado pelo mesmo sem estar compactado. O resultado é a densidade aparente, que é expressa em g/cm³. O procedimento foi realizado com o emprego do funil de hall segundo as seguintes etapas:

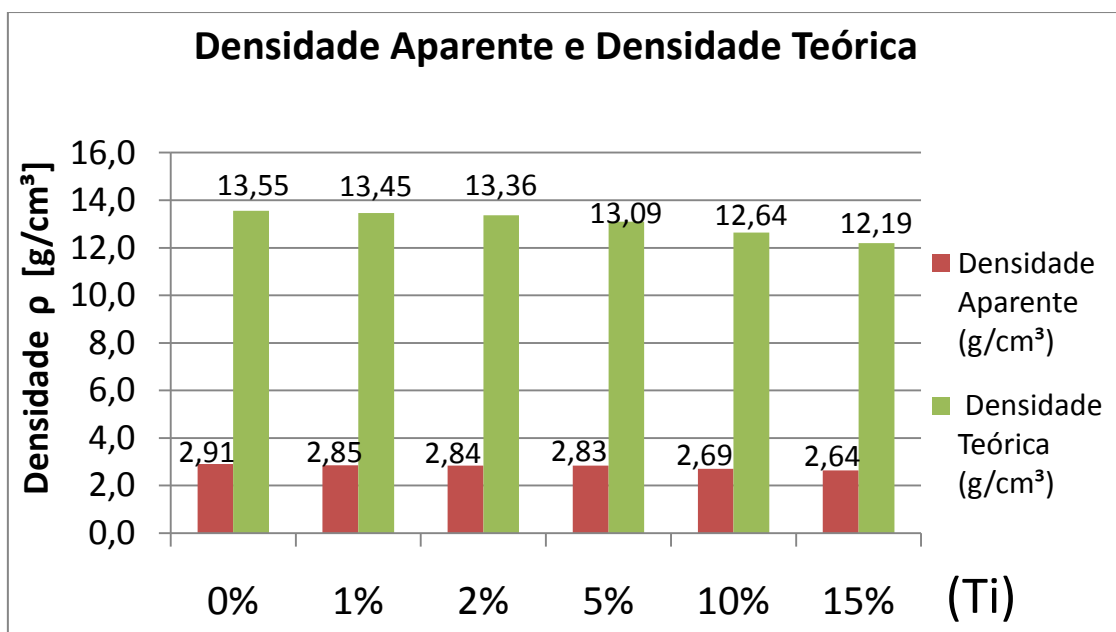
- 1 - O furo do funil foi obstruído;
- 2 - O funil foi preenchido com pó de WC20Co;
- 3 - Deixou-se o recipiente coletor encher até transbordar;

- 4 - O excesso de pó sobre o recipiente foi raspado;
- 5 - Realizou-se a pesagem do pó;
- 6 - O peso do pó foi dividido pelo volume do recipiente.

Conhecer esta propriedade é importante para que se possa fazer a escolha correta da matriz e da prensa envolvida no processo. A densidade aparente calculada para o WC20Co foi de 2,91 g/cm³. A densidade das demais composições estão apresentadas no APENDICE C.

Na Figura 31 pode-se observar que densidade aparente teve um decréscimo com o aumento da quantidade de metal presente na mistura. Isto ocorre porque o Ti tem uma densidade consideravelmente inferior ao do Carbetto de Tungstênio. Também é possível verificar a diferença entre a densidade aparente e densidade teórica.

Figura 31 - Densidade aparente e densidade teórica das amostras de WC20Co nas diferentes concentrações de Ti



Fonte: autor

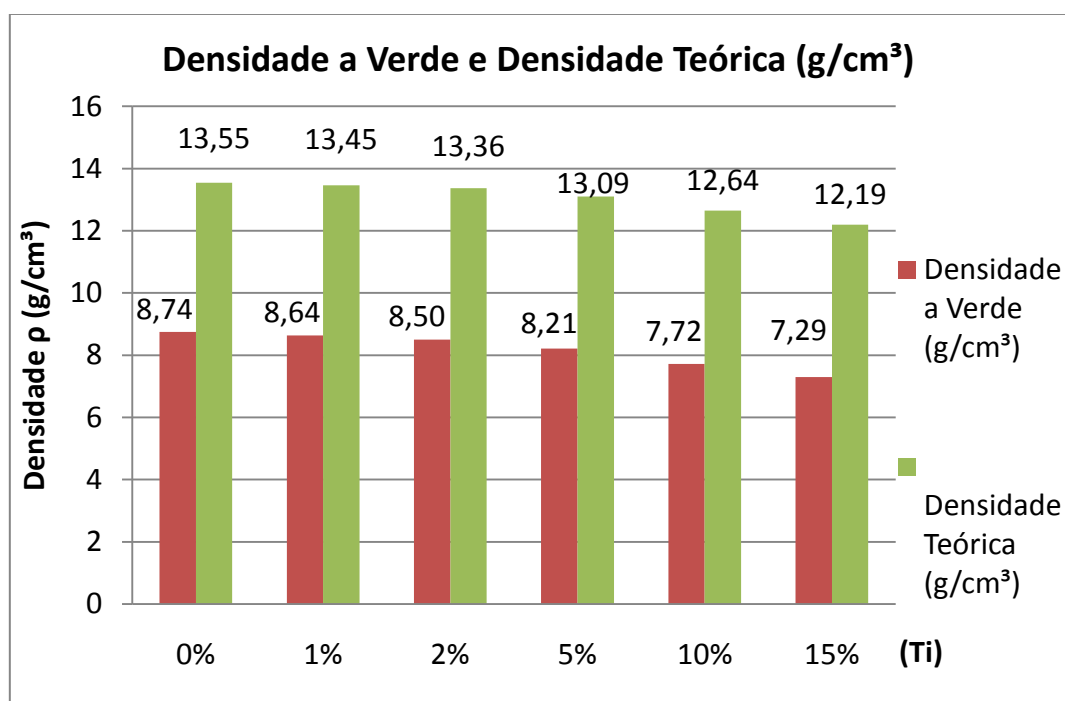
4.4 Densidade a Verde

A densidade a verde foi calculada através da relação de peso e volume de cada amostra apenas compactada. É importante conhecer o resultado para que se possa comparar com a densidade do material depois de sinterizado, onde é possível comprovar

se houve ou não contração volumétrica, o que também é um indicativo de que o processo de sinterização efetivamente ocorreu.

A tabela do APENDICE D apresenta os resultados obtidos nas diferentes concentrações de Ti e a Figura 32 apresenta a comparação entre os resultados de densidade a verde e densidade teórica do WC20Co para as diferentes concentrações de Ti, expresso g/cm³. Pode-se observar também que, conforme esperado, a densidade diminui com o aumento da concentração de titânio.

Figura 32 - Densidade a verde e densidade teórica do WC20Co em função dos diferentes percentuais de titânio



Fonte: autor

4.5 Contração Volumétrica

A Tabela 3 apresenta o percentual de contrações volumétrica das composições de metal duro obtida nas diferentes concentrações de Ti após a sinterização. O resultado é a média obtida para um conjunto de três amostras estudadas para cada caso. Os dados de contração volumétrica, juntamente com a densidade aparente, são extremamente importantes, pois permitem os cálculos para desenvolvimento e projeto das ferramentas de compactação. A maior variação da contração volumétrica ocorreu nas amostras com

menor concentração de Ti, independente do tempo e temperatura de sinterização aqui estudados.

Tabela 3 - Contração volumétrica das amostras em função da concentração de Ti em cada grupo de temperatura

Temperatura T (°C) (Grupo)	% Ti	Volume do sinterizado (cm ³)	Volume da amostra a Verde (cm ³)	Contração Volumétrica (%)
1360 (I)	0	0,72	1,13	36,82
	1	0,80	1,14	29,21
	2	0,85	1,16	26,58
	5	1,00	1,19	15,75
	10	1,24	1,28	3,18
	15	1,31	1,33	2,09
1400 (II)	0	0,72	1,13	36,36
	1	0,74	1,14	34,62
	2	0,76	1,16	34,12
	5	0,87	1,19	26,81
	10	1,25	1,28	2,62
	15	1,32	1,33	1,23
1450 (III)	0	0,73	1,13	35,54
	1	0,73	1,14	35,34
	2	0,76	1,16	34,09
	5	0,87	1,19	26,79
	10	1,60	1,28	124,73
	15	1,47	1,33	109,85

Fonte: autor

A baixa contração observada nas amostras com concentração de 10 % e 15 % decorrem da falta de energia térmica para a cinética de difusão, fazendo que a densificação seja muito próxima das amostras a verde.

4.6 Densidade do Sinterizado

Através do método de Arquimedes (Norma MPIF-95), foi determinada a densidade do sinterizado conforme a Tabela 4. Como a densidade do material metálico adicionado na composição possui uma densidade menor, esperava-se que o valor decrescesse com o aumento de Ti na composição. A medida da densidade do sinterizado

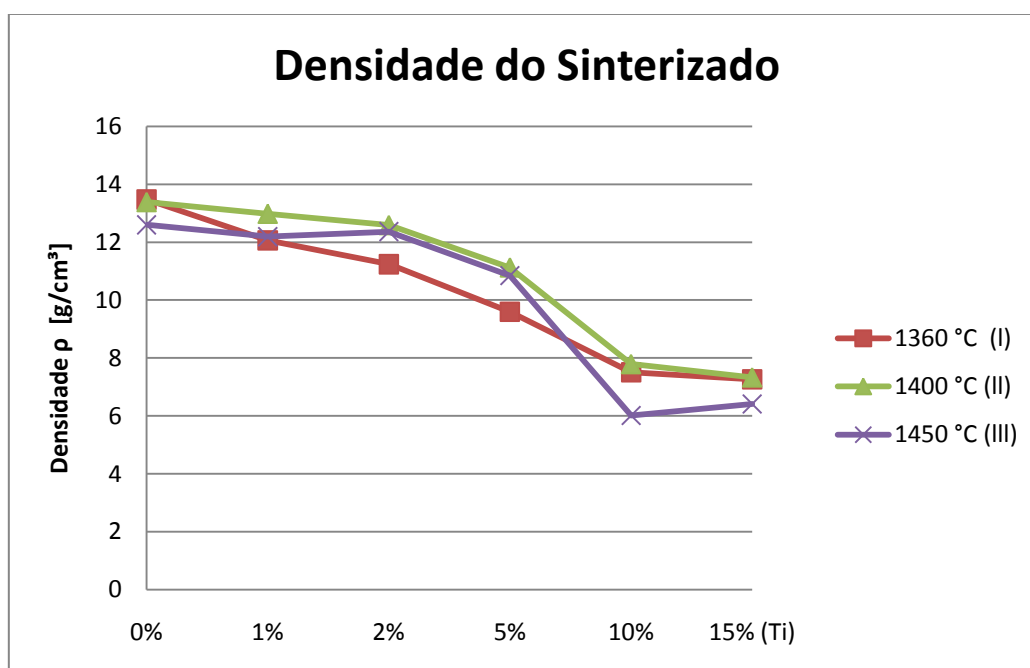
é um aspecto muito importante a ser avaliado, pois a partir deste parâmetro, se obtém o valor de densificação.

Tabela 4 - Densidade média do sinterizado para o três grupos de temperatura

% Ti	1360 (I)	1400 (II)	1450 (III)
	Densidade (g/cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Densidade (g/cm ³)
0	13,47	13,38	12,59
1	12,06	12,98	12,18
2	11,23	12,58	12,36
5	9,59	11,12	10,84
10	7,50	7,79	6,01
15	7,26	7,33	6,41

Para uma melhor representação, a Figura 33 apresenta os mesmos dados da Tabela 4 para as três temperaturas de sinterização. Cada ponto do gráfico representa a média de resultado para três amostras.

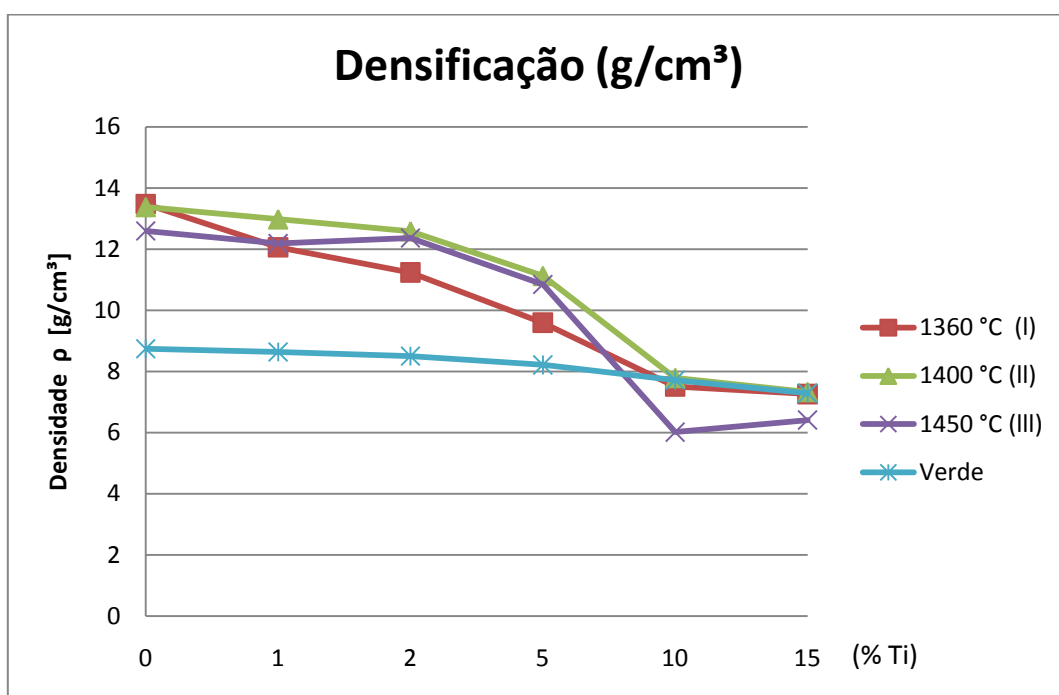
Figura 33 - Densidade do sinterizado em função da concentração de Ti para cada grupo de temperatura



Fonte: autor

Para auxiliar no processo de comparação, os dados de densidade a verde e densidade do sinterizado foram sobrepostos no gráfico da Figura 34. Em todas as concentrações de Ti, foi possível observar que em 1400 °C ocorreu a maior densificação do material, indicando que nesta temperatura a sinterização ocorreu de maneira mais eficiente.

Figura 34 - Resultado geral de densificação das amostras em cada temperatura de sinterização



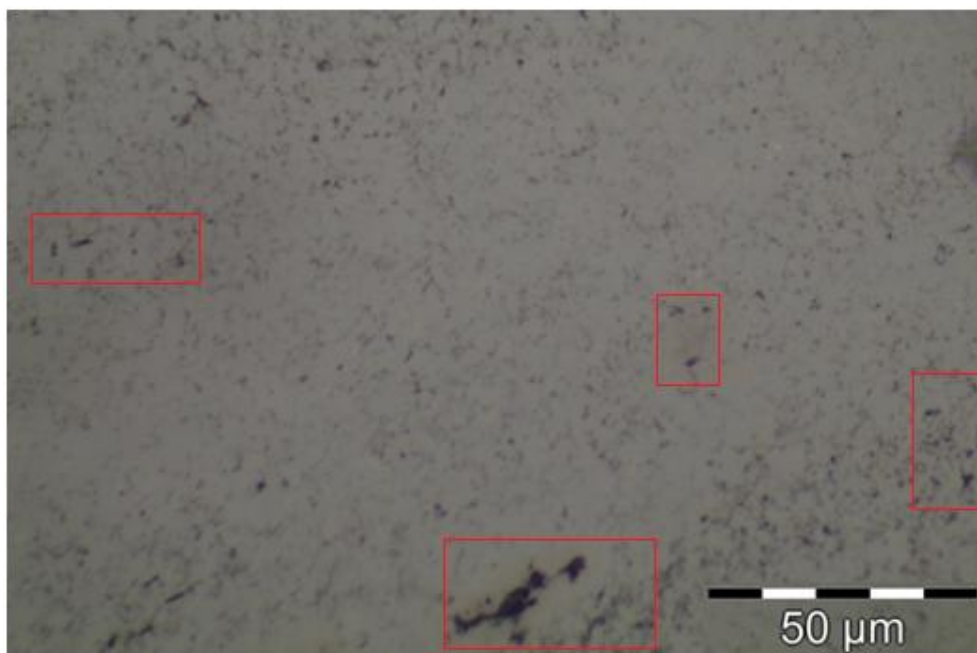
Fonte: autor

4.7 Porosidade

Para se avaliar a porosidade do metal duro utilizou-se dois métodos. O primeiro consistiu em uma micrografia em um microscópio ótico e o segundo foi a determinação da porosidade através da comparação com a densidade teóricas dos constituintes do metal duro. A Figura 35 apresenta, dentro dos retângulos, a porosidade da superfície de uma amostra sinterizada a 1400 °C com 1 % de Ti. Na imagem é possível notar a presença de poros de tamanho entre 1 μm e 2 μm .

A amostra não sofreu nenhum ataque químico, foi apenas retificada até ficar plana a fim de facilitar o lixamento e posterior polimento.

Figura 35 - Porosidade da superfície de uma amostra sinterizada a 1400 °C com 1 % Ti



Fonte: autor

Na Tabela 5 são apresentados os valores da porosidade real obtidos em função da concentração e temperatura para todas as amostras. Novamente observa-se que os melhores resultados são obtidos na faixa de 1400 °C para as concentrações entre 1 % e 2 % de Ti, que obtiveram uma porosidade relativa de apenas 3,56 % e 5,85 % respectivamente.

Tabela 5- Densidade teórica vs. densidade relativa e porosidade relativa.

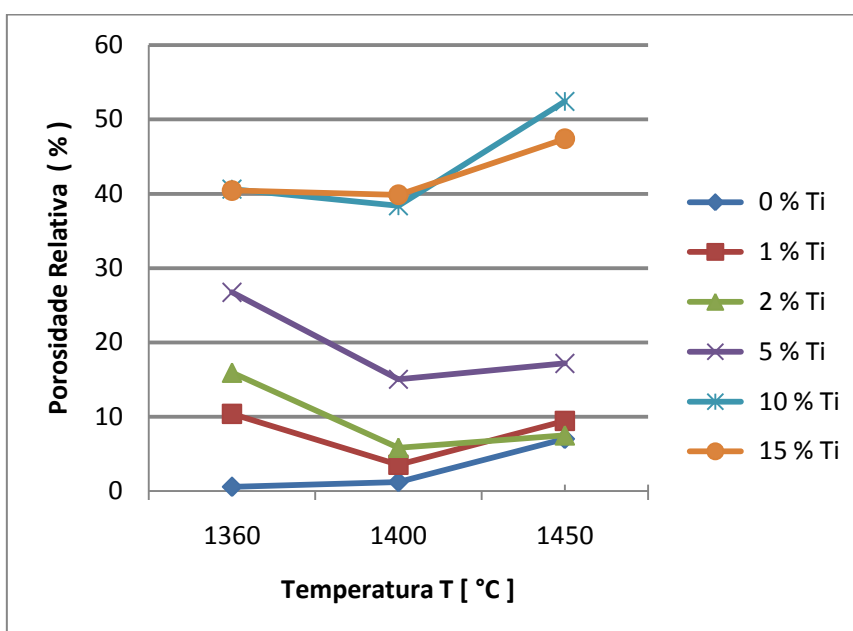
Temp.	%Ti	Densidade (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Relativa	Porosidade Relativa
Grupo					
1360 °C (I)	0	13,47	13,55	99,42%	0,58%
	1	12,06	13,46	89,61%	10,39%
	2	11,24	13,37	84,06%	15,94%
	5	9,59	13,10	73,25%	26,75%
	10	7,51	12,65	59,37%	40,63%
	15	7,26	12,19	59,56%	40,44%
1400 °C (II)	0	13,38	13,55	98,76%	1,24%
	1	12,98	13,46	96,44%	3,56%
	2	12,59	13,37	94,15%	5,85%
	5	11,13	13,10	84,95%	15,05%
	10	7,79	12,65	61,61%	38,39%
	15	7,33	12,19	60,13%	39,87%

1450 °C (III)	0	12,60	13,55	92,97%	7,03%
	1	12,19	13,46	90,56%	9,44%
	2	12,36	13,37	92,49%	7,51%
	5	10,85	13,10	82,82%	17,18%
	10	6,02	12,65	47,58%	52,42%
	15	6,41	12,19	52,60%	47,40%

Fonte: autor

A partir dos dados da Tabela 5 foi possível gerar a curva de sinterabilidade da Figura 36, que é a capacidade dos pós apresentarem difusão no estado sólido, ativada pela energia térmica da sinterização, resultando em um produto com o material coeso já na forma desejada. Cada ponto do gráfico representa a média da porosidade de três amostras e, para este caso, dentre as amostras com Ti, o melhor resultado de sinterabilidade foi obtido na temperatura de 1400 °C para as amostras com 1 % e 2 % de titânio respectivamente.

Figura 36 - Sinterabilidade - Porosidade relativa das amostras em função da temperatura de sinterização



Fonte: autor

4.8 Dureza

A propriedade de dureza é muito importante para caracterizar e validar a composição de um material. As amostras com concentrações de 1 % e 2 % nas

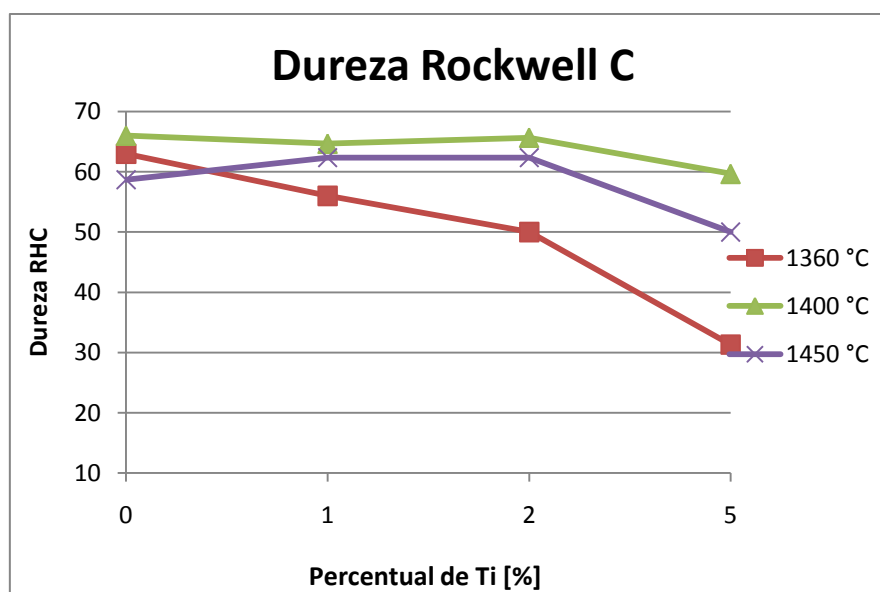
temperaturas de 1360 °C e 1450 °C tiveram resultados de dureza próximos aos encontrados na literatura, comprovando que o processo de adição da liga de titânio, mistura, compactação e sinterização foram eficazes. As demais amostras necessitariam de outros testes para verificar outros parâmetros dos processos citados.

Dois tipos de dureza foram analisados, a dureza na escala Rockwell C que fornece dados de dureza da amostra como um todo e dados de microdureza na escala Vickers, que pode analisar uma determinada região ou composição de uma amostra ou peça.

4.8.1 Rockwell C

Os resultados obtidos de dureza na escala Rockwell C são mostrados no gráfico da Figura 37. Cada ponto do gráfico representa a média de dureza obtida para um conjunto de três amostras. Para todas as concentrações analisadas, a temperatura de sinterização de 1400 °C resultou em amostras com maior grau de dureza para as mesmas concentrações de titânio. Embora com 5 % de Ti a porosidade aumenta e a dureza cai de forma significativa, indicando que não existe aplicação prática para o material com estes resultados de dureza.

Figura 37 - Resultados de dureza (Rockwell C) em função da adição de titânio para as diferentes temperaturas de sinterização (°C)



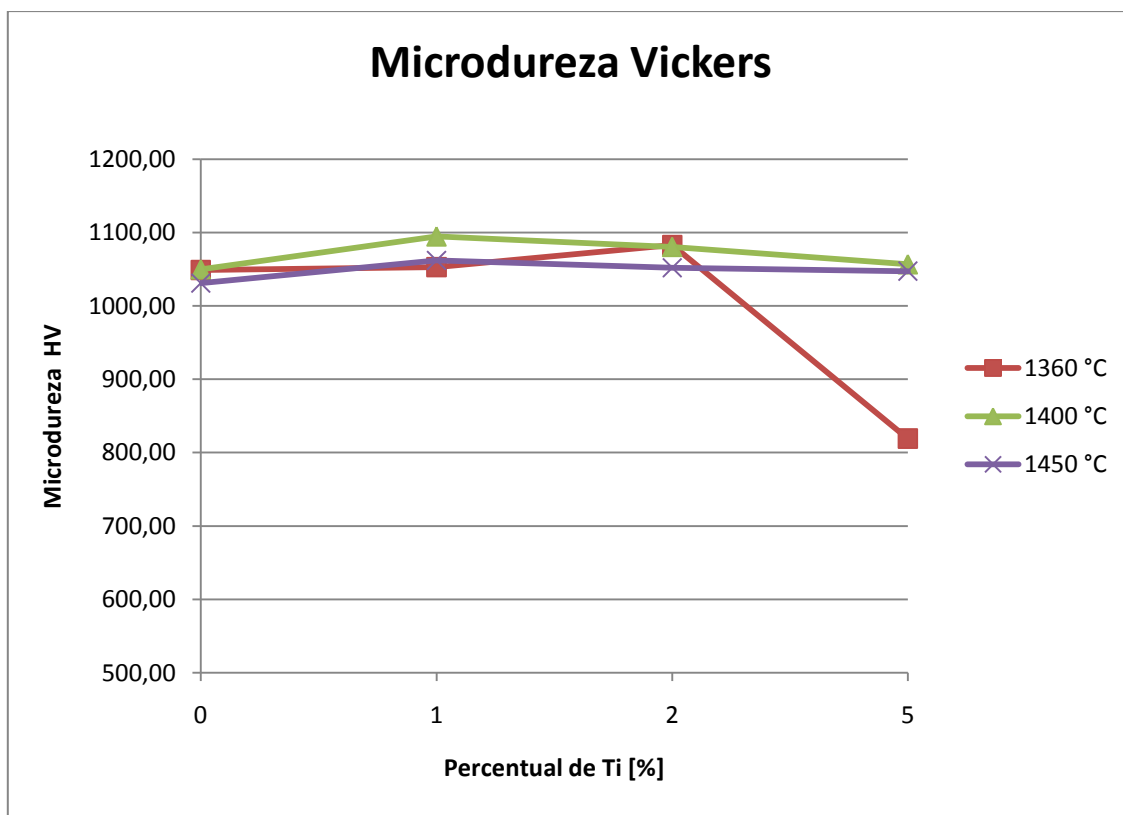
Fonte: autor

Para as amostras com concentração de 10 % e 15 % de titânio foram feitos apenas algumas tentativas para medir a dureza, mas as amostras acabaram trincando e rompendo com a pré carga de 150 kg do indentador de diamante com ponta esférica instalado no durômetro.

4.8.2 Microdureza

Para obtenção das medidas de microdureza Vickers (HV), segundo a norma ASTM E 384, foram selecionadas as amostras dos três grupos de temperatura. Mais uma vez constatou-se que a dureza média maior foi obtida nas amostras de 1400 °C para as concentrações de 1 % e 2 % de titânio. A Figura 38 apresenta os resultados de microdureza obtido para a média de três amostras de cada concentração de Ti para as três temperaturas. A carga aplicada para a realização do teste foi de 1000 gramas com duração de 10 segundos.

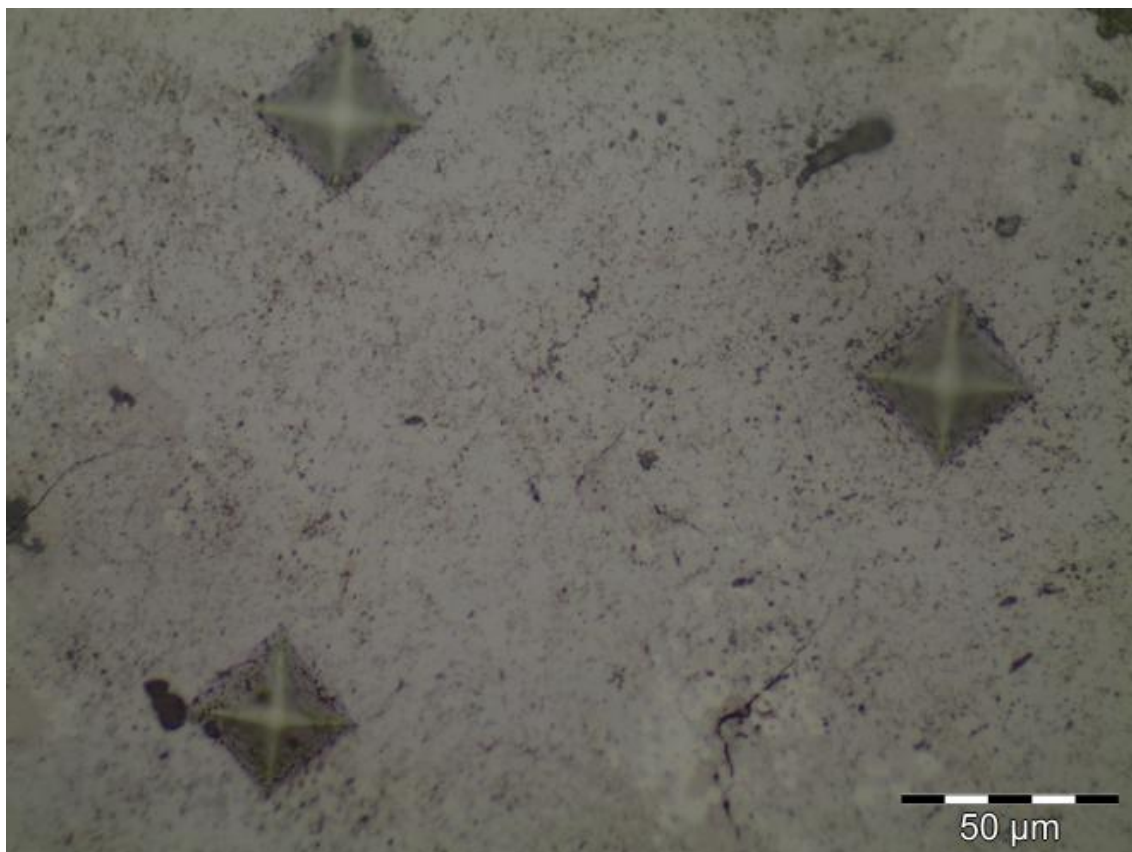
Figura 38 - Resultados de Microdureza (Vickers) em função da adição de titânio e em função da temperatura (°C) de sinterização



Fonte: autor

A Figura 39 apresenta a impressão resultante das indentações para a medida de dureza na escala Vickers, realizadas na amostra com 2 % de Ti e sinterizada a 1400 °C.

Figura 39 - Indentação na amostra com 2 % de Ti e sinterizada a 1400 °C

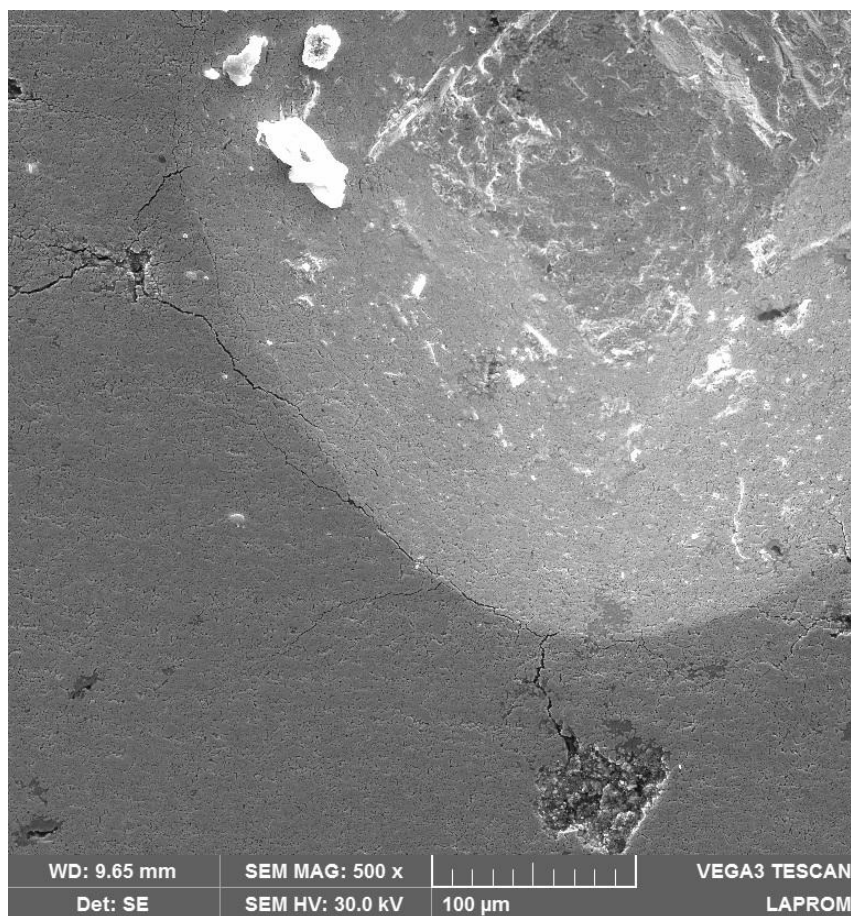


Fonte: autor

Os dados tabelados mostrados na Figura 37 e Figura 38, para as duas escalas de dureza, estão anexadas no apêndice A e apêndice B.

A Figura 40 mostra a região fotografada com MEV próximo ao ponto onde a indentação foi realizada para a medição de dureza na escala Rockwell C. É possível verificar a presença de trincas que se propagaram por toda a borda da indentação, unindo os pontos com falhas e porosidade da amostra. Como a porosidade da amostra é alta, a trinca ocorreu possivelmente pelo excesso de carga (150 kg) aplicada durante o teste na amostra de WC20Co com 5 % de Ti sinterizada a 1400°C.

Figura 40 - Região de indentação com trincas que ligam dois pontos de porosidade



Fonte: autor

4.9 Influência do Ti na temperatura de sinterização

Em todos os resultados observa-se que o titânio influenciou na mudança de estrutura do carbetto de tungstênio. Para as amostras com titânio, os melhores resultados de densificação e dureza ocorreram nas concentrações entre 1 % e 2 %. Valores de 5 % e acima, resultaram em amostras com alta porosidade devido a baixa densificação, o que levou à diminuição significativa da dureza. Os resultados mostram que o aumento do percentual de titânio impediu a ligação entre os componentes da mistura, indicando que faltou energia térmica para que o processo de sinterização ocorresse por completo.

4.10 Influência da Temperatura

Foi possível observar que, a temperatura alterou o resultado da micrografia de cada grupo de amostras, sendo que os valores mais altos de dureza e a maior contração

volumétrica ocorreram nas amostras sinterizadas na temperatura de 1400 °C. Outros estudos seriam necessários para avaliar se o tempo de sinterização foi suficiente para garantir a difusão entre os grãos de carbetos e o crescimento dos mesmos após a sinterização. Para verificar as fases formadas, testes de DRX poderiam ser realizados.

4.11 Influência do Percentual de Ti

O aumento do percentual de titânio foi o que produziu maiores modificações nas estruturas do carbetos de tungstênio. Em concentrações de 1 % e 2 % os resultados indicam que as amostras sinterizaram de maneira completa e eficiente.

O valor de dureza menor, se comparado com a amostra sem Ti, se deve ao fato que houve um aumento de material metálico na liga. Era esperado que a dureza resultante seria ligeiramente inferior. Nas amostras acima de 2%, o titânio não permitiu uma densificação adequada, resultando em amostras com alta porosidade e baixa dureza.

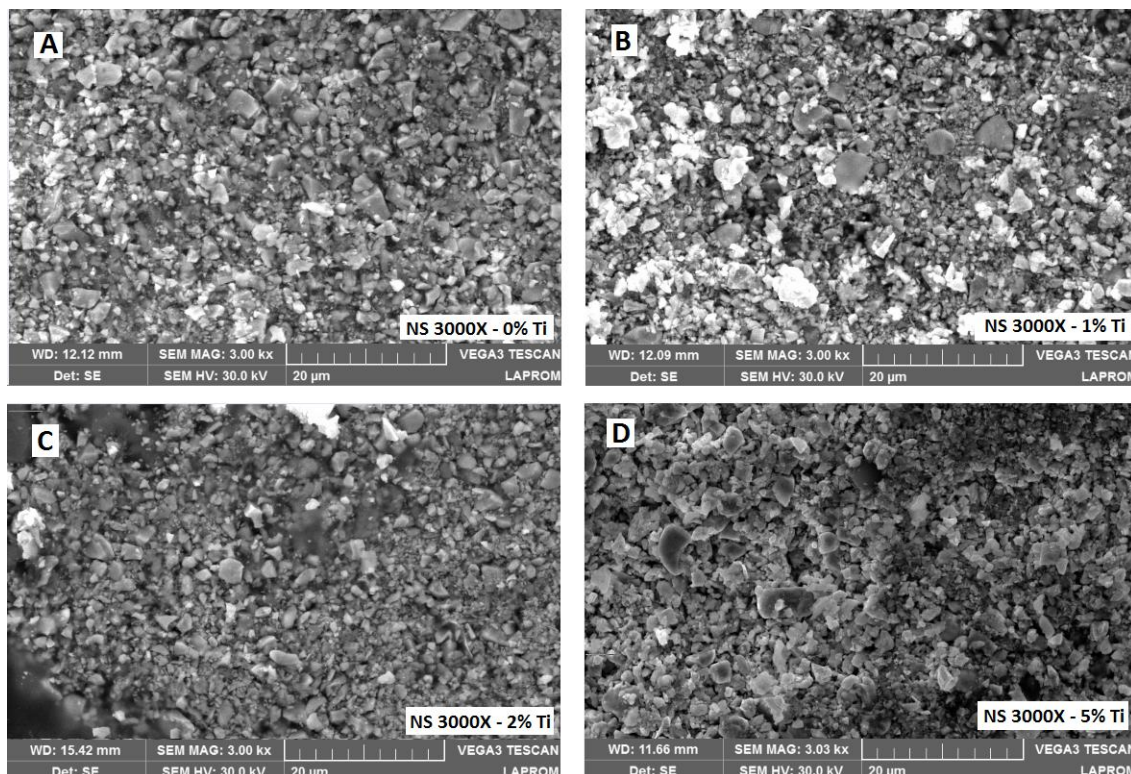
4.12 MEV do Pó G40 da amostra compactada

Para possibilitar a análise da microestrutura, empregou-se o microscópio eletrônico de varredura a fim de utilizar as imagens para analisar de que maneira ocorreu a difusão entre os grão de carbetos, bem como o crescimento dos mesmos após a sinterização. Esta verificação é necessária para que se possa entender as diferenças entre as microestruturas de cada amostra dentro do grupo de temperatura, bem como de que maneira o percentual de titânio alterou a microestrutura de cada amostra.

4.13 MEV do pó WC-20Co, WC-20Co1Ti, WC-20Co2Ti, WC-20Co5Ti

Iniciou-se a micrografia nas amostras antes do processo de sinterização. Para tanto, foram selecionadas amostras a verde. A Figura 41 apresenta uma imagem da amostra com 0 % de Ti (A), 1 % de Ti (B), 2 % de Ti (C) e 5 % de Ti (D) e em todas as imagens nota-se uma boa homogeneização do pó. Os pontos brancos presentes na amostra (B) são o estearato de zinco, que foi usado como lubrificante durante a mistura e compactação das amostras.

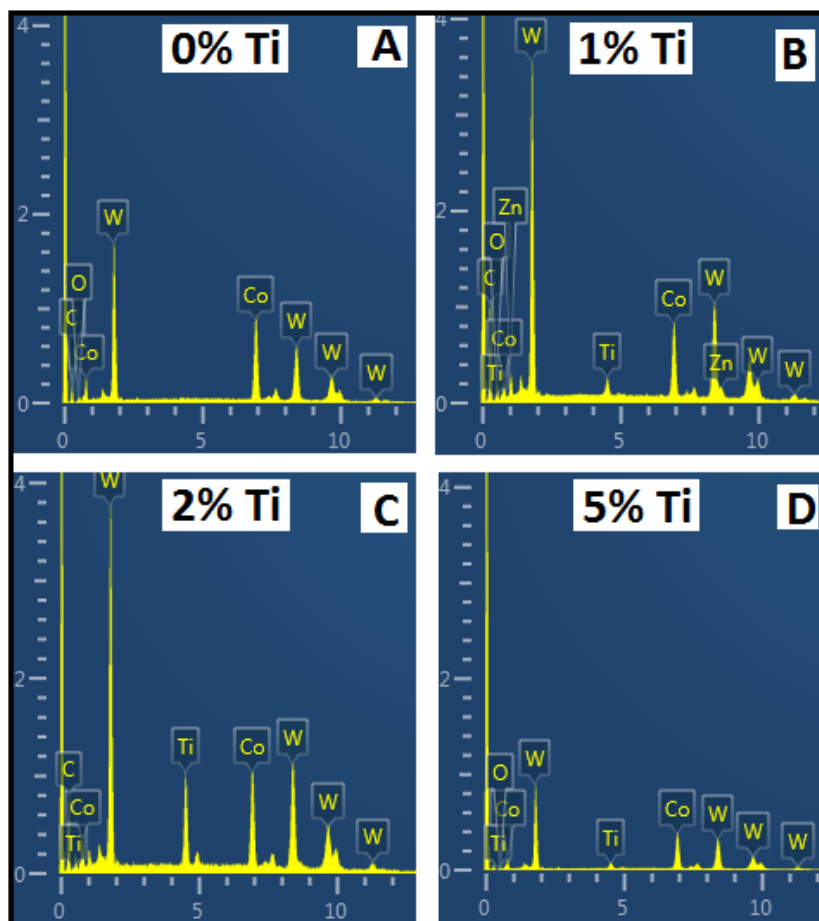
Figura 41 - MEV do Pó das amostras não sinterizadas com concentrações de 0, 1, 2 e 5 % de Ti



Fonte: autor

O conjunto de imagens da Figura 42 apresenta o resultado de EDS realizado para as amostras da Figura 41. Nota-se que a amostra (A) não apresenta presença de Ti e na amostra (B) contém Zn, indicando a existência do lubrificante. Na imagem (D) observa-se um baixo teor de Ti, o que indica que na região observada a mistura pode não ter sido homogeneizada o suficiente, embora o percentual de 5 % de Ti ainda esteja presente na amostra.

Figura 42 - EDS do Pó das amostras não sinterizadas com concentrações de 0, 1, 2 e 5 % de Ti

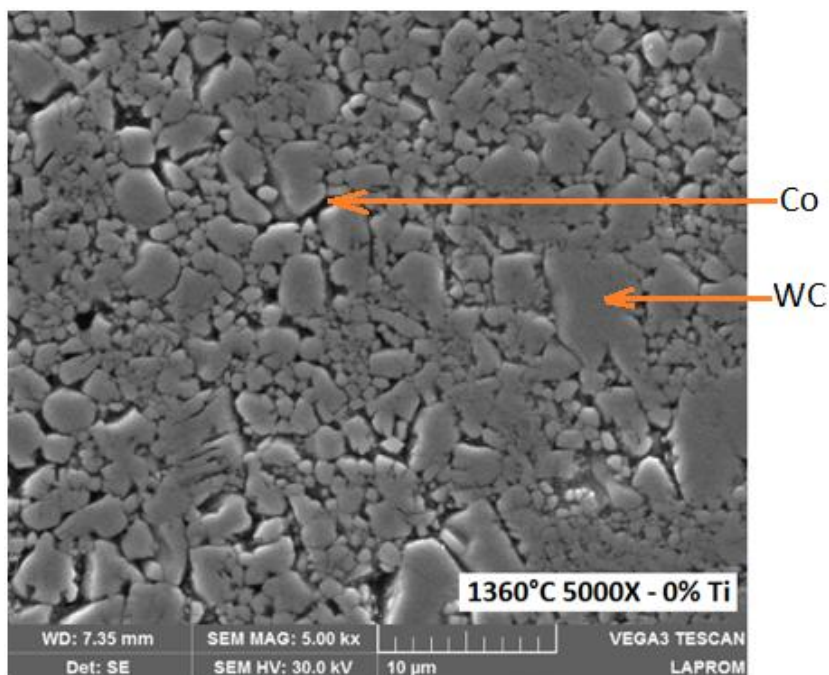


Fonte: autor

As análises de EDS foram fundamentais para comprovar a existência do titânio nas diferentes amostras a que este trabalho se dedicou a apresentar, além de certificar a composição do material base utilizado no estudo. Também foi possível comprovar a inexistência de outros contaminantes ou outros elementos de liga nas amostras (além do estearato de Zn).

Após o processo de sinterização, fez-se a micrografia no microscópio eletrônico de varredura para analisar a microestrutura das composições de metal duro sinterizadas nas diferentes temperaturas. Todas as amostras foram sinterizadas em atmosfera de argônio. A Figura 43 apresenta a micrografia do compósito de WC₂₀Co sinterizada à 1360 °C, onde é possível observar a distribuição homogênea do cobalto sobre a matriz de carbetos de tungstênio. A micrografia mostra difusões entre os grãos de carbeto e o crescimento dos mesmos após a sinterização.

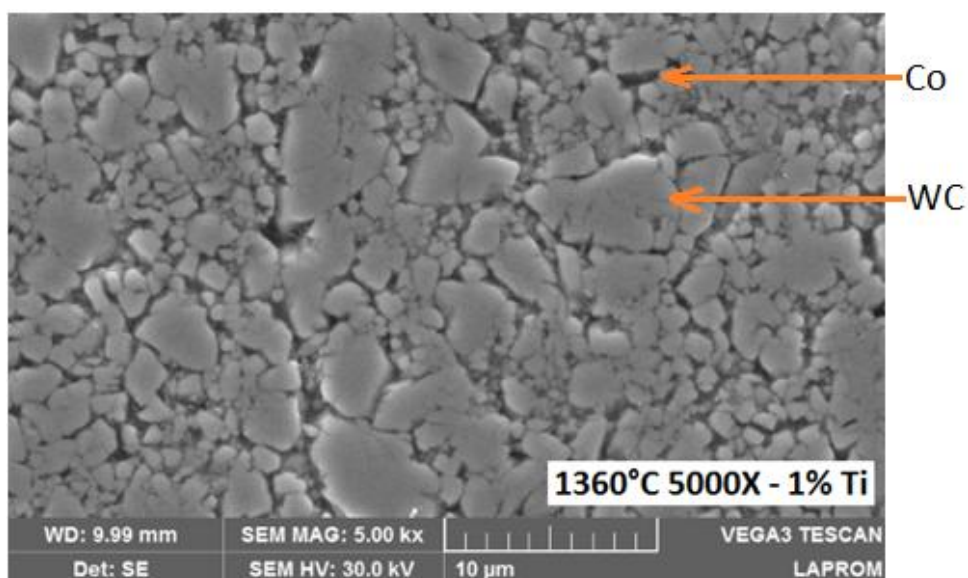
Figura 43 - Micrografia do compósito de WC20Co sinterizada a 1360 °C



Fonte: autor

A Figura 44 apresenta a micrografia do compósito de WC20Co com 1 % de titânio sinterizado a 1360 °C, nota-se que em algumas regiões ocorreu um crescimento do grão com distribuição homogênea dos grãos de carbeto de tungstênio, também observa-se pontos de difusão e pequenos lagos de cobalto. Importante ressaltar que a fase mais escura nas figuras é o resultado da fase líquida.

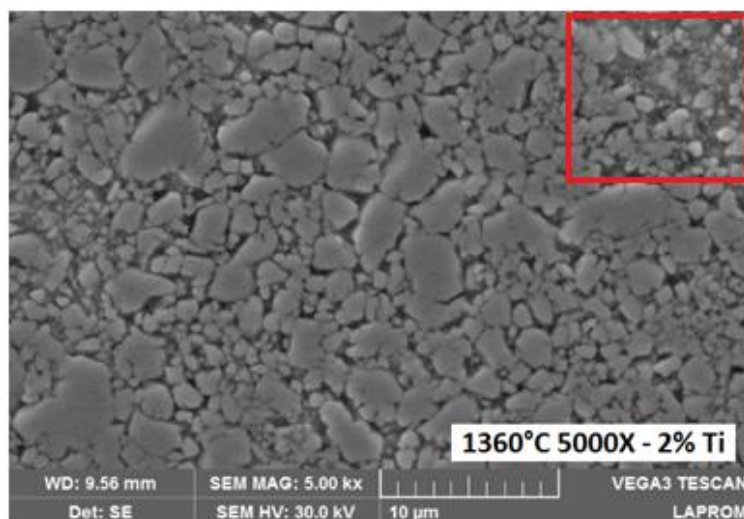
Figura 44 - Micrografia do compósito de WC20Co com 1% de Ti sinterizada a 1360 °C



Fonte: autor

A Figura 45 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra que houve um menor crescimento de grão se comparado a amostra anterior, no canto direito superior da imagem observa-se uma área provavelmente afetada pela maior concentração de Ti.

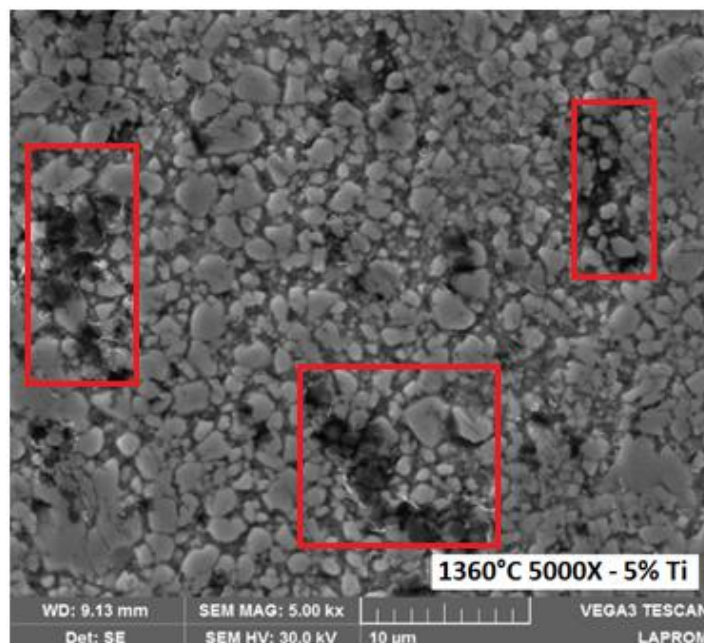
Figura 45 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de Ti sinterizada a 1360 °C



Fonte: autor

A amostra da Figura 46 apresenta um crescimento de grão ainda menor do que o ocorrido nas amostras de 1 % e 2 %. Os pontos escuros da imagem (retângulos vermelhos) são regiões molhadas pelo titânio, além de pequenos lagos de cobalto.

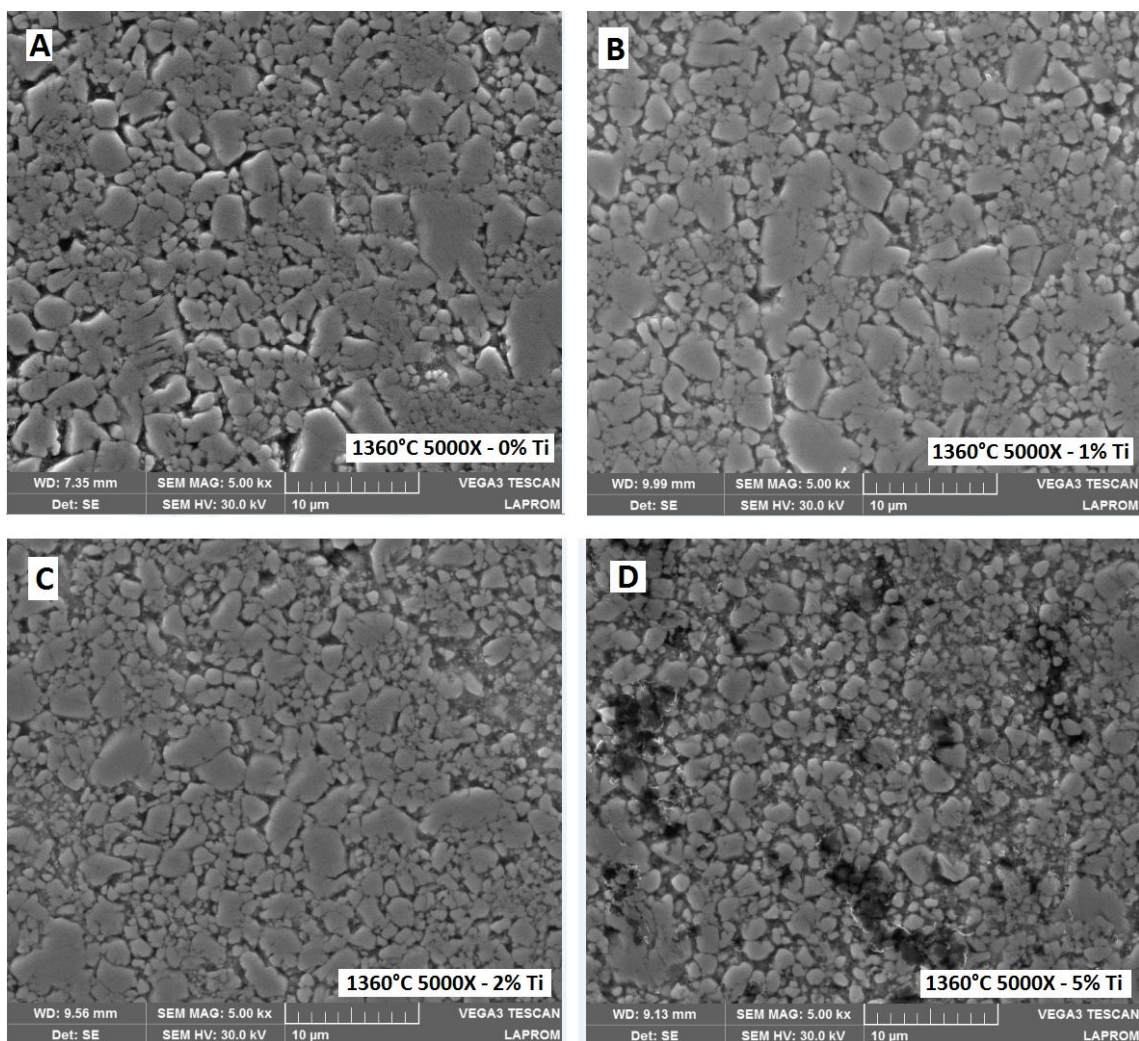
Figura 46 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de Ti sinterizada a 1360 °C



Fonte: autor

A Figura 47 mostra as quatro imagens agrupadas das amostras sinterizadas a 1360 °C para as concentrações de 0 %, 1 %, 2 % e 5 % de titânio, respectivamente em A,B,C e D.

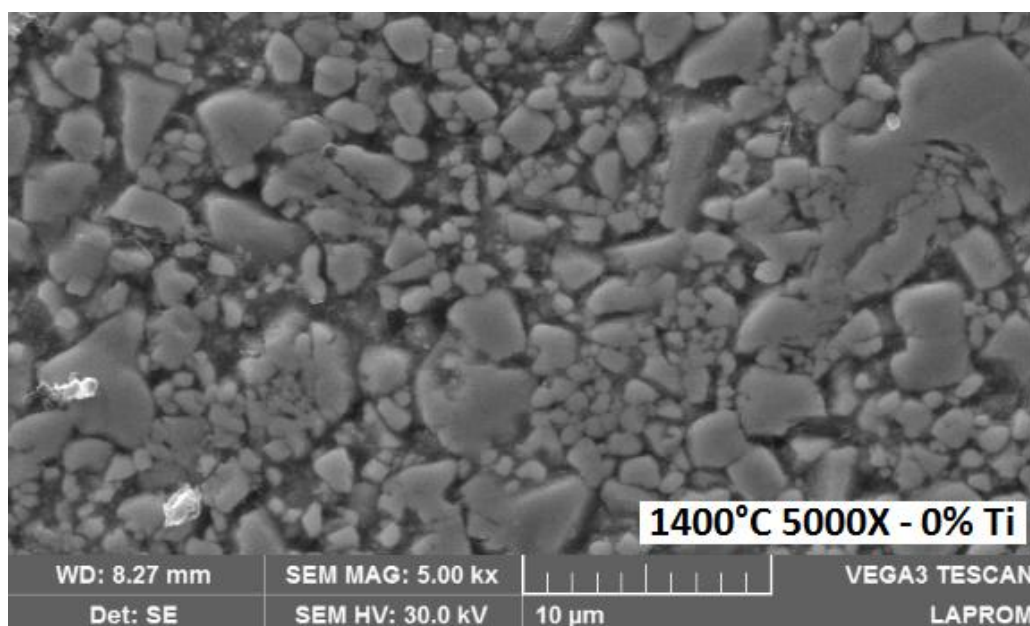
Figura 47 - Comparativo entre os diferentes percentuais de Ti na temperatura de 1360 °C



Fonte: autor

O próximo grupo de amostras a ser analisado é o grupo sinterizado a 1400 °C. Este foi o grupo de amostras que apresentou os valores mais elevados de densificação e também os maiores valores de dureza. A Figura 48 apresenta pequenos lagos de cobalto na amostra de metal duro WC-20Co. É possível verificar a variação dos tamanhos de carbetos, sendo a sua grande maioria menor que 5 µm, mas há indícios do crescimento de grão devido ao aparecimento de carbetos maiores que 5 µm. Nota-se que o cobalto envolveu por completo os carbetos de tungstênio.

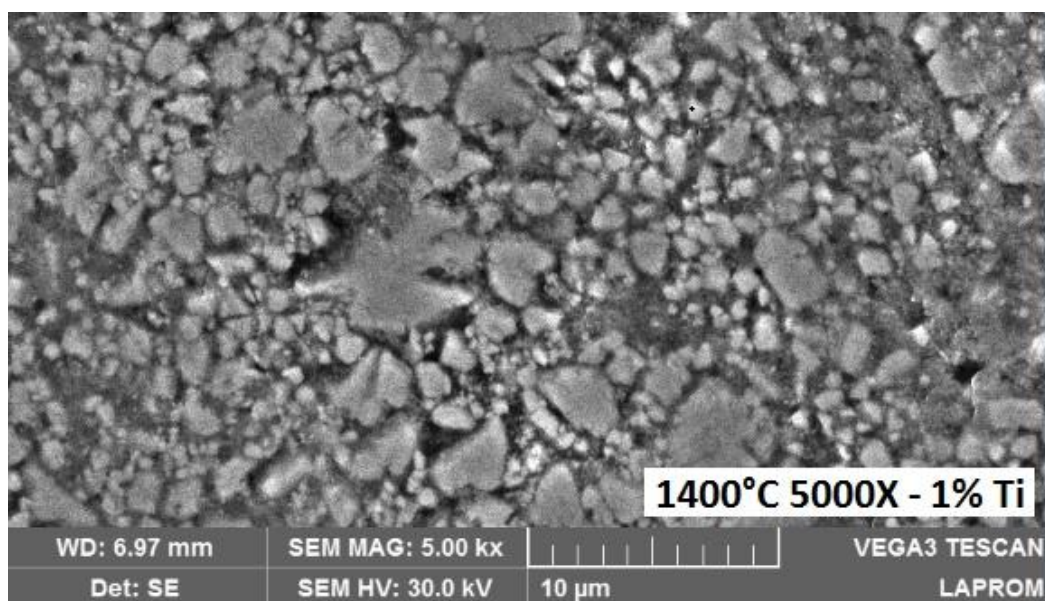
Figura 48 - Micrografia do compósito de WC20Co com 0 % de Ti sinterizada a 1400 °C



Fonte: autor

Na Figura 49 é possível perceber a alteração na microestrutura do WC20Co em função da presença de titânio. A principal mudança é o aumento dos lagos de cobalto. Não é possível afirmar que houve crescimento de grãos, principalmente porque a micrografia apresentou problemas para revelar os contornos dos grãos dos carbetos.

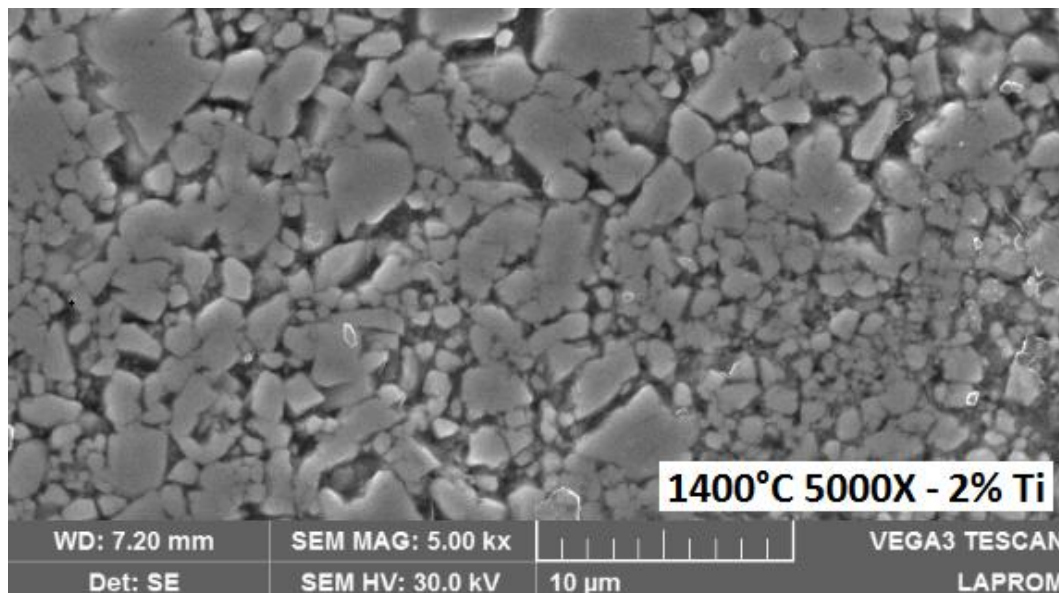
Figura 49 -Micrografia do compósito de WC20Co com 1 % de Ti sinterizada a 1400°C



Fonte: autor

A Figura 50 apresenta uma distribuição uniforme do tamanho de grãos. Além de diversos pontos com crescimento de grão.

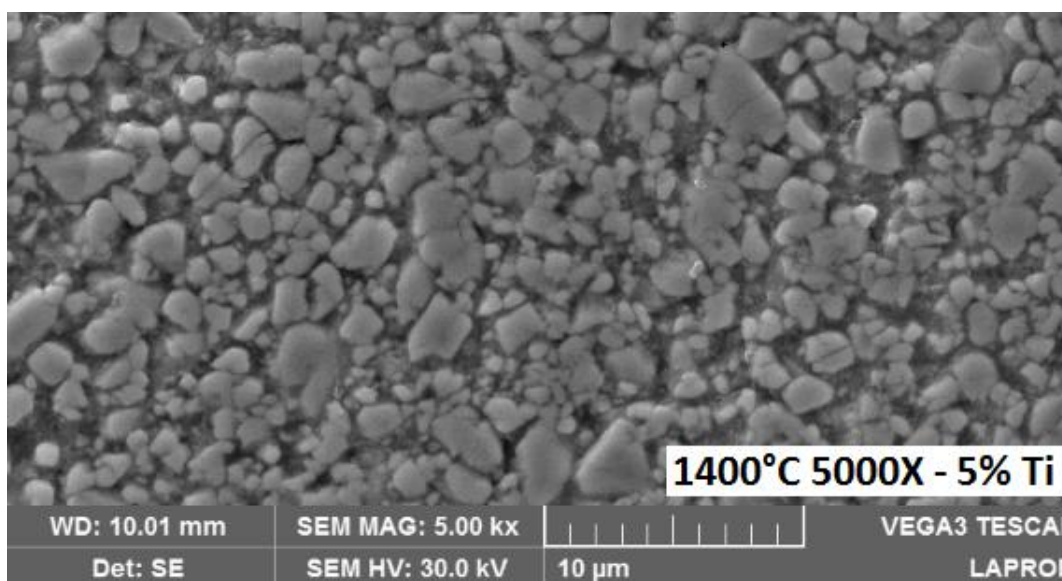
Figura 50 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de Ti sinterizada a 1400°C



Fonte: autor

Na Figura 51 é possível observar um certo refinamento dos grãos de WC, especialmente se comparado a amostra com 2 % de titânio. Este refinamento ocorreu porque o alto percentual de titânio acabou impedindo o crescimento de grão da amostra.

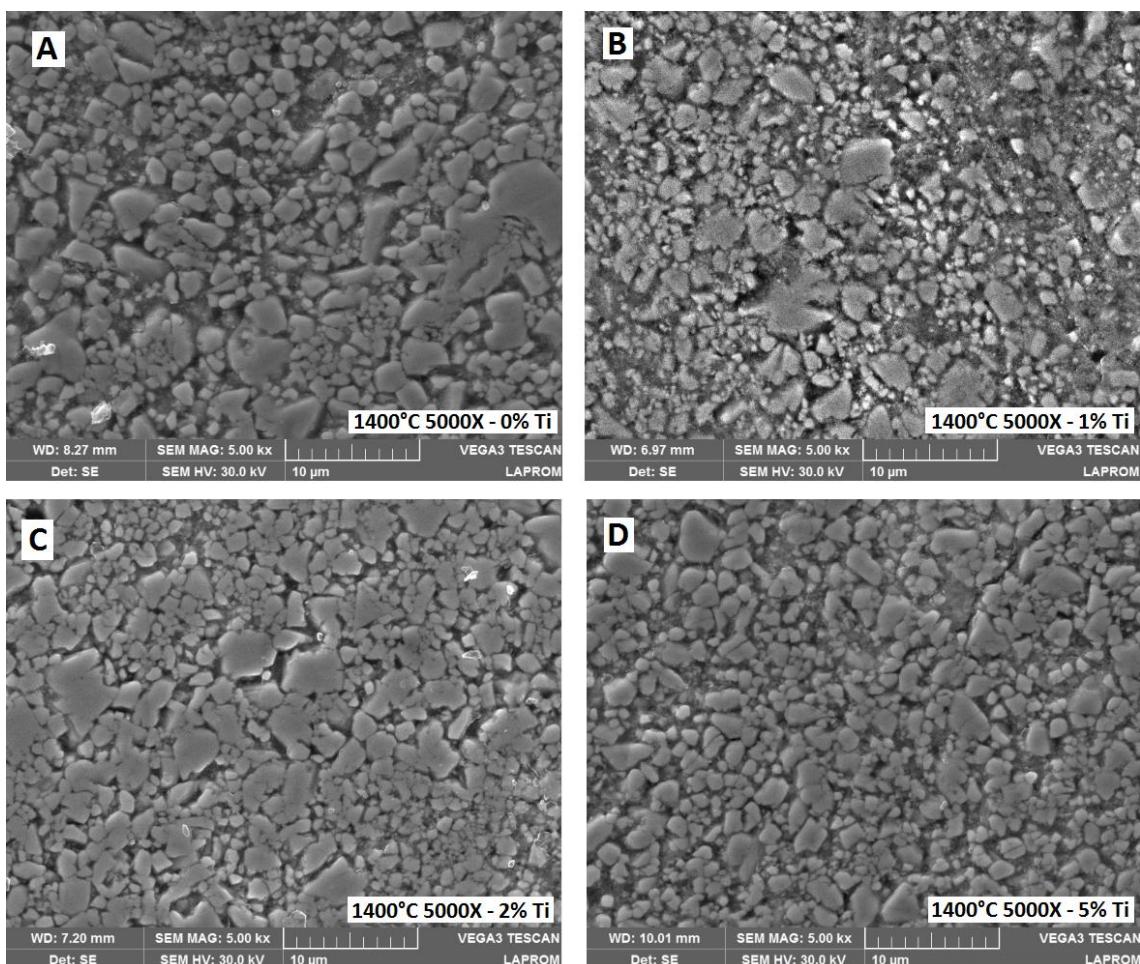
Figura 51 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de Ti sinterizada a 1400 °C



Fonte: autor

A fim de auxiliar na comparação dos tamanhos de grãos, a Figura 52 mostra as quatro imagens agrupadas das amostras sinterizadas a 1400 °C para as concentrações de 0 % (A), 1 % (B), 2 % (C) e 5 % (D).

Figura 52 - Comparativo entre os diferentes percentuais de Ti na temperatura de 1400 °C

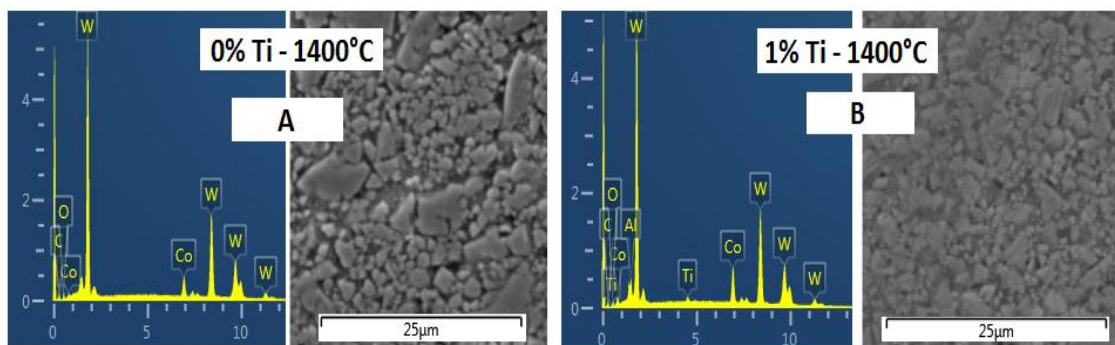


Fonte: autor

4.13 Análise de EDS das amostras sinterizadas na temperatura de 1400 °C

A Figura 53 mostra a alta concentração de carbeto de tungstênio nas amostras com percentuais de cobalto e titânio na amostra (B), também é possível constatar que não existem outros elementos contaminantes. O resultados de EDS é referente às amostras sinterizadas na temperatura de 1400 °C em atmosfera de argônio.

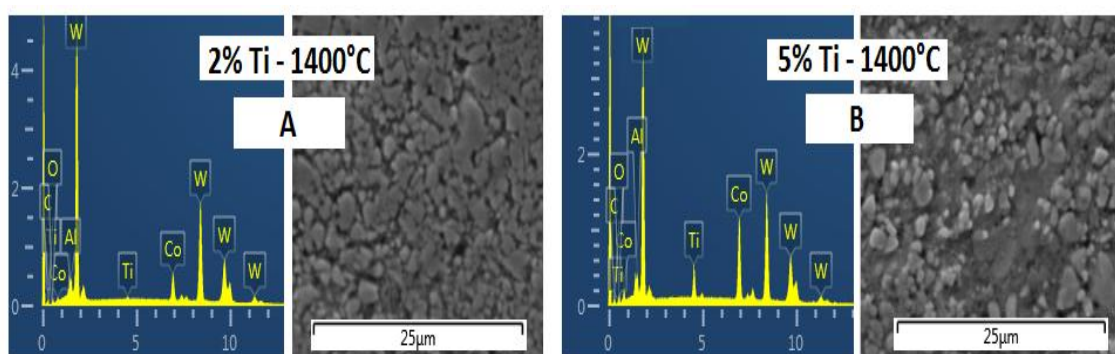
Figura 53 - Região das análises de EDS para amostras com 0 % (A) e 1 % (B) de Ti



Fonte: autor

A presença de alumínio na amostra da Figura 53 (B) e da Figura 54 (A) e (B) se justifica porque durante a preparação, as amostras foram polidas com alumina depois das etapas de lixamento.

Figura 54 - Região das análises de EDS para amostras com 2 % (A) e 5 % (B) de Ti

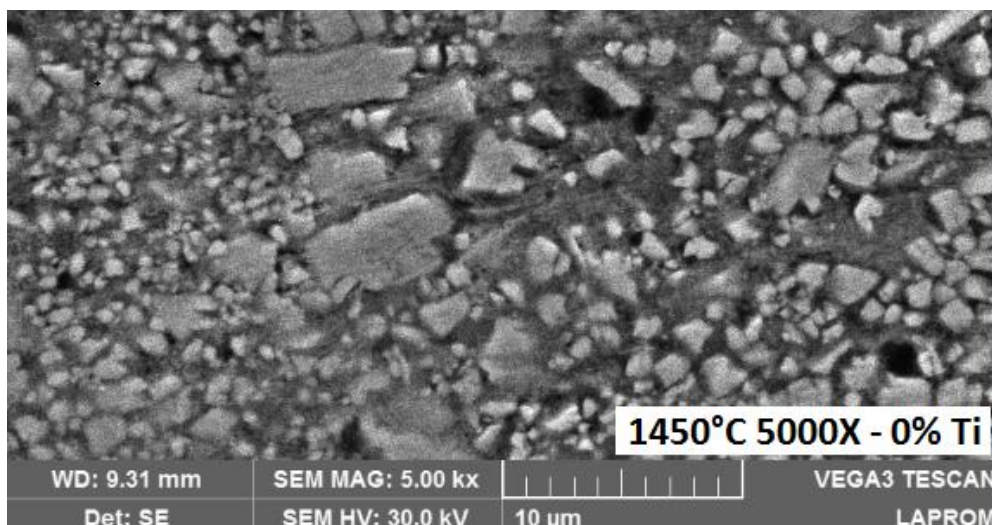


Fonte: autor

O terceiro e último grupo de amostras a ser analisado através da micrografia é o grupo sinterizado a 1450 °C, estas foram as amostras que apresentaram uma variação mais elevada no grau de densificação.

A Figura 55 mostra o resultado da amostra sinterizada a 1450 °C sem a adição de Ti. Nota-se um baixo crescimento de grãos, sendo a sua grande maioria com tamanho menor que 2 µm. Também é possível notar uma boa distribuição do cobalto nos contornos dos carbeto de tungstênio.

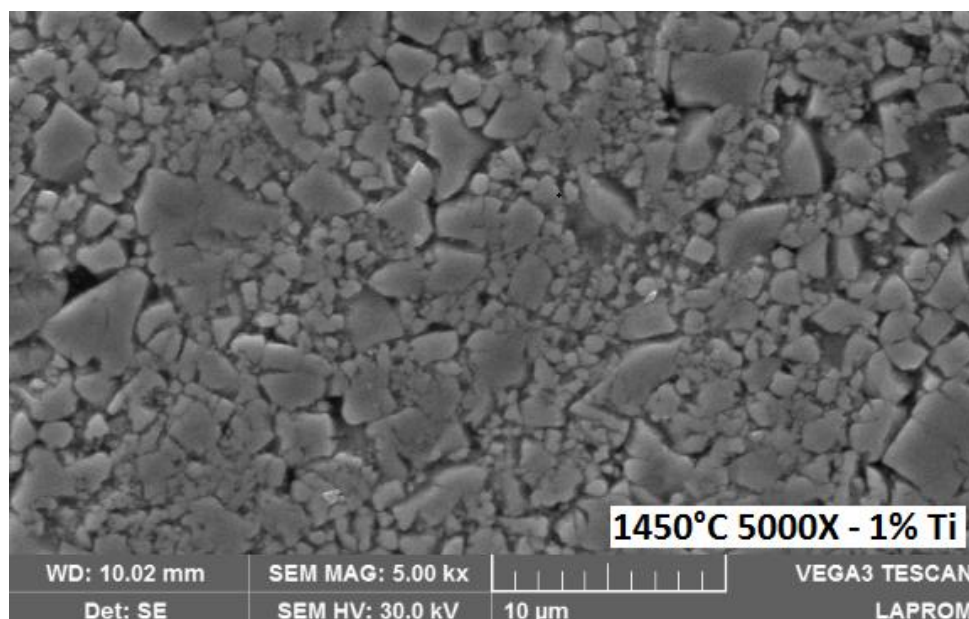
Figura 55 - Micrografia do compósito de WC20Co com sem adição de titânio, sinterizada a 1450 °C



Fonte: autor

A Figura 56 apresenta pequenos lagos de cobalto na amostra e também pontos que sugerem a presença do titânio (pontos mais escuros da imagem). Com 1 % de titânio, já é possível notar o aumento no crescimento grão, se comparado com a amostra sinterizada em mesma temperatura sem a adição de Ti. O tamanho médio dos grãos também está entre 1 μm e 2 μm, embora nota-se uma quantidade maior de Carbetos com tamanho próximos 5 μm.

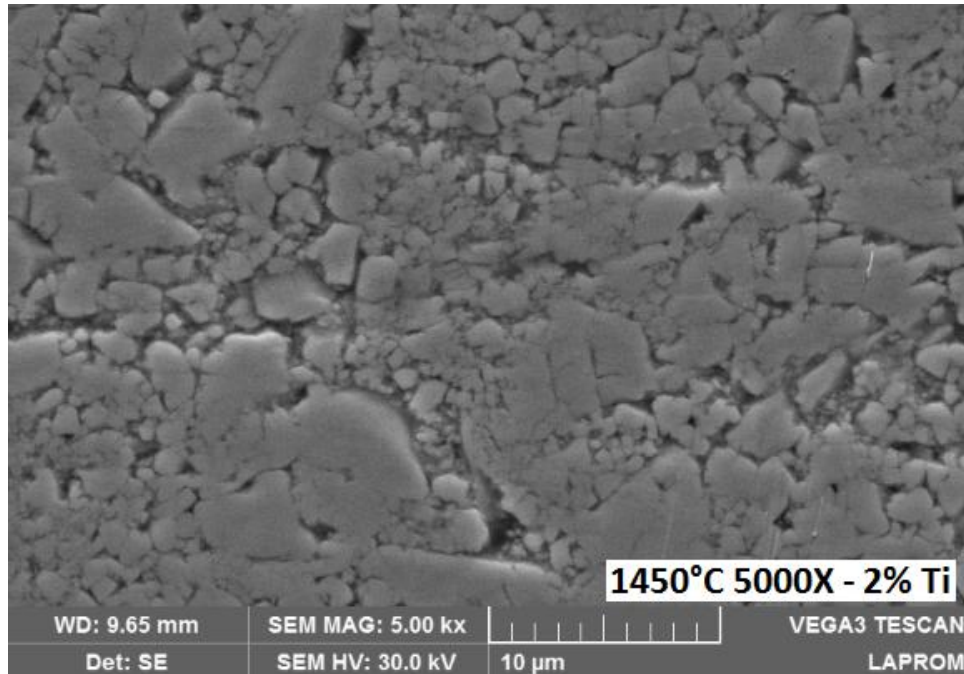
Figura 56 - Micrografia do compósito de WC20Co com 1 % de titânio, sinterizada a 1450 °C



Fonte: autor

Com 2 % de titânio, possibilitou um aumento significativo no crescimento de grãos, como mostra a Figura 57.

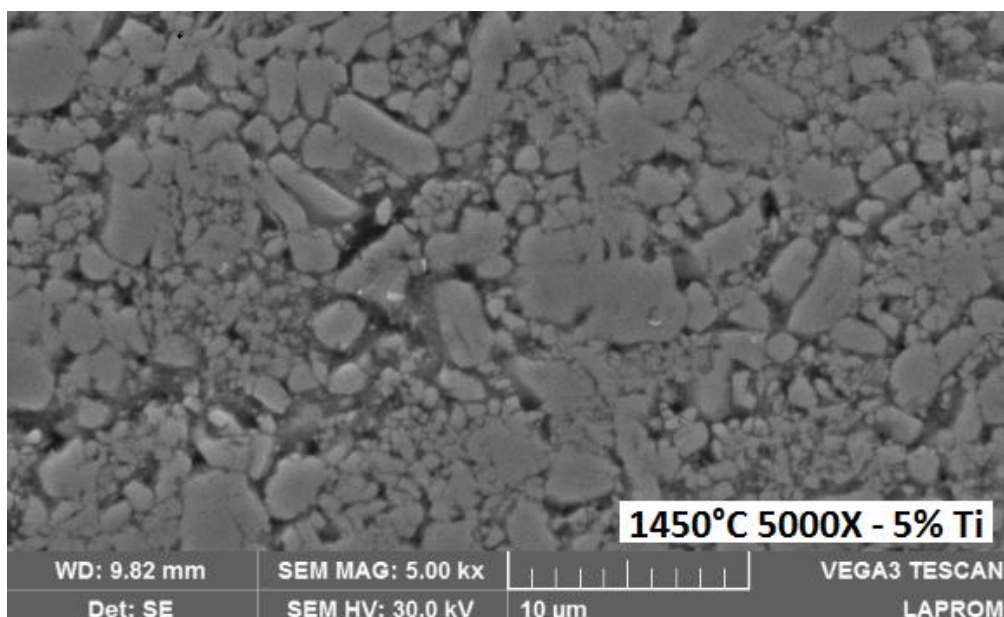
Figura 57 - Micrografia do compósito de WC20Co com 2 % de titânio, sinterizada a 1450 °C



Fonte: autor

A Figura 58, com 5 % de titânio, volta a apresentar uma redução no crescimento de grãos.

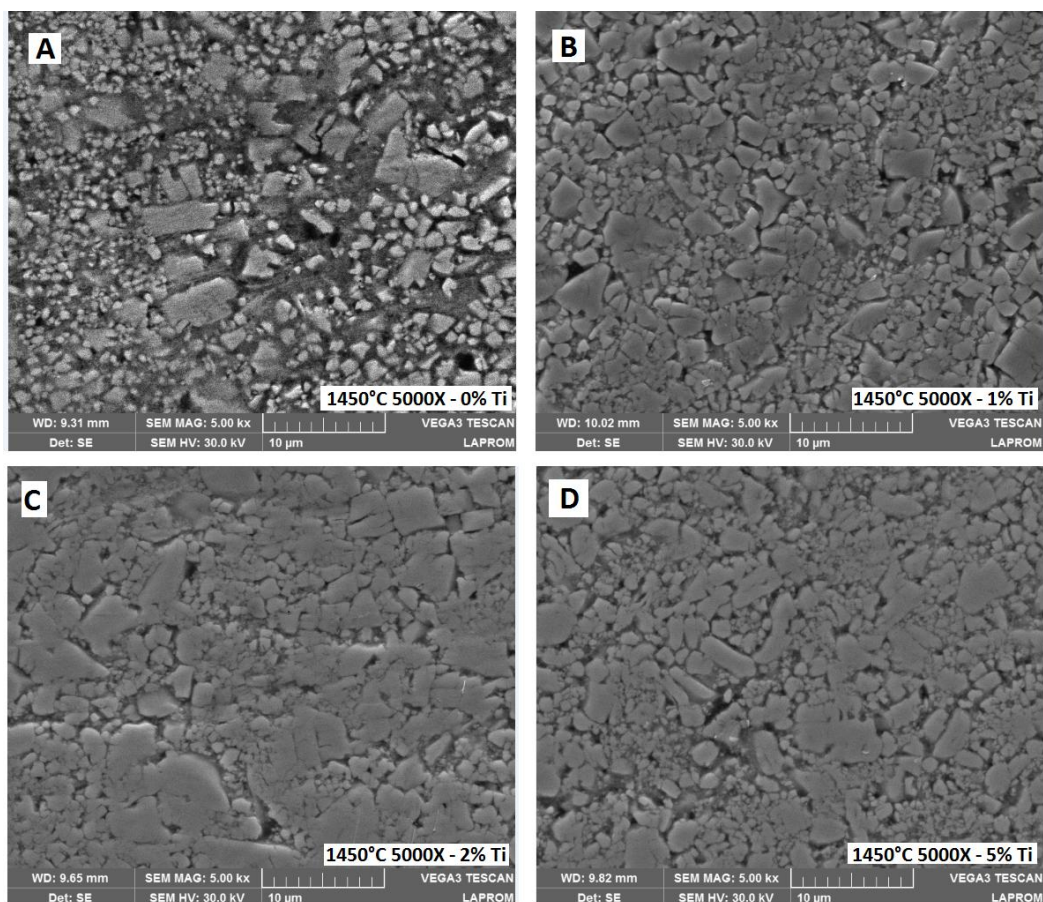
Figura 58 - Micrografia do compósito de WC20Co com 5 % de titânio, sinterizada a 1450 °C



Fonte: autor

A fim de facilitar a comparação entre as estruturas, a Figura 59 mostra as quatro imagens agrupadas das amostras sinterizadas a 1450 °C para as concentrações de 0 % (A), 1 % (B), 2 % (C) e 5 % (D) de titânio.

Figura 59 - Comparativo entre os Percentuais de Ti na temperatura de 1450 °C



Fonte: autor

Analisando-se de uma maneira geral as micrografias desde a Figura 43 até a Figura 59, nota-se a eficiência do balanço de massa com a adição de titânio para as amostras com até 2 % nas temperaturas de 1400 °C e 1450 °C. Acima deste percentual, a densificação é bastante afetada.

Através da análise da mistura com o microscópio eletrônico de varredura pode-se observar que a homogeneização das composições ocorreu de forma satisfatória. Também houve uma boa dispersão do cobalto e do titânio sobre o composto comercial de WC20Co. Após a compactação das composições com a mesma pressão de 600 MPa e massas próximas, observou-se que a densidade a verde diminuiu gradativa e proporcionalmente com o aumento do percentual de aglomerante metálico no metal

duro. Uma vez que o titânio tem densidade bem inferior ao WC, é esperado o decréscimo da densidade.

Embora a condição de análise feita em estudo análogo [53], tenha correlacionado a adição de diferentes elementos de liga (Nb, Cr, Mo e Ti), nota-se que a densidade e a dureza do Ti ficou abaixo dos outros elementos. Outro aspecto é que no estudo citado, houve uma adição de 1 % de titânio em WC com 6 % de cobalto, onde a temperatura de sinterização foi de 1450 °C, obtendo como resultado de densidade 12,93 g/cm³ e a microdureza de 1504 HV (+/-104). Dentre as ligas analisadas (Nb, Cr, Mo e Ti) o metal duro de WC-6Co-Ti apresentou a segunda menor dureza e a menor densidade, sendo esta última influenciada diretamente pela densidade do titânio segundo o autor.

Comparativamente, é possível notar que os valores de densidade foram de 12,18 g/cm³ e microdureza 1062 HV para a mesma temperatura e concentração de Ti considerando a diferença de cobalto que foi de 20 %. Analisando os dados foi possível notar que tanto a densidade quanto a microdureza ficaram inferiores com a concentração maior de cobalto. Um indicativo é que o aumento da concentração de cobalto possa influenciar de forma a reduzir os valores encontrados.

Outra pesquisa [33] vem ao encontro dos resultados apresentados no estudo citado anteriormente. A análise concluiu que o tamanho de grão e o percentual do ligante tem forte influência na dureza do compactado, sendo que a dureza mais elevada se obtém com baixos percentuais de ligantes e tamanho reduzido de grão, corroborando para validar os resultados obtidos com o maior percentual de cobalto.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foram realizados diversos ensaios de densidade a verde, densidade do sinterizado, densificação, contração volumétrica, porosidade, ensaio de dureza nas escala Rockwell C e Vickers, além de análise da microestrutura através de MEV e EDS. E os resultados foram importantes para caracterizar o comportamento da microestrutura de WC20Co, onde as principais conclusões foram:

As amostras de 0 %, 1 % e 2 % de titânio apresentaram bons resultados de contração volumétrica além de valores de dureza próximos às referências para as três temperaturas de sinterização, embora na temperatura de 1400 °C foram obtidos os resultados mais satisfatórios para todas as condições analisadas.

As amostras de 5 %, 10 % e 15 % de Ti não tiveram bons resultados de contração nem de dureza para as três temperaturas. Como não ocorreu a contração, as amostras ficaram com alta porosidade e conseqüente baixa resistência, comprovada por algumas quebras durante o processo de medição da dureza HRC. Motivo pelo qual as amostras com 10 % e 15 % de titânio foram excluídos análises de micrografia.

De maneira geral, as amostras com 1 % e 2 % de titânio que foram sinterizadas em 1400 °C obtiveram melhores resultados de densificação e de dureza, sendo este compatíveis com os valores encontrados em outras pesquisas.

O estudo comprovou também que, em baixas quantidades, o titânio é uma alternativa como elemento de liga para o carbetto de tungstênio, podendo ser utilizado usado em matriz de conformação a fim de melhorar a resistência à corrosão. Contudo, não foi possível comprovar a eficácia do titânio para a substituição do cobalto como elemento ligante.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Há muitas possibilidades para trabalhos futuros partindo dos resultados aqui obtidos, principalmente fazendo pequenos aprimoramentos ou aumentando o número de amostras estudadas. A primeira possibilidade seria estudar a influência do titânio apenas nas variações entre 0 e 3 % de Ti, já que os melhores resultados foram obtidos em 1 % e 2 % respectivamente. A segunda poderia envolver a utilização de uma atmosfera diferente da atmosfera de argônio como o hidrogênio, por exemplo.

Outra sugestão seria para realizar experimentos de ressinterização das amostras com maior percentual de titânio, verificando em temperaturas mais elevada o resultado de densificação seria alterado de forma significativa.

Testes com pré-ligados de Co-Ti poderiam realizados para verificar se a os resultados de densificação e dureza seriam afetados. Por fim, outro aspecto que poderia ser testado é a reprodução dos processos de compactação utilizados no estudo sem a adição de 1 % de estearato de zinco para lubrificação da mistura.

REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGUES, M. **Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%Co**. Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2006.
- [2] MARTINS, Vinicius. **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**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [3] DELFORGE, Daniel Yvan Martin, et al. **Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material. Uma nova tecnologia para a reciclagem de metais?** Revista Escola de Minas, Vol. 60, pp. 95-100, 2007
- [4] VEPREK, S. **The search for Novel, Superhard Materials**. Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 17, pp 2401-2420, 1999.
- [5] GOMES, Uilame Umbelino. **Estudo da obtenção do compósito Al₂O₃-10%Co a partir da moagem de alta energia e sinterização por pulso de plasma**. Tecnologia dos Pós. Editora da UFRN, 1995.
- [6] RAMALHO, Alan Monteiro. **Metodologia de Seleção de Materiais e Tecnologia de Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas no Processo de Síntese/Sinterização dos materiais Superduros**. Tese de Doutorado. Campos de Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.
- [7] TORRES, Camila S e SCHAEFFER, Lírio. **Sinterização do Compósito Metal Duro WC-Co**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Vol. 4.3, pp 58-63, 2009.
- [8] MARTINS, Vinícius et al . **Comparative studies of WC-Co and WC-Co-Ni composites obtained by conventional powder metallurgy**. Mat. Res., São Carlos , v. 14, n. 2, p. 274-279, 2011 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011000200022&lng=en&nrm=iso>. access on 11 April 2019. Epub June 03, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392011005000037>.
- [9] GOMES, U.U, BURITI, A.C e SILVA, A.G.P, **Computer Modelling of WC Crystallite Cross Section Distribution in WC-Co Hardmetal Grade**. Powder

Metallurgy World Congress. Granada, Espanha: European Powder Metallurgy Association, 1998.

[10] Infomet. <https://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases.php>. Acesso em: 20/05/2019.

[11] ORTNER, Hugo M, ETTMAYER, Peter e KOLASKAC, Hans. **The History of the Technological Progress of Hardmetals.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Elsevier, Vol. 44, pp 148-159, 2014.

[12] **International Tungsten Industry Association.** <https://www.itia.info/>. Acesso em: 12/05/2019.

[13] EPMA. **European Hard Materials Group.** <https://www.epma.com/european-hard-materials-group>. Acesso em: 21/03/2019.

[14] Sumitomo. <https://www.sumitool.com/br/csr/recycling-of-carbide-tools/>. Acesso em 28/03/2019.

[15] CANO, Telma Monreal. **DNPM Sumário Mineral.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/tungstenio-sumario-mineral-2014>>, 2014, Acesso em: 22/03/2019.

[16] MAHDAVINEJAD, R.A e MAHDAVINEJAD, A. **ED Machining of WC-Co.** Journal of Materials Processing Technology, pp 637-643, 2005.

[17] LIDE, David R. Handbook of Chemistry and Physics: **A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.** Boca Raton, CRC Press, Ed. 82, pp 4.32-4.36, 2001.

[18] Weis, R. S; Bania, P. J; Eylon, D; Semiatin, S. L; **Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing,** TMS: Minerals, Metals, Materials & Society: Warrendale, 1996.

[19] Ryan G, Pandit A and Apatsidis DP, **Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications,** Biomaterials, pp 2651-267, 2006.

[20] Braga, Neila de Almeida, Ferreira, Neidenêi Gomes, & Cairo, Carlos Alberto Alves. **Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó.** Química Nova, Vol 30, pp 450-457, 2007.

- [21] KROLL, W. **The production of ductile titanium.** Journal of Electrochemical Society, Vol. 78. Ed. 1, pp 35-47, 1940.
- [22] HUNTER, M.A, **Metallic titanium.** Journal of the American Chemical Societ, Vol 32, Ed 1, pp 330-336, 1910.
- [23] FROES, FH, et al. **Developments in titanium powder metallurgy.** Journal of Metals. Vol 2, pp 164-168, 1980.
- [24] YAMANAKA, Kenta, et al. **Abnormal grain growth in commercially pure titanium during additive manufacturing with electron beam melting.** Materialia. Elsevier 6, Nr. 100281, 2019.
- [25] GERMAN, Randall M. **Sintering Theory and Practice.** John Wiley & Sons Inc. New York, Wiley-Interscience, Ed. 1, pp 86-91, 1996.
- [26] Z. Zak Fang, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Song, **Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – a review,** Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Elsevier 27, Nr 288, 2009.
- [27] OLIVER, C.J.R. González, ÁLVAREZ, E.A e GARCÍA, J.L. **Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. pp. 121-131, 2016.
- [28] GÁRCIA, José, et al. **Cemented Carbide Microstructures: a review.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol. 80, pp40-68, 2019.
- [29] ANDRÉAN, Hans-Olof. **Microstructures of Cemented Carbides.** Materials and Design. Elsevier Science, Vol. 22, pp 491-498, 2001.
- [30] Sandvik Online, Sandvik Group. <https://www.home.sandvik/en/>. Acesso em: 12 de Abril de 2019.
- [31] 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, pp 5-11, 2003.

- [32] TARRASTE, Marek, et al. **Ferritic Chromium Steel as Binder Metal for WC Cemented Carbides**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Elsevier, Vol. 73, pp 183-191, 2018.
- [33] COOPER, R. e McHATTIE, D. **Designing with tungsten carbide for erosive / corrosive applications Using Powder Metallurgy in Desing, wear, corrosionand fatigue resistance**. I Mech E Seminar Publication: Professional Engineering Publish Limited, pp19-34, 1999.
- [34] ALMOND, E. A. **Deformation Characteristics and Mechanical Properties of Hardmetals**. Rowcliffe DJ, Gurland J Viswanadham RK. Science of Hard Materials. Proceedings of international conference on science of hard materials, pp 517-531, 1981.
- [35] BONJOUR, C, STELLRAM, S.A e NYON, S. **New Developments in Cemented Carbide Cutting Tools**. Wear. Elsevier, Vol. 62, pp 83-122, 1980.
- [36] ROEBUCK, B. **A Model for the Limiting Strength of Hardmetals**. J. Hard Metal, Vol. 6, pp 1-15, 1995.
- [37] ROEBUCK, B, BENNETT, E. G. **Phase Size Distribution in WC/Co Hardmetal . Metallography**. Elsevier, Vol. 19, Ed.1, pp 27-46, 1986.
- [38] GOLOVCHAN, V.T, LITOSHENKO, N.V. **On the Contiguity of Carbide Phase in WC–Co Hardmetals**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol. 21, Ed. 1, pp241-244, 2003.
- [39] **Destiny Tool**. <https://www.destinytool.com/carbide-substrate.html>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2019.
- [40] SALGADO, L. **Processamento da Liga Ferro-Níquel-Cobre-Molibdênio por Moagem de Alta Energia**. Tese para obtenção do título de doutor. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, pp 35-48, 2002.
- [41] CARDOSO, Gilceu dos Santos. **Desenvolvimento de um Processo de Sinterização a Plasma Para o Alumínio com Avaliação da Influência da Atmosfera**. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2016.
- [42] Minérios Ouro Branco. <http://www.ourobranco.com.br/estearato-de-zinco.php>. Acesso em 17 de fevereiro de 2019.

- [43] Compass, ASTM. **Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction**. ASTM B331, Developed by Subcommittee: B09.02. s.l. : Active Standard . Vol. 2, 5.
- [44] GOMES, de Brito Iran, MEDEIROS, Katarine. F e LOURENÇO, Jorge Magner. **Um Estudo Teórico Sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó**. Holos, s.l. 23, Vol. 3, 2007.
- [45] Mitsubishi Materials. http://www.mnbr-carbide.com.br/technical_information/tec_guide/tec_guide_carbide. Acesso em: 10 de dezembro de 2018.
- [46] TORRES, Camila dos Santos. **Estudo da Moagem de Alta Energia e Sinterização de Material Duro. Dissertação de Mestrado**. PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2009.
- [47] CHIAVERINI, V. Metalurgia do pó. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. São Paulo, Brasil, Ed 4, pp 184 -187, 2001.
- [48] WILLIAM, J, et al. **Sintering of Uranium Oxides of Composition UO₂ to U₃O₈ in Various Atmospheres**. Journal of Nuclear Materials. Vol. 1, p 28, 1959.
- [49] BLAIS, C. Atmosphere Sintering. Sintering of Advanced Materials. Cap. 7, pp 165-188, 2010.
- [50] YAN, M. F. IN MESSING, G. L; MAZDIYASNI, K. S; MCCAULEY, J.W; HABER, R.A. **Effects Of Physical, Chemical And Kinetic Factors on Ceramic Sintering Advances in ceramics**. Ceramic powder Science. Vol. 21, pp635-643, 1987.
- [51] SILVA, V.L, FERNADES, C.M e SENOSA, A.M.R. **Copper Wettability on Tungsten Carbide Surfaces**. Ceramics International, Vol. 42, Ed. 1, pp 1191-1196, 2016.
- [52] CROOK, P. **Corrosion of Cobalt-Base Alloys**. Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials. ASM Metals HandBook Vol. 2, Ed. 9, pp 1404-1406, 1998.
- [53] SAVI, José Roberto. **Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro WC-6Co**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande

do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011

[54] PRIVENTSEV, D. ZHIZNYAKOV, A. e KULKOV, Y. **Analysis of the Microhardness of Metals Using Digital Metallographic Images**. Materials Today Proceedings. Vol. 11, pp 325-329, 2019.

[55] Cobaltinstitute.org. <https://www.cobaltinstitute.org/hard-metal.html>. Acesso em: 14 de Abril de 2019.

[56] SANDVIK COROMANT. <https://www.sandvik.coromant.com/pt-pt/knowledge/materials/pages/cutting-tool-materials.aspx>. Acesso em: 02 de Junho de 2019.

[57] CERATIZIT, Grupo. **HARD MATERIAL SOLUTIONS BY CERATIZIT**. https://www.ceratizit.com/uploads/tx_extproduct//files/GD_KT_PRO-0691-0318_SPT_ABS_V1.pdf. MA-PRO-0691. Acesso em: 02 de Junho de 2019.

[58] Agência Europeia das Substâncias Químicas. <https://echa.europa.eu/> Acesso em: 07 de Setembro de 2019.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Microdureza na escala Vickers				
Temperatura T (°C) (Grupo)	0%	1%	2%	5%
1360 (I)	1051	1054,3	1129,6	786,78
	1055	1068,4	1101	815,91
	1040,6	1036,3	1063,9	799,48
			1020,6	851,24
Média	1048,87	1053,00	1082,82	819,12
1400 (II)	1036,3	1091,1	1101,8	1040
	1049,3	1095,7	1093,7	1029
	1049,3	1097,1	1068,4	1124,2
	1063,8		1069	1033,2
Média	1049,68	1094,63	1080,38	1056,60
1450 (III)	1034,5	1063,8	1078	1031,4
	1053,7	1063,2	989,73	1055,7
	1020,6	1059,4	1071,6	1056,9
	1015,1		1069	1045,6
Média	1030,98	1062,13	1052,08	1047,40

APÊNDICE B

Dureza na escala Rockwell C				
Temperatura T (°C) (Grupo)	0%	1%	2%	5%
1360 (I)	63	56	49	32
	63	56	50	32
	63	56	51	30
	Média	63	56	50
1400 (II)	66	65	65	58
	66	64	65	60
	66	65	67	61
	Média	66	64,67	65,67
1450 (III)	60	62	62	50
	59	62	62	49
	57	63	63	51
	Média	58,67	62,33	62,33

APÊNDICE C

Densidade aparente nas diferentes concentrações de Ti no Carbetto de Tungstênio			
Percentual de Ti	Peso (g)	Volume (cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³)
100 % (WC-20%Co) 0 % Ti	21,65	7,44	2,91
99 % (WC-2 %Co) 1 % Ti	21,25	7,44	2,85
98 % (WC-2 %Co) 2 % Ti	21,14	7,44	2,84
95 % (WC-2 %Co) 5 % Ti	21,08	7,44	2,83
90 % (WC-20%Co) 10 % Ti	20,07	7,44	2,69
85 % (WC-20%Co) 15 % Ti	19,64	7,44	2,64

APÊNDICE D

Densidade das amostras a verde em função da concentração de Ti.	
Percentual de Ti no WC20Co	Densidade a Verde (g/cm ³)
0%	8,74 ± 0,16
1%	8,63 ± 0,23
2%	8,49 ± 0,21
5%	8,21 ± 0,18
10%	7,71 ± 0,17
15%	7,29 ± 0,19