UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

ULYSSES PADOVANI

**Influência dos parâmetros de prensagem isostática a quente na microestrutura e na
resistência à fadiga de compósitos WC-Co**

Lorena – SP
2011

ULYSSES PADOVANI

**Influência dos parâmetros de prensagem isostática a quente na microestrutura e na
resistência à fadiga de compósitos WC-Co**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandim

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Agosto - 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Padovani, Ulysses

Influência dos parâmetros de prensagem isostática a quente na microestrutura e na resistência à fadiga de compósitos WC-Co / Ulysses Padovani ; Orientador Hugo Ricardo Zschommler Sandim ed. reimp. corr - Lorena, 2011.

121p.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Carboneto de tungstênio 2. Prensagem isostática a quente
3. Fadiga 1. Título

CDU 669.018

Esta tese é dedicada aos meus pais, Ângelo e Queirofania, que neste ano de 2011 completam 50 anos de casamento. Dedico também a minha amada esposa Cristina e a meus queridos filhos Lucas e Thaís.

*“Em meu primeiro vôo, após 60 metros, perdi a direção e caí...
...com grande ansiedade, consertei rapidamente o aparelho...
...em 23 de outubro fiz o célebre vôo de 250 metros, que confirmou inteiramente a
possibilidade de um homem voar.”*

Alberto Santos Dumont

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos Professores Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim e Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena. Sem a importante orientação deles e discussões sobre este trabalho seria totalmente impossível sua concretização.

À empresa Braskem, nas pessoas dos Engenheiros Paulo Sérgio Hugueros de Castro, Vicente Bonachela Junior, Vagner Sidnei Greco, Eduardo Takayuki Sato e João Alberto Cardoso Kirchhof pelo incentivo e apoio técnico e financeiro para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ângelo Fernando Padilha e ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, da Escola Politécnica da USP, Departamento de Metalurgia e Materiais, pelo incentivo e apoio na concepção deste trabalho.

Às geólogas MC Liz Zanchetta D'Agostino e MC Mariane Brumatti, do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP, pelo valioso trabalho na operação dos microscópios de varredura eletrônica do Laboratório de Caracterização de Materiais, trabalho este que tornou possível a obtenção e a análise da maior parte das micrografias desta Tese

Ao Sr. Francisco de Paiva Reis, pela realização dos ensaios mecânicos no Laboratório de Ensaios Mecânicos de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena.

À empresa Spectra Engenharia, pela realização de ensaios mecânicos no Laboratório Spectra em São Paulo

Às empresas Etage e Spitze (Santo André – SP), nas pessoas do MC Heinz Damm e dos engenheiros Thomas Damm e Victor Damm, pelos importantes comentários e apoio na confecção dos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos.

À empresa Conforma (Santo André – SP), na pessoa do Eng^o Rogério da Silva, pela contribuição técnica e apoio na confecção de corpos-de-prova para metalografia e ensaios mecânicos.

À empresa Brassinter, em São Paulo – SP, pela valiosa contribuição na sinterização a vácuo e *Sinter-HIP* dos corpos-de-prova usados neste trabalho.

À empresa *American Isostatic Presses* (AIP, Estados Unidos da América) pelo apoio na realização de ensaios em forno HIP

À empresa Tribo Hartmetall (Alemanha) pelo fornecimento dos materiais de partida Tribo V25 e Tribo U12, para posterior sinterização no Brasil, e pela importante contribuição técnica na realização deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha do Brasil, Laboratório de Materiais Nucleares (Iperó – SP) pela realização dos ensaios de sinterização (dilatometria).

RESUMO

PADOVANI, U. **Influência dos parâmetros de prensagem isostática a quente na microestrutura e na resistência à fadiga de compósitos WC-Co. 2011.** 121 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

A presente Tese de Doutorado analisa as modificações induzidas por prensagem isostática a quente (HIP) após a sinterização na resistência à fadiga de compósitos de metal duro com partículas de carboneto de tamanho médio na faixa de 0,6 a 2,0 μm . A correlação entre a redução de porosidade no processo de prensagem isostática a quente e o aumento de resistência à ruptura transversal é bem conhecida. No entanto, existem questões em relação à eficácia deste processo no aumento da resistência à fadiga, devido à existência de outras imperfeições na microestrutura do material. Um aumento maior na resistência transversal é reportado na literatura para temperaturas de HIP acima do ponto eutético da liga. Os experimentos foram realizados em dois níveis diferentes de pressão de HIP, simulando condições de processo que existem em fornos de média e alta pressão (5,4 MPa e 150 MPa). Também são analisadas duas condições de temperatura de sinterização, 1.350°C e 1.430°C. A análise das diferentes condições de processamento mostra que a microestrutura mais homogênea, praticamente sem presença de lagos de cobalto, foi obtida a 1.430°C de temperatura de sinterização e de HIP. Esta condição de processamento resultou em melhores valores de resistência mecânica (estática e dinâmica). As diferenças de microestrutura e propriedades mecânicas obtidas nas duas condições de pressão de HIP (5,4 MPa e 150 MPa) são pouco significativas, tendo maior impacto a correlação entre a microestrutura e propriedades mecânicas em função dos diferentes ciclos de temperatura e tempo de sinterização. A análise das superfícies de fratura do material em fadiga indica uma importante influência de defeitos microestruturais, como regiões alinhadas da fase β entre grãos de carboneto de tungstênio na iniciação e na propagação da trinca de fratura.

Palavras-chave: Carboneto de tungstênio. Prensagem isostática a quente. Fadiga.

ABSTRACT

PADOVANI, U. **Influence of hot isostatic pressing parameters on microstructure and fatigue strength of WC-Co composites.** 2010. 121 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, Brazil.

The present Thesis evaluates modifications induced by hot isostatic pressing (HIP) after sintering on fatigue strength of WC-11Co (in weight %) composites with sintered tungsten carbide grains of 0.6 to 2 μm . The correlation between decreasing porosity due to hot isostatic pressing process and subsequent increase on transversal rupture strength is well known. Nevertheless, there are questions related to the efficiency of HIP process to increase fatigue strength, mainly due to the existence of microstructure defects besides porosity. An increase on transversal rupture strength is reported in the literature for HIP temperatures above the eutectic point of the composite. Experiments were carried out at two different levels of HIP pressure (5.4 and 150 MPa) covering conditions existing on medium and high pressure furnaces. Two temperatures were also evaluated (1,350 and 1,430°C). The analysis of different processing conditions shows that a more uniform microstructure, without the presence of cobalt lakes, was obtained at a sintering and HIP temperature of 1,430°C. This processing condition also resulted in better static and dynamical mechanical properties. Microstructure and mechanical properties obtained at two different HIP pressure conditions (5.4 and 150 MPa) were rather similar. Major changes in microstructure and mechanical properties were found as a function of different cycles of temperature and sintering time. Fatigue fracture surfaces were evaluated revealing major influence of microstructural defects such as regions of aligned β phase where crack initiation and fracture propagation are favored.

Keywords: Tungsten carbide. Hot isostatic pressing. Fatigue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Tensões σ_θ , σ_r e σ_z atuantes na superfície cilíndrica de êmbolos de hipercompressores.	22
Figura 1.2. Distribuição de temperaturas em vista de corte longitudinal no volume, de êmbolo do hipercompressor, devido à operação com vazamento de gás etileno sobre sua superfície. Esta distribuição de temperaturas faz parte da entrada de dados no <i>software</i> ANSYS para obtenção das tensões atuantes neste componente. Valores numéricos da temperatura indicados em °C.	23
Figura 1.3. Distribuição de tensões e visualização de deformações devido ao gradiente térmico em êmbolo de compressor de etileno – valores numéricos das tensões indicados na figura em (Pa).	23
Figura 1.4. Fotografia mostrando trincas em êmbolo de WC-Co que apresentou falha em serviço (KIRCHHOF, 2002).	24
Figura 1.5. Diagrama de Wöhler para o material V25, para máxima densidade de probabilidade de falha (PADOVANI, 2002).	25
Figura 2.1. Moinho <i>atritor</i> de esferas para mistura dos pós de carboneto e cobalto.(DAMM, 1989).	29
Figura 2.2. a) Prensagem direta de simples efeito, b) Prensagem direta de duplo efeito (DAMM, 1989).	29
Figura 2.3. Sinterização de misturas de duas fases, A e B, que são mutuamente insolúveis uma na outra, mas possuem tensões interfaciais satisfazendo a Eq. (2.2). A curva convexa superior (tracejada) no desenho de baixo significa que a contração nas interfaces A-B é maior que a média das contrações nos contatos entre partículas A-A e B-B. A linha cheia inferior representa o caso em que a contração nas interfaces A-B é menor que a média das outras interfaces (JOHNSON; CUTLER, 1981).	33
Figura 2.4. Sinterização de misturas de duas fases, A e B, que tem solubilidade limitada uma na outra. A contração, ou taxa de contração pode ser diferente para as soluções sólidas, α e β , que para materiais puros, A e B. A mudança na taxa de contração entre A e α , e B e β , é mostrada como linha reta somente por conveniência. A interação entre as fases misturadas é similar à Figura 2.3 anterior (JOHNSON; CUTLER, 1981).	34
Figura 2.5. Diagrama pseudo-binário WC-Co (METALS ..., 1984).	35
Figura 2.6. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.300°C (KNOTEK, 1975).	38
Figura 2.7. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.100°C(KNOTEK, 1975).	38

Figura 2.8. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.000°C(KNOTEK, 1975).	39
Figura 2.9 – Micrografia (ampliação 50X) mostrando presença de fase η em metal duro WC-Co (CARBIDE TECHNOLOGIES INC, 2011)	39
Figura 2.10. Ciclo de sinterização em vácuo (METALS..., 1984).	40
Figura 2.11. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização, WC-10Co (METALS..., 1984).	41
Figura 2.12. Evolução da densificação em função do tempo de sinterização para o compósito WC-10Co com os três estágios característicos (METALS..., 1984).	42
Figura 2.13. Microestrutura de composição WC-10Co: a) compacto a verde; b) sinterizado com tamanho uniforme de grão; c) sinterizado com a ocorrência de crescimento anormal de grão (aumento de 1.000 X) (METALS..., 1984).	42
Figura 2.14. Microestrutura do compósito WC-10Co (aumento 1.500 X, ataque com reagente de Murakami) (METALS..., 1984).	43
Figura 2.15. Representação esquemática de possíveis mecanismos controlando crescimento de grão de WC no estado sólido – a,b – e acima do ponto eutético – c,d (SANCHEZ, 2005).	45
Figura 2.16. Microestruturas das ligas WC-11Co com vários teores de TaC sinterizados em 1.450°C por 2 h (KIM; ACCARY, 1979).	47
Figura 2.17. Micrografias de corpos-de-prova sinterizados em 1.450°C por 2 h – WC-11Co e WC-5,5 Co (KIM; ACCARY, 1979).	49
Figura 2.18. Crescimento de grão do WC-10Co com três diferentes tamanhos de grão iniciais (aproximadamente 10 nm, 20 nm e 50 nm) mantidos em temperatura constante de 1.200°C (WANG, 2008).	50
Figura 2.19. Curvas de crescimento de grão de WC-10Co com material de partida de 10 nm. Aquecimento até 1.100°C, 1.200°C, 1.300°C e então mantido em temperaturas constantes (WANG, 2008).	51
Figura 2.20. Padrões comparativos de porosidade tipo A com ampliação de 100 vezes, conforme norma ISO 4505.	56
Figura 2.21. Padrões comparativos de porosidade tipo B com ampliação de 100 X, conforme norma ISO 4505.	57
Figura 2.22. Padrões comparativos indicando a presença de carbono livre tipo C com ampliação de 100 X, conforme norma ISO 4505.	58

Figura 2.23. Indicação da presença de grãos grosseiros na microestrutura do material do êmbolo do hipercompressor fraturado em operação (TRIBO HARTMETALL, 2003)	63
Figura 2.24. Fractografia mostrando início de trinca em corpo-de-prova de material WC-11Co submetido a 448.333 ciclos em fadiga (PADOVANI; 2002).	64
Figura 2.25. Fractografia mostrando detalhe de início de trinca em corpo-de-prova submetido a 448.333 ciclos em carga de fadiga (PADOVANI; 2002).	65
Figura 2.26. Fractografia mostrando detalhe ampliado dos planos de propagação de trinca no material V25 submetido a 448.333 ciclos em fadiga (PADOVANI; 2002).	65
Figura 2.27. Diagrama esquemático mostrando a dependência da abertura de ponta de trinca (δ) em função de alterações no caminho da trinca (MURRAY, 1977).	66
Figura 2.28. Micrografia indicando a presença de alinhamentos de nódulos de grafite em estrutura de ferro fundido. Notar a presença de tais alinhamentos na borda da superfície de fratura (HECKMANN et al, 2011).	68
Figura 2.29. Micrografia da superfície de fratura de ferro fundido com a presença de nódulos de grafite alinhados (HECKMANN et al, 2011).	68
Figura 3.1. Dispositivo com atuador hidráulico e suporte do corpo-de-prova para ensaio em fadiga.	76
Figura 3.2. Desenho de montagem do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.	77
Figura 3.3. Desenho dos componentes do dispositivo de ensaio mecânico instalado na MTS.	78
Figura 3.4. Desenho de fabricação da peça espaçadora dos roletes de apoio do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.	79
Figura 3.5. Desenho de fabricação dos roletes de apoio do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.	80
Figura 4.1. Gráfico de sinterização da amostra U12 num dilatômetro SETARAM..	82
Figura 4.2. Gráfico de sinterização da amostra V25 num dilatômetro SETARAM..	82
Figura 4.3. Superposição dos resultados das análises de dilatométrica das amostras U12 e V25.	83
Figura 4.4. Micrografia do material U12 sinterizado na Marinha do Brasil em argônio por 10 min em 1.430°C (MEV, BSE).	85

Figura 4.5. Material V25 sinterizado na Marinha do Brasil por 10 min em 1.430°C (MEV, BSE).	85
Figura 4.6. Micrografia do pó de partida do material U12. Tamanho típico de grão 150 a 400 nm.	87
Figura 4.7. Micrografia do pó de partida do material V25. Tamanho típico de grão 300 a 1.500 nm.	87
Figura 4.8. Sinterização <i>Sinter</i> HIP. a) Corpos-de-prova 1A e 1B - material Tribo U12 e 2A e 2B – material Tribo V25 – 1.430 °C – 5,4 MPa; b) Corpos-de-prova 3A e 3B - material Tribo U12 e 4A e 4B – material Tribo V25 – 1.350°C – 5,4 MPa. Notar o pico de pressão devido à injeção de gás argônio no forno <i>Sinter</i> HIP. O primeiro patamar de temperatura mostra a fase de remoção de parafina.	89
Figura 4.9. Compactação a quente em forno HIP. a) Corpos-de-prova 5A e 5B - material Tribo V25 – 1.350°C – vácuo; b) Corpos-de-prova 6A e 6B - material Tribo V25 – 1.430°C – vácuo; c) Corpo-de-prova 5B - material Tribo V25 - temperatura 1.350°C – HIP alta pressão, d) Corpo-de-prova 6B - material Tribo V25 – 1.430°C – HIP alta pressão.	90
Figura 4.10. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas: a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, <i>Sinter</i> HIP, 1.350°C; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, <i>Sinter</i> HIP, 1.430°C. Ampliação 10.000 X, imagem com elétrons retroespalhados, MEV.	92
Figura 4.11. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas:a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, <i>Sinter</i> HIP; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, <i>Sinter</i> HIP, 1.430°C. Ampliação 20.000 X, obtida com elétrons retroespalhados, MEV.	93
Figura 4.12. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas: a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, <i>Sinter</i> HIP, 1.350°C; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, <i>Sinter</i> HIP, 1.430°C. Micrografias obtidas em MEV (BSE) com ampliação de 30.000 X	94
Figura 4.13. Distribuição de tamanho de grão material U25. a) Material V25, 5,4 MPa, 1.350°C; b) Material V25, 150 MPa, 1.350°C; c) Material V25, 5,4 MPa, 1430°C, d) Material V25, 150 MPa, 1.430°C.	95
Figura 4.14 Micrografias ilustrando o crescimento de grão nos materiais U12 e V25: a) Material U12 processado em <i>Sinter</i> HIP a 1.430°C; b) Material U12 mantido em patamar de 1.530°C por 60 min após processamento em <i>Sinter</i> HIP a 1.430°C; c) Material V25 processado em <i>Sinter</i> HIP a 1430°C, d) Material V25 mantido em patamar de 1.530°C por 60 min após processamento em <i>Sinter</i> HIP a 1.430°C.	97

Figura 4.15. Fractografia do corpo-de-prova sinterizado na Tribo Hartmetall em material Tribo V25. Notar na parte inferior da figura, no lado direito, estrutura de fratura em ângulo próximo a ângulo reto, considerada como posição de início da trinca de fadiga que rompeu este corpo-de-prova.	101
Figura 4.16. Fractografia de corpo-de-prova em material V25 sinterizado na Tribo Hartmetall mostrando a região de início de fratura em fadiga..	101
Figura 4.17. Detalhe da superfície de fratura de corpo-de-prova sinterizado na Tribo Hartmetall, no material V25, mostrando origem de trinca em fadiga. Notar <i>veio de cobalto</i> em posição alinhada quase vertical, aproximadamente no centro da micrografia.	102
Figura 4.18. Fractografia de material U12 sinterizado na Brassinter, mostrando propagação de trinca de fadiga, interagindo com <i>veio de cobalto</i> .	103
Figura 4.19. Fractografia mostrando detalhes da interação entre uma trinca se propagando em fadiga e um <i>veio de cobalto</i> no material U12.	103
Figura 4.20. Superfície de fratura evidenciando a presença dos chamados <i>macrocrístais</i> revelados pelo caminho de propagação da trinca de fadiga sob baixa velocidade de movimento da trinca no material V25.	104
Figura 4.21. Posições de retirada dos corpos-de-prova submetidos a ensaios de ruptura transversal no cubo sinterizado 2A (V25), cortado inicialmente em duas metades. Foram removidos no total 8 corpos-de-prova sendo que um deles (corpo-de-prova 8) foi danificado durante a retirada e não pode ser testado.	106
Figura 4.22. Análise de Weibull dos dados de resistência à fratura transversal, em ensaio estático. a) Material V25, 5,4 MPa, 1.350°C; b) Material V25, 150 MPa, 1.350°C; c) Material V25, 5,4 MPa, 1.430°C, d) Material V25, 150 MPa, 1.430°C.	110
Figura 4.23. Análise de Weibull para dados de resistência à fadiga em ruptura transversal, correspondentes ao nível de tensão de 2.184 MPa. a) Material V25, 5,4 MPa, 1.350°C; b) Material V25, 150 MPa, 1.350°C; c) Material V25, 5,4 MPa, 1.430°C; d) Material V25, 150 MPa, 1.430°C.	111
Figura 4.24. Distribuição de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização a vácuo seguida de prensagem em forno HIP a 150 MPa, nas temperaturas de patamar de 1.430°C (a) e 1.350°C (b)	113
Figura 4.25. Distribuição de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização no forno <i>Sinter</i> HIP a 5,4 MPa e temperatura de patamar de 1.350°C.	114
Figura 4.26. Distribuição de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização no forno <i>Sinter HIP</i> a 5,4 MPa e temperatura de patamar de 1430°C.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades do metal duro especificado pela Tribo Hartmetall para construção do êmbolo de hipercompressores.	27
Tabela 3.1 – Composição e características dos pós de WC e Co dos tipos Tribo V25 e Tribo U12 antes do processo de moagem, mistura e homogeneização em moinho de esferas, efetuado na Tribo Hartmetall.	69
Tabela 3.2 – Características dos corpos-de-prova sinterizados na Brassinter.	71
Tabela 3.3 – Características dos corpos-de-prova submetidos a HIP alta pressão na empresa <i>American Isostatic Presses</i> .	72
Tabela 4.1 – Variação dimensional e de massa das amostras usadas no ensaio dilatométrico.	81
Tabela 4.2 – Composição química das amostras sinterizadas.	88
Tabela 4.3 – Parâmetros microestruturais do material V25 durante o processamento <i>Sinter HIP</i> e HIP.	96
Tabela 4.4 - Níveis de tensão cíclica em forma senoidal até a fratura do corpo-de-prova do material V25, corpo-de-prova 2A, para um número total de ciclos igual a 381.573.	98
Tabela 4.5 – Níveis de tensão cíclica em forma senoidal até a fratura do corpo-de-prova do material U12, corpo-de-prova 1A, para um número total de ciclos igual a 1.177.765.	102
Tabela 4.6 – Resultados das medições de dureza Rockwell HR_A	105
Tabela 4.7 – Resultados de resistência estática em posições internas e externas no cubo sinterizado de dimensões 38 mm x 38 mm x 38 mm.	107
Tabela 4.8 – Parâmetro m das distribuições de Weibull nos ensaios estático e dinâmico.	110
Tabela 4.9 – Parâmetro a das distribuições de Weibull nos ensaios estático e dinâmico.	111

SUMÁRIO

1	Introdução e justificativas	19
1.1	Requisitos de aplicação do material utilizado em êmbolos de hipercompressores	20
1.1.1	Deterioração da resistência do material sob esforços cíclicos – Visão geral do problema	20
1.1.2	Aspectos abordados neste trabalho	26
1.2	Propriedades do material do êmbolo sinterizado na Tribo Hartmetall	27
2	Revisão da literatura	28
2.1	Obtenção do metal duro	28
2.2	Termodinâmica da sinterização de metal duro	31
2.2.1	Considerações iniciais	31
2.2.2	Termodinâmica da sinterização no sistema WC-Co	33
2.3	Diagramas de fase ternários do sistema W-C-Co	36
2.4	Processo de sinterização do metal duro	40
2.5	Mecanismo de espalhamento da fase cobalto na prensagem isostática a quente.	44
2.6	Mecanismo de controle do crescimento de grão via dopagem do carboneto de tungstênio em cobalto com outros carbonetos	45
2.7	Crescimento de grão do carboneto de tungstênio com material de partida manométrico	50
2.8	Componentes microestruturais do carboneto de tungstênio	52
2.8.1	A fase WC	52
2.8.2	A fase ligante (Co)	53
2.8.3	A fase η	54
2.8.4	Poros	55
2.8.5	Carbono livre	59
2.9	Parâmetros microestruturais do carboneto de tungstênio	59
2.9.1	Tamanho de grão do carboneto de tungstênio	59
2.9.2	Contigüidade	61
2.9.3	Distância média entre carbonetos	62
2.10	Defeitos microestruturais usualmente apontados como responsáveis por diminuição na resistência mecânica	62
2.11	Outras características e defeitos microestruturais	69
3	Materiais e métodos	69
3.1	Características dos materiais de partida	70
3.1.1	Ensaio de sinterização e de dilatométrica realizados no Laboratório de Materiais da Marinha do Brasil (Iperó-SP)	70

3.2	Preparação dos corpos-de-prova para sinterização em fornos industriais	70
3.3	Preparação metalográfica	72
3.4	Caracterização microestrutural	73
3.5	Ensaio mecânicos	73
3.5.1	Procedimento de ensaio	74
3.6	Medições de dureza Rockwell A	75
4.	Resultados e discussão	81
4.1	Ensaio de dilatométrica até o patamar de 1.430°C	81
4.2	Ciclos de sinterização e parâmetros de processo de compactação a quente	88
4.3	Análise das microestruturas obtidas após o processamento de compactação a quente	91
4.4	Determinação do tamanho médio, distribuição dos tamanhos, contigüidade e espaçamento médio entre os grãos de WC	95
4.5	Crescimento de grão nos materiais U12 e V25	96
4.6	Fractografias dos CDPs submetidos à ruptura em ensaio de fadiga	98
4.7	Medições de dureza Rockwell A	105
4.8	Medições de resistência estática à ruptura transversal em 3 pontos e comparação de valores de resistência entre materiais sinterizados no Brasil e na Alemanha	106
4.9	Análise de Weibull dos dados de resistência mecânica à fratura transversal	108
5.	Conclusões	115
	Referências	117

1 Introdução e justificativas

Há inúmeros exemplos na indústria brasileira da existência de equipamentos e componentes com elevada importância fabricados apenas no exterior. O problema se agrava quando os setores afetados são estratégicos ao desenvolvimento do país. A ausência de fornecedores nacionais desses componentes deve-se a muitos fatores, tais como o baixo fator de escala que não encoraja os investimentos, a falta de *know-how* e, eventualmente, a dependência de fornecedores de matérias-primas importadas, caso típico dos pós de cobalto e de carboneto de tungstênio (WC), para citar apenas algumas delas.

A motivação inicial para esta Tese de Doutorado é determinar uma rota de processamento adequada à fabricação no Brasil de êmbolos de compressão para os hipercompressores de etileno (processamento de polímeros), um exemplo típico de componente importado e que precisa ser nacionalizado. Estes êmbolos são fabricados a partir de compósitos do tipo WC-Co, conhecidos comercialmente como *metal-duro*.

Estas peças são submetidas a esforços cíclicos devido a tensões térmicas geradas pelo vazamento do gás etileno frio e a região mais quente do núcleo da peça. Neste contexto, em um trabalho anterior (PADOVANI, 2002) são estimadas as magnitudes destas tensões e também são avaliados corpos-de-prova do material (êmbolos) testados sob esforços cíclicos. Os testes com cargas cíclicas demonstram que o compósito WC-Co é susceptível ao fenômeno de fratura por fadiga. Análises das superfícies de fratura mostram que a trinca em fadiga nucleava em defeitos presentes na microestrutura, tais como poros e lagos de cobalto. A partir destas constatações foi estabelecida a meta de definir as condições de processamento do material necessárias para atingir a resistência à fadiga exigida para operação dos êmbolos dos hipercompressores de etileno.

Os detalhes das condições de processamento desse material não estão disponíveis na literatura, em especial as condições de prensagem a quente em fornos HIP (*Hot Isostatic Pressing*). Desta forma, os objetivos deste trabalho concentram-se em avaliar diferentes condições de processamento do material para a obtenção de materiais mais eficientes sob o ponto de vista de resistência à fadiga.

Para tanto, procedeu-se a caracterização microestrutural das amostras obtidas sob diferentes condições de processamento, aspectos relacionados ao crescimento de grão da fase WC e a correlação entre os defeitos microestruturais e a resistência mecânica determinada em condições estática e cíclica.

1.1 Requisitos dos compósitos de WC-Co para a fabricação de êmbolos para hipercompressores

Um dos produtos principais deste trabalho é o desenvolvimento da tecnologia de fabricação e aplicação de êmbolos de compressores de etileno de plantas petroquímicas. Tais componentes apresentam grandes dimensões (1,3 m de comprimento por 0,1 m de diâmetro) e representam enorme importância e responsabilidade pela operação em plantas de processo de fabricação de polietileno.

Os principais esforços aos quais tais componentes estão submetidos são fadiga térmica e flexão causada por eventuais desalinhamentos na montagem no compressor. Desta forma, o material sinterizado deve apresentar alta resistência à fadiga, alta resistência à ruptura em flexão transversal e alta resistência ao choque térmico.

Este trabalho visa estabelecer parâmetros para fabricação destes componentes por meio da sinterização e prensagem isostática a quente da mistura de materiais de partida. São discutidas as características das microestruturas obtidas nos processos de fabricação, tendo como objetivo identificar a microestrutura requerida para obtenção das propriedades adequadas à operação do componente final.

1.1.1 Deterioração da resistência do material sob esforços cíclicos - Visão geral do problema

Encontram-se a seguir algumas constatações obtidas do estudo de duas composições diferentes do compósito WC-Co e seu comportamento em relação à fadiga. Foram obtidos dados de vida à fadiga dos dois materiais utilizados na fabricação dos êmbolos (PADOVANI, 2002), por meio de carregamentos de flexão em 3 pontos até 10^6 ciclos. Os ensaios revelaram forte deterioração da resistência dos dois materiais estudados quando submetidos a esforços cíclicos. A principal diminuição de resistência ocorreu na liga com maior teor de cobalto.

A liga com 8%Co apresenta queda de resistência de 3.198 (ensaio estático) para 1.739 MPa (ensaio dinâmico, obtida em carregamento cíclico até 10^6 ciclos). No contexto, a liga com 11% Co apresenta redução de resistência estática de 2.993 (ensaio estático) para 1.563 MPa (no ensaio dinâmico a 10^6 ciclos). Os valores mencionados foram obtidos com base na máxima densidade de probabilidade de falha em distribuições de Weibull. Desta forma, é prevista a fratura das peças com valores de tensões substancialmente menores que

os mencionados, dentro da distribuição de probabilidade de Weibull, conforme observado nos ensaios de fadiga.

A análise ao microscópio de varredura das superfícies de fratura dos corpos-de-prova em fadiga revelou a origem de trincas em defeitos de sinterização do material, como lagos de cobalto e poros.

No presente trabalho, admite-se que o principal carregamento cíclico ao qual os êmbolos estão submetidos deve-se às diferenças de temperatura entre a superfície e o núcleo da peça. O cálculo das tensões térmicas revelou que as tensões atuantes são substancialmente menores do que os valores correspondentes à resistência a fadiga a 10^6 ciclos dos dois materiais estudados.

Considerando condições normais de operação do compressor, as tensões de origem térmica σ_θ e σ_z atingem o valor de 570 MPa. A tensão σ_r tem neste caso valor igual a 0. No entanto, levando-se em conta a presença de defeitos de sinterização maiores que os observados em nossos corpos-de-prova, uma vez que a dimensão das peças estudada é muito maior que as dos corpos-de-prova testados, a resistência à fadiga pode ser bem menor que a obtida nos ensaios realizados neste trabalho. Outro ponto importante é a alta dispersão estatística observada na resistência à fadiga para os materiais estudados. Estas constatações explicam a ocorrência de trincas observadas na superfície de diversas peças, nas direções circunferenciais e axiais, coerentes com a direção das tensões térmicas σ_θ e σ_z . Na Figura 1.1 observa-se um diagrama indicando a localização e direções das tensões térmicas σ_θ , σ_r e σ_z na superfície das peças cilíndricas.

A Figura 1.2 mostra uma simulação com entrada de dados de temperatura para o cálculo de tensões térmicas no êmbolo, usando o programa ANSYS de análise de tensões. Neste caso, são simuladas temperaturas de operação dos êmbolos, sendo estimada uma temperatura na superfície da peça de -35°C , e no núcleo da peça de 80°C . Na Figura 1.3 é mostrado o resultado de saída de dados do programa ANSYS, indicando as tensões térmicas correspondentes ao gradiente de temperatura na peça mostrado na Figura 1.2. Observa-se na Figura 1.3 que o maior valor de tensão térmica ocorre na superfície da peça, num valor de $\sigma_z = \sigma_\theta = 570 \text{ MPa}$.

Figura 1.1. Tensões σ_θ , σ_r e σ_z atuantes na superfície cilíndrica de êmbolos de hipercompressores.

Figura 1.2. Distribuição de temperatura em vista de corte longitudinal no volume, de êmbolo de hipercompressor, devido à operação com vazamento sobre sua superfície de gás etileno resfriado na expansão para a atmosfera. Esta distribuição de temperatura faz parte da entrada de dados no *software* ANSYS para obtenção das tensões atuantes neste componente. Valores numéricos indicados na figura referem-se à temperatura expressa em °C.

Figura 1.3. Distribuição de tensões $\sigma_z = \sigma_\theta$ e visualização de deformações devido ao gradiente térmico em êmbolo de compressor de etileno – valores numéricos indicados na figura referem-se à tensão em pascal.

Figura 1.4. Aspecto de trincas em um êmbolo de WC-Co que apresentou falha em serviço (KIRCHOFF, 2002).

A Figura 1.4 mostra um êmbolo fraturado em serviço após 82.000 h de operação (cerca de 9 anos). As trincas superficiais encontram-se alinhadas nas direções perpendiculares às tensões térmicas σ_z e σ_θ . A posição do êmbolo onde ocorreram as trincas corresponde à região onde trabalham os anéis de vedação de etileno do engaxetamento. Esta região do êmbolo é a região sujeita ao gradiente térmico que causa altas tensões cíclicas na peça. Outras regiões da peça não apresentam tensões cíclicas tão elevadas. Desta forma, conclui-se que o principal mecanismo para fratura dos êmbolos ocorre por fadiga térmica, com trincas iniciadas a partir de defeitos de sinterização como os lagos de cobalto e poros.

A Figura 1.5 apresenta o diagrama S-N obtido para um material sinterizado na Alemanha pela Tribo Hartmetall. Considerando o número de ciclos em que ocorre máxima densidade de probabilidade de falha, e derivando a função densidade de probabilidade de Weibull, obtemos a máxima densidade de probabilidade como $F = 1 - 1/e$, onde F é a probabilidade de falha do corpo-de-prova. Portanto, calculando o valor da máxima probabilidade de falha representada pelos pontos no gráfico S-N, temos $F = 63,21\%$. Considerando os valores correspondentes ao funcionamento do compressor por cerca de 10

anos (84.600 h de operação considerando eficiência operacional média de 98%) e o número de ciclos próximo a 10^9 (83.333 h) ciclos, obtêm-se os valores de resistência correspondentes. Com base na Figura 1.5, extrapolando a reta obtida no diagrama de Wöhler para 10^8 e 10^9 ciclos, determina-se a tensão para fratura a 10^8 ciclos igual a 1.289 MPa e a tensão para fratura a 10^9 ciclos igual a 1.050 MPa. A vida de 10^9 ciclos equivale a 83.333 h de operação do hipercompressor a 200 rpm. Os valores de tensão S (em MPa) mostrados nesta figura (PADOVANI; 2002) foram corrigidos devido à constatação pelos autores de um erro na medição das dimensões dos corpos-de-prova fraturados. Esse erro, de cerca de 4% a mais nas dimensões reais dos corpos-de-prova, levou a um desvio inadvertido de aproximadamente 12% nos valores calculados no trabalho original.

Figura 1.5. Diagrama S-N para o material V25, para máxima densidade de probabilidade de falha (PADOVANI, 2002).

1.1.2 Aspectos abordados neste trabalho

Com base nos resultados obtidos anteriormente, decidiu-se avaliar os efeitos na resistência à fadiga de ciclos de prensagem isostática a quente, sendo 2 ciclos tipo HIP a alta pressão e 2 ciclos *Sinter* HIP a média pressão. Maiores detalhes são apresentados no capítulo “*Materiais e Métodos*”.

Pretende-se investigar as mudanças microestruturais e os defeitos que ocorrem em dois compósitos WC-11Co (% em peso) consolidados a partir de prensagem isostática a quente (HIP). O primeiro apresenta tamanho médio de partículas de aproximadamente 2 μm após consolidação. O segundo material possui tamanho de grão submicrométrico (cerca de 0,6 μm). O uso de materiais com grão submicrométrico permite fabricar componentes com altíssima dureza (até 92 HR_A). Esta dureza elevada, quando comparada com grãos convencionais de tamanho médio de 2 a 3 μm , permite produzir classes de material com relativa tenacidade e excelente resistência ao desgaste (DAMM, 1989).

A correlação entre a redução de porosidade durante a prensagem isostática a quente e o aumento de resistência mecânica à ruptura transversal é bem conhecida. Entretanto, existem questões relativas à eficiência do HIP no aumento da resistência à fadiga devido ao comportamento de outras características microestruturais tais como distribuição de tamanhos de grão do carboneto de tungstênio, contigüidade entre grãos, existência de lagos de cobalto e morfologia da fase do ligante (Co), além de outros defeitos apresentados na microestrutura em função da possível formação de microaglomerados de partículas de WC.

Um aumento na resistência à ruptura transversal é reportado para temperaturas de sinterização maiores que a eutética (SANCHES, 2005). Desta forma, pretende-se analisar os efeitos dos parâmetros de prensagem isostática a quente, em temperaturas maiores que a da transformação eutética. Esta tese, cujo objetivo é determinar as condições ótimas para a sinterização de êmbolos de WC-Co no Brasil, pretende esclarecer as seguintes questões relativas ao processamento de metal duro em fornos de pressão isostática a quente:

- i) Como os parâmetros de HIP afetam a microestrutura e qual sua influência no comportamento do material sob carregamento mecânico estático e cíclico?
- ii) Como é o processo de crescimento de grão e como são as mudanças nas características microestruturais, tais como contigüidade entre grãos, lagos de cobalto e distribuição de tamanhos de grão?
- iii) Como a existência de outros defeitos não citados na literatura pode causar diminuição nas propriedades de resistência mecânica deste material?

1.2 Propriedades do material do êmbolo sinterizado na Tribo Hartmetall

A Tabela 1.1 apresenta as propriedades e características esperadas para o material adequado à aplicação em êmbolos de hipercompressores, com dados compilados a partir da especificação Tribo – *Solid Cemented Carbide Plunger Specification*, (TRIBO HARTMETALL, 2002). Atender a estas especificações é essencial para assegurar que o processo de nacionalização atingiu os requisitos necessários para a operação dos hipercompressores. Os resultados são comentados e comparados no capítulo “*Resultados e discussão*”.

Tabela 1.1 – Propriedades do metal duro especificado pela Tribo Hartmetall para construção do êmbolo de hipercompressores (TRIBO HARTMETALL, 2002)

Item	Parâmetro	Especificação	Unidade	Norma aplicada
1	Fração em peso de Co	11	%	
2	Fração em peso de WC	89	%	
3	Tamanho de grão de WC	2,5	μm	
4	Massa específica	$14,40 \pm 0,01$	g/cm^3	ISO 3369
5	Resistência à ruptura transversal em flexão três pontos	3.200	MPa	ISO 3327
6	Dureza Vickers	1.300 ± 30	HV30	ISO 3878
7	Resistência à compressão	4.820	MPa	ISO 4506
8	Coeficiente de Poisson	0,21		
9	Resistência à fadiga em flexão rotativa 10^8 ciclos	860	MPa	
10	Resistência à tração	1.720	MPa	
11	Tenacidade à fratura K_{IC}	10,5	$\text{MPa.m}^{1/2}$	
12	Coeficiente de expansão térmica	$6,0 \times 10^{-6}$	K^{-1}	
13	Coeficiente de condutividade térmica	112	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	
14	Coercividade	$11,0 \pm 2,4$	kA/m	ISO 3326
15	Saturação magnética específica	$19,8 \pm 1,0$	$\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$	
16	Porosidade	A02/B00/C00		ISO 4505
17	Presença de grafite	Nenhuma grafite visível 100 x /200 x		ISO 4505
18	Presença de fase η	Nada da fase η 100 x /1.500 x		ISO 4499

2 Revisão da literatura

2.1 Obtenção do metal duro

A expressão “*metal duro*” indica um produto constituído de carbonetos de elevada dureza associados a um ou mais metais aglomerantes. O termo foi cunhado em 1923 por K. Schröter numa patente de invenção. Mais tarde, em 1927, a empresa alemã Krupp lançou no mercado um produto denominado “*Widia*” com composição WC-6Co (% em massa). As primeiras aplicações objetivavam a produção de matrizes para trefilação, seguida pela fabricação de ferramentas para usinagem e de peças com elevada resistência ao desgaste (SPRIGGS, 1995).

O principal carboneto utilizado é o de tungstênio (WC) e o metal aglomerante o cobalto, que pode ser parcial ou totalmente substituído por cromo e níquel, quando o metal duro é utilizado em ambiente corrosivo. No caso de insertos de usinagem, adicionam-se ao metal duro carbonetos de tântalo e de titânio (PRAKASH, 1995).

Na aplicação de êmbolos para compressores é importante alta resistência à ruptura transversal e à fadiga e, relativamente, elevada dureza. Neste caso, os compósitos mais apropriados são aqueles com composição próxima a WC-10Co.

Um tamanho médio de grão de carboneto de 2 μm seria o ideal para atingir os valores de resistência e dureza adequados, desde que a distribuição de tamanho seja a mais estreita possível. Como na operação do compressor existe o problema de choque térmico devido ao vazamento de etileno na superfície da peça, tem-se evitado a utilização de carbonetos com tamanho médio de grão menor que 1,5 μm .

A mistura dos carbonetos com o metal aglomerante é uma operação importante e seu tempo deve ser determinado de tal modo que se obtenha uma mistura homogênea. Tempos de mistura mais curtos que o ideal levam à formação de microestruturas contendo lagos de cobalto e porosidade. Em uma mistura processada da maneira correta, cada partícula de carboneto no pó deverá estar envolta pelo metal aglomerante. A operação se dá em meio úmido, normalmente em solvente orgânico (álcool e acetona, dentre outros) e sua duração depende do tipo de moinho e da classe de metal duro (DAMM, 1989).

Assim, para moinhos de bola de 10 dm^3 de capacidade, o tempo é de quatro a seis dias. Para moinhos de bola de 100 dm^3 , o tempo cai para dois ou três dias e para moinhos tipo *atritor* de 300 dm^3 , conforme visualizado na Figura 2.1, o tempo varia de 8 a 15 h (DAMM, 1989).

Figura 2.1. Moinho *atritor* de esferas para mistura dos pós de carboneto e cobalto (DAMM, 1989).

Figura 2.2. a) Prensagem direta de simples efeito, b) Prensagem direta de duplo efeito (DAMM, 1989).

Após a mistura mecânica dos pós, processa-se a prensagem, a qual pode ser direta (de simples efeito ou duplo efeito, em prensa) ou isostática, em equipamento hidráulico. A Figura 2.2 mostra as opções de prensagem direta.

Nesses dois processos de prensagem direta, normalmente verifica-se diferença de massa específica ao longo do eixo de prensagem, que durante a sinterização deforma a peça, podendo mesmo gerar trincas. No entanto, pelos processos de prensagem direta não se compactam peças que tenham grandes comprimentos e pequena seção transversal. Na prensagem direta, a relação entre altura e diâmetro da base de um cilindro prensado é de no máximo 3 vezes.

Para contornar os problemas da prensagem direta mencionados, utiliza-se a prensagem isostática a frio. Esse tipo de compactação fornece peças com uma massa específica verde bastante homogênea, além de permitir a produção de peças de grandes dimensões ou grandes comprimentos com pequenas áreas de seção transversal.

No processo de prensagem isostática a frio, o pó é colocado em sacos de borracha que são hermeticamente fechados, e colocados em vaso de pressão, onde são compactados através de um líquido (usualmente água misturada com óleo solúvel de usinagem) com pressão de aproximadamente 200 MPa. Na produção de êmbolos para hipercompressores o processo de compactação das peças anterior à sinterização também deve ser através de compressão isostática a frio.

No presente trabalho foram realizados ensaios de sinterização em fornos industriais (HIP e *Sinter HIP*). Os materiais de partida foram preparados através do processo de prensagem isostática a frio, com a finalidade de aperfeiçoar a compactação prévia do material, minimizando defeitos tais como macroporos e trincas anteriores ao processo de sinterização.

A sinterização do metal duro é feita tradicionalmente em fornos a vácuo, em temperaturas variando entre 1.350°C e 1.650°C. Durante a sinterização, ocorre uma contração linear entre 16% e 20% (equivalente a 45% a 60% em volume).

Na sinterização em vácuo atinge-se uma densidade de 90% a 95% da densidade teórica, pois existe uma porosidade residual, principalmente em materiais em que o teor de metal aglomerante é menor que 15% (DAMM, 1989). Para que se obtenha metal duro praticamente isento de porosidade, é utilizado o processo *Sinter-HIP*. Neste processo, as peças são aquecidas em vácuo e, ao atingir a temperatura de sinterização, sob atmosfera de gás inerte, usualmente o argônio, eleva-se a pressão que pode chegar até a 10 MPa.

O material sinterizado segundo processo *Sinter-HIP* apresenta as seguintes vantagens em relação à sinterização em vácuo:

- i) obtenção de metal duro praticamente isento de porosidade e trincas.
- ii) obtenção de uma estrutura bem mais homogênea que aquela obtida através da sinterização em forno a vácuo, sendo reduzida a ocorrência de lagos de cobalto.
- iii) melhoria das propriedades mecânicas, principalmente a resistência à ruptura transversal, que chega a aumentar 30%.

2.2 Termodinâmica da sinterização de metal duro

2.2.1 Considerações iniciais

Após estudos sobre a termodinâmica da sinterização (JOHNSON; CUTLER, 1981), vários princípios gerais envolvendo energia das interfaces ajudaram a descrever a sinterização de sistemas bifásicos. Considerando um conjunto de partículas de A e B que representam duas fases separadas que são mutuamente insolúveis uma na outra, três tipos diferentes de contornos de grão podem estar presentes no compactado. Existirão contatos conectando partículas A com partículas A, partículas B com partículas B e partículas A com partículas B. Se a energia de interface na interface A-B é menor que a energia de interface na interface A-A e na interface B-B, então a energia livre do sistema cairá se a fração das interfaces A-B aumentar substituindo as interfaces A-A e B-B. Isto é expresso na Equação (2.1):

$$\gamma_{AB} - (\gamma_A + \gamma_B) < 0 \quad \text{Equação (2.1)}$$

Sob as condições da Eq. (2.1), ocorre contração nas interfaces A-B. Se a Eq. (2.1) não for válida e a energia livre de interface γ_{AB} é maior que a soma de γ_A e γ_B , não acontecerá contração na interface A-B. Isto não significa que um compacto da mistura A e B não irá contrair sob estas condições, mas significa que nenhum encolhimento será causado pela interface A-B. Neste conjunto de partículas, haverá contração nas interfaces A-A e nas interfaces B-B, e existirá uma tendência levando à segregação entre as

composições A e B durante a sinterização, ocorrendo crescimento de grãos durante o processo de sinterização.

Caso a energia livre de interface (γ_{AB}) seja pequena o suficiente, não somente a equação (2.1) é válida, como a Eq. (2.2) também pode descrever o sistema:

$$\gamma_{AB} < \left| \gamma_A - \gamma_B \right| \quad \text{Equação (2.2)}$$

Se a Equação (2.2) é válida para esta mistura particular de duas fases, a energia livre de interface entre as duas fases e a energia livre de uma das fases será menor que a energia livre da outra fase. Sob estas condições, a fase com a menor energia livre pode circundar completamente ou molhar completamente a fase com maior energia livre do sistema durante a sinterização. A fase com menor energia livre é freqüentemente um líquido. O sistema WC-Co atende às condições descritas na Equação (2.2).

Para misturas de duas fases que atendem as condições da Equação (2.1), (JOHNSON; CUTLER, 1981) foi descrita a sinterização em termos da contração nos contatos entre partículas. A análise deles é subsequente à análise termodinâmica de misturas de átomos (JOHNSON; CUTLER, 1981). A fração de contração y é mostrada como sendo uma função da fração volumétrica de partículas A, de acordo com a equação:

$$y = y_A C_A^2 + y_B (1 - C_A)^2 + 2y_{AB} C_A (1 - C_A) \quad \text{Equação (2.3)}$$

onde y_A refere-se ao encolhimento nos contatos A-A; y_B refere-se à contração nos contatos B-B, y_{AB} a contração nos contatos A-B. C_A é a fração volumétrica das partículas A.

Nesta análise assume-se que as partículas são do mesmo tamanho, e de geometria esférica, desta forma, um arranjo similar pode ser obtido para cada partícula. A Figura 2.3 ilustra a contração total com tempo e temperatura constante, ou a taxa de contração encontrada numa mistura de duas fases de partículas de A e B. A curva de contração é côncava para cima ou para baixo dependendo da contração na interface A-B ser maior ou menor que a média da contração nas interfaces A-A e B-B. Uma contração linear seria obtida se a contração nos contatos A-B fosse exatamente igual à contração média dos outros dois tipos de contatos.

Para sistemas bifásicos que são parcialmente solúveis um no outro, a situação mostrada na Figura 2.3 precisa ser modificada. Isto é ilustrado na Figura 2.4. A modificação provém da não estequiometria que pode ser introduzida por uma solução sólida de A em B e de B em A. Para compostos químicos, a solução sólida pode aumentar ou diminuir o número de lacunas dos elementos de difusão mais lenta. Se a solução sólida aumentar a concentração de lacunas dos elementos de difusão mais lenta, a taxa de contração aumentará rapidamente à medida que a concentração de soluto aumenta. Na região de duas fases do diagrama de equilíbrio, a mesma lei de mistura descrita na Equação (2.3) se manterá como ilustrado previamente.

Figura 2.3. Sinterização de misturas de duas fases, A e B, que são mutuamente insolúveis uma na outra, mas possuem tensões interfaciais satisfazendo a Equação (2.2). A curva convexa superior (tracejada) no desenho de baixo significa que a contração nas interfaces A-B é maior que a média das contrações nos contatos entre partículas A-A e B-B. A linha cheia inferior representa o caso em que a contração nas interfaces A-B é menor que a média das outras interfaces (JOHNSON; CUTLER, 1981).

Figura 2.4. Sinterização de misturas de duas fases, A e B, que tem solubilidade limitada uma na outra. A contração pode ser diferente para as soluções sólidas, α e β , que para materiais puros, A e B. A mudança na taxa de contração entre A e α , e B e β , é mostrada como linha reta somente por conveniência. A interação entre as fases misturadas é similar à **Figura 2.3** anterior (JOHNSON; CUTLER, 1981).

2.2.2 Termodinâmica da sinterização no sistema WC-Co

As frações mássicas de WC e Co variam em função da aplicação final da peça sinterizada. Valores de compromisso para aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do metal duro carboneto de tungstênio em cobalto são atingidas com uma quantidade pequena de líquido na sinterização. Uma composição de WC-10Co (% em peso) está próxima da composição ótima para obtenção de alta dureza e alta resistência mecânica à ruptura.

As relações entre fases não podem ser descritas totalmente com um diagrama de fases binário, uma vez que estão envolvidos três componentes (W, C e Co). Para ilustração, entretanto, um diagrama pseudo-binário mostra as características importantes do sistema. O diagrama é ilustrado na Figura 2.5. Uma mistura de 94% WC e 6% Co é mostrada no diagrama como uma linha vertical tracejada, interceptando o ponto e. A temperatura de sinterização é mostrada como uma linha horizontal, passando pelo ponto e, bem como pelos pontos a, b, d, e f. A fim de entender as condições próximas do equilíbrio, é importante entender algo sobre a preparação e aquecimento das matérias primas para fabricação deste material.

O WC é um material relativamente frágil sendo usualmente moído em moinho de esferas com pó de cobalto antes da sinterização. Uma vez que o cobalto é dúctil, o moinho permite a formação de uma mistura uniforme de WC e Co. A moagem continua até que as partículas estejam na faixa *subsieve*, com a maioria das partículas de WC apresentando apenas alguns micrômetros de diâmetro.

Esta mistura é prensada e sinterizada. Durante sinterização, a mistura forma um líquido no ponto eutético do ternário W-C-Co em aproximadamente 1.280°C. O líquido, entretanto, se forma a uma temperatura acima desta na interface entre o cobalto e as partículas de carboneto de tungstênio. Na temperatura de sinterização, o cobalto não somente reage para formar líquido, como também o carboneto de tungstênio se dissolve em cobalto, cujo ponto de fusão está acima da temperatura de sinterização de 1.400°C.

Figura 2.5. Diagrama pseudo-binário WC-Co (METALS ..., 1984).

Eventualmente, o líquido dissolve todo o cobalto e muitas das partículas de carboneto de tungstênio, formando um líquido de composição mostrada em d. De acordo com o diagrama de fases, a composição com 6% de cobalto forma aproximadamente 12% em massa de líquido; entretanto, por causa da grande diferença de densidade entre o carboneto de tungstênio e o líquido, existirá perto de 20% em volume de líquido formando-se na temperatura de sinterização.

A energia livre da superfície puxa as partículas umas contra as outras e o compacto de pó encolhe até bem próximo de sua massa específica teórica.

Crescimento mensurável das partículas de carboneto de tungstênio ocorre enquanto o material sinterizado resfria-se abaixo da temperatura de sinterização. Ao invés de precipitar partículas adicionais de carboneto de tungstênio, o precipitado de carboneto de tungstênio do líquido eutético se une às superfícies de carboneto de tungstênio já disponíveis. Carboneto de tungstênio adicional provém da precipitação da solução sólida de cobalto (fase γ) enquanto a temperatura diminui abaixo da temperatura eutética (METALS ... , 1984).

2.3 Diagramas de fase ternários do sistema W-C-Co

Encontram-se na seqüência as Figuras 2.6 até 2.8 mostrando os cortes isotérmicos a 1.300°C, 1.100°C e 1.000°C dos diagramas de fase do sistema tungstênio, cobalto e carbono. A análise do diagrama de fases nas temperaturas de 1.300°C e 1.100°C, para uma composição química em massa de 89%WC e 11%Co mostra a formação de fase η para composições com baixo teor de carbono comparado com o teor estequiométrico do composto carboneto de tungstênio.

É possível identificar no diagrama da isoterma de 1.300°C a existência estável de fase $\eta_{3/3}$ para um aumento de 4% na concentração molar de carboneto de tungstênio, ou redução de 4% na concentração molar de carbono, em relação à composição estequiométrica do carboneto de tungstênio. As fases estáveis presentes na microestrutura nesta condição são WC, Co e $\eta_{3/3}$. A notação $\eta_{3/3}$ significa uma fase composta por 3 átomos de cobalto, 3 átomos de tungstênio e 1 átomo de carbono.

No diagrama da isoterma de 1.100°C nota-se a existência estável de fase $\eta_{6/5}$ para um aumento de 4% na concentração molar de WC, ou redução de 4% na concentração molar de carbono, em relação à composição estequiométrica do carboneto de tungstênio. Importante notar que dentro do forno de sinterização, a atmosfera presente tende a oxidar o

elemento carbono, removendo este elemento da microestrutura e alterando a estequiometria de formação do WC. Para esta condição de temperatura e composição química em massa WC-11Co, as fases estáveis presentes na microestrutura são WC, Co e $\eta_{6/5}$. O significado da notação $\eta_{6/5}$ identifica uma fase composta por 6 átomos de cobalto, 5 átomos de tungstênio e 1 átomo de carbono.

A presença da fase η metaestável após o resfriamento total da peça sinterizada é indesejada, uma vez que esta fase tem características mecânicas de expressiva fragilidade e baixa resistência à ruptura em tração. Na Figura 2.9 é mostrada micrografia indicando a presença da fase η em material sinterizado WC-Co. Importante notar a característica dendrítica da estrutura da fase η , a qual possibilita sua identificação em relação a outros defeitos microestruturais tais como poros ou presença de carbono livre.

Por outro lado, de forma análoga, teores de carbono acima da composição estequiométrica do carboneto de tungstênio levam à segregação de carbono livre na microestrutura. Neste caso, as fases presentes na microestrutura após o resfriamento à temperatura ambiente são WC, β -Co e C.

Figura 2.6. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.300°C (KNOTEK, 1975).

Figura 2.7. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.100°C (KNOTEK, 1975).

Figura 2.8. Diagrama molar ternário de fases do sistema W-C-Co em 1.000°C (KNOTEK, 1975).

Figura 2.9. Micrografia (ampliação 50X) mostrando presença de fase η em metal duro WC-Co (CARBIDE TECHNOLOGIES INC, 2011).

2.4 Processo de sinterização de compósitos WC-Co

Um ciclo típico de sinterização a vácuo utilizado nas décadas de 1970 e 1980 é mostrado na Figura 2.10. As características mais importantes são as dos três patamares de temperatura.

O primeiro patamar, em cerca de 500°C, tem por finalidade a remoção da parafina impregnada como ligante/lubrificante. O segundo patamar, a cerca de 1.200°C, é utilizado em fornos mais antigos, para desgaseificação em alto-vácuo. Em fornos mais novos (décadas de 1990 e 2000) este patamar não é necessário, atingindo-se o vácuo requerido para desgaseificação sem necessidade deste patamar. Nos experimentos em sinterização realizados neste trabalho não foi realizado este patamar por volta de 1.200°C. O último patamar é utilizado para promover a sinterização final, usualmente com temperaturas entre 1.350 e 1.650°C. Este patamar provê o desenvolvimento da microestrutura (densificação final, fechamento dos poros e obtenção de microestrutura com reduzida quantidade e tamanho de lagos de cobalto).

Figura 2.10. Ciclo de sinterização a vácuo em função do tempo (adaptado de METALS...,1984).

A curva de densificação para WC-10Co apresentada na Figura 2.11 mostra que a densificação é bastante significativa e se inicia em 1.000°C. Cerca de 90% da massa específica teórica pode ser obtida a 1.300°C. A fusão da fase rica em cobalto ocorre entre 1.320 e 1.350°C, resultado da formação de um pseudo-eutético WC-Co. A temperatura exata depende do teor de cobalto, como mostra a Figura 2.5. Essencialmente, a peça se torna densa logo depois que a fase líquida se forma. Durante a densificação, a peça sofre um encolhimento volumétrico de 40 a 45% (14 a 16% de encolhimento linear).

No início do terceiro patamar de temperatura a microestrutura é quase que totalmente densa, e as partículas de carboneto se apresentam de forma similar em tamanho e forma ao estado original do estado de pó. Elas são relativamente pequenas, de forma irregular, tendendo a se aglomerar, com muitos poros e lagos presentes, como apresentada na Figura 2.13.a.

A Figura 2.12 indica as etapas que ocorrem durante a sinterização líquida. A etapa em que ocorre a maior diferença de densidade na compactação é a etapa de rearranjo de partículas, no início da formação de líquido eutético. Nesta etapa é possível a existência de defeitos tais como alinhamentos da fase cobalto. No decorrer do texto estes defeitos são denominados *veios de cobalto*.

Figura 2.11. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização WC-10Co (METALS ..., 1984).

Figura 2.12. Evolução da densificação em função do tempo de sinterização para o composto WC-10Co com os três estágios característicos (METALS ..., 1984).

Figura 2.13. Microestrutura de composição WC-10Co: a) compacto a verde; b) sinterizado com tamanho uniforme de grão; c) sinterizado com a ocorrência de crescimento anormal de grão (aumento de 1.000 x) (METALS..., 1984).

O objetivo principal do terceiro patamar de sinterização é desenvolver a microestrutura a uma temperatura acima do ponto de temperatura eutética para se obter uma estrutura de carboneto mais uniforme com boa dispersão de fase cobalto e mínima porosidade residual (Figura 2.13.b). Isto é normalmente executado mantendo a temperatura por 30 a 90 min acima de 1.350°C, alcançando temperatura de pico entre 1.425 e 1.500°C. Durante este período, a fase líquida movida por capilaridade se dispersa de modo mais uniforme. Este processo também melhora a distribuição dos grãos de carboneto.

A prensagem isostática a quente após sinterização tem sido aplicada fora do Brasil desde os anos 80, tendo se provado eficiente em eliminar a porosidade de compostos de metal duro, com aumento na resistência a fratura destas ligas. Entretanto, poucos dados estão disponíveis sobre a evolução da microestrutura e propriedades sob as condições de HIP, especialmente sobre a resistência à fadiga destas ligas.

Foi relatada (KIM, 2004) a sinterização em alguns segundos de WC-15%vCo (aproximadamente WC-9Co, em composição mássica) usando forno de indução de alta frequência. Foi feita sinterização a vácuo e com HIP à pressão de 60 MPa. Com o HIP, se atingiu massa específica de 99,4%, enquanto em vácuo a massa específica foi de 97%. O tamanho de grão da fase WC obtido é da ordem de 250 nm. A distância livre obtida na fase cobalto é da ordem de 12 nm.

Figura 2.14. Microestrutura do compósito WC-10Co (aumento 1.500X , ataque com reagente de Murakami) (METALS..., 1984).

Em outro estudo (PETERSSON, 2004) o ciclo de densificação foi estudado para diferentes excessos de carbono no pó. Não foram encontradas grandes diferenças na densificação entre teores baixos e médios de carbono na composição do pó pré-sinterização. Num trabalho recente (TRIBO HARTMETALL, 2005), foi reportada a comparação entre a resistência à ruptura transversal do material V25 submetido à *Sinter-HIP* com pressão de 5 MPa *versus* a resistência do mesmo material submetido a HIP após sinterização a uma pressão de 100 MPa. Apesar de não terem sido apresentados os tempos e as temperaturas de sinterização, o resultado que a Tribo Hartmetall obteve foi de um valor maior de resistência para o material submetido a *Sinter HIP* – 3.370 MPa, contra 3.210 MPa do material obtido por meio de HIP a 100 MPa.

2.5 Mecanismo de espalhamento da fase cobalto na prensagem isostática a quente

O trabalho de Sanchez (SANCHEZ, 2005) comparou diferentes condições de processamento HIP e seus respectivos resultados de resistência à ruptura transversal em ligas WC-Co-VC-Cr₃C₂. Os resultados confirmaram um aumento importante da resistência à ruptura transversal, especialmente em temperatura de patamar de pico superior a temperatura de eutético da liga.

Em 1.200°C a alta pressão isostática é transmitida pelo assim chamado *esqueleto* de WC sólido. Portanto, a espessura do filme de cobalto entre os grãos de WC vizinhos é reduzida pela baixa resistência do cobalto ao fluxo plástico nesta temperatura (Figura 2.15.a e 2.15.b). Por outro lado, a 1.400°C a alta pressão isostática não só é transmitida através do *esqueleto* rígido de WC, como também através da fase líquida presente. Portanto, esta fase líquida altamente pressurizada pode impedir a aproximação dos grãos de WC para uma condição de contigüidade (Figura 2.15.c e 2.15.d), proporcionando distribuição mais homogênea dos grãos dentro do volume de fase rica em cobalto.

Figura 2.15. Representação esquemática de possíveis mecanismos controlando crescimento de grão de WC no estado sólido – a,b – e acima do ponto eutético – c,d (SANCHEZ, 2005).

2.6 Mecanismo de controle do crescimento de grão via dopagem com outros carbonetos

Outro aspecto essencial no processamento de compósitos de WC-Co envolve o controle do crescimento de grão. Kim e Accary (KIM; ACCARY, 1979) estudaram o mecanismo de inibição do crescimento de grão pela adição de dopagem de outro carboneto, nesta ocasião o TaC. Investigações anteriores mostram que a adição de carbonetos de Ta, Nb e V restringem o crescimento de grão na liga WC – Co. No referido estudo foram preparadas ligas WC-Co-TaC nas proporções WC (diferença), Co 11% e TaC 0,5, 2, 3 e 8% em massa. A granulometria do pó de WC usado foi de 1,3 μm . O teor de carbono do WC foi 6,09 $\pm$ 0,03% de modo que o carbono livre não excedeu 0,1% em massa. O pó de TaC tem pureza 99,9%, com granulometria média 0,9 μm , o pó de cobalto

tem 99,5% de pureza e granulometria média de 1,4 μm . Os pós foram misturados em heptano por 72 h em um moinho revestido de WC. A pasta resultante foi seca a vácuo e granulada em uma peneira de 250 μm . Corpos-de-prova (26,0 x 8,45 mm) com altura de 6,5 mm foram obtidos por compactação isostática usando uma pressão de 19,6 MPa. Não foi utilizada parafina ou lubrificante durante a operação de prensagem. Os compactos a verde foram sinterizados em forno a vácuo ($P < 0,1 \text{ Pa}$) sobre placas de grafite. A operação final de sinterização foi realizada num patamar de 2 h a 1.450°C. A Figura 2.16 mostra as microestruturas do compósito WC-11Co com diferentes teores de TaC sinterizados a 1.450°C por 2 h.

Observa-se da Fig. 2.16, na comparação entre microestruturas, que o tamanho médio de grão foi reduzido pela adição de carboneto de tântalo. No entanto, observa-se também que não existe redução posterior pela adição de teores maiores que 0,5% TaC. A teoria LSW (*Lifshitz, Slyozov and Wagner*) mostra que a cinética de crescimento pelo engrossamento de Ostwald pode ser descrita pela equação da forma:

$$r^n - r_0^n = K.t \quad \text{Equação (2.4)}$$

Onde r e r_0 são os tamanhos de grão final e inicial separados por um tempo t . Se o processo de solução-reprecipitação é controlado pela energia de interface, então se observa que com $n = 2$ (KIM; ACCARY, 1979):

$$K = K_1 \left(\frac{\gamma_{SL} S k_r}{RT} \right) \quad \text{Equação (2.5)}$$

Onde γ_{SL} é a energia de interface sólido/líquido, S é a solubilidade da fase sólida no líquido e k_r é a taxa constante de reação de interface, de acordo com a Equação 2.5. Se o processo for controlado por difusão, então $n = 3$ e D é o coeficiente de difusão, como mostra a Equação 2.6 (KIM; ACCARY, 1979).

$$K = K_2 \left(\frac{\gamma_{SL} S D}{RT} \right) \quad \text{Equação (2.6)}$$

Figura 2.16. Microestruturas das ligas WC-11Co com vários teores de TaC sinterizados em 1.450°C por 2 h (KIM; ACCARY, 1979).

Neste caso a taxa de crescimento é relacionada com o espaçamento entre as partículas e, portanto, o processo é afetado pela fração volumétrica do líquido presente, ou seja, a taxa de crescimento de grão aumenta com a diminuição da fração volumétrica de líquido.

Para avaliar qual das cinéticas melhor explica o comportamento no sistema WC-Co, Kim et al. avaliaram a composição WC-5,5Co, para comparação com o tamanho de grão após sinterização com a composição WC-11Co (Figura 2.17). O tamanho de grão observado na composição WC-11Co é maior que na composição WC-5,5Co, divergindo desta forma do processo controlado por difusão. Se este processo fosse controlado por difusão, o tamanho de médio de grãos na composição WC-5,5Co deveria ser maior que na composição com maior teor de cobalto. Neste caso, na composição com menor teor de cobalto, a distância para difusão do tungstênio e do carbono (entre grãos existentes de carboneto de tungstênio) para o crescimento de grãos de carboneto de tungstênio é menor, favorecendo o crescimento de grãos pelo mecanismo de difusão no volume. Como se observou o contrário, ou seja, o maior crescimento de grãos ocorreu na composição com maior teor de cobalto, conclui-se que o mecanismo controlador deste processo é a energia de interface, ao invés do coeficiente de difusão no volume.

Portanto somente a Equação (2.5) é válida para descrever o crescimento dos grãos de WC nas ligas WC-Co. Desta forma, espera-se que a inibição de crescimento de grão provocada pela adição de TaC esteja relacionada com a diminuição de γ_{SL} (energia de interface) e/ou S (solubilidade do WC no cobalto). Além disto, a diminuição de k_r (constante de reação) pode também ser suposta, mas para a baixa concentração de TaC usada, sua variação é muito pequena.

O estudo conclui que o principal efeito das adições de TaC aos compósitos WC-Co, onde parte do TaC fica dissolvido na fase ligante rica em Co, é diminuir a anisotropia da energia interfacial WC/Co, restringindo o crescimento de grão durante a sinterização.

Aplicações recentes de adição de outros carbonetos diferentes do TaC para o controle de crescimento de grão utilizam os carbonetos Cr_3C_2 e VC. No caso da utilização do Cr_3C_2 existe também um ganho adicional em relação ao aumento da resistência à corrosão do metal duro. O TaC também é mais caro que os outros carbonetos.

A) WC - 5.5 Co.

B) WC - 11 Co.

C) WC - 11 Co - 0.5 TaC.

Figura 2.17. Micrografias de varredura eletrônica de corpos-de-prova sinterizados em 1.450°C por 2 h – WC 11Co e WC 5,5 Co (KIM; ACCARY, 1979).

2.7 Crescimento de grão de WC com material de partida nanométrico

Com o objetivo de entender o mecanismo do processo de crescimento de grão, Wang realizou experimentos isotérmicos a 1.100°C, 1.200°C e 1.300°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min (WANG, 2008). O diagrama da Figura 2.18 mostra o gráfico de tendência de crescimento de grão isotérmico, para vários tamanhos iniciais de grão, na temperatura de 1.200°C. Este gráfico mostra um comportamento de crescimento de grão mais lento que o obtido durante o aumento de temperatura para aquecimento do material. As linhas de regressão mostradas na Figura 2.19 seguem aproximadamente a lei de cinética de crescimento de grão apresentada pela Equação (2.7).

$$r^2 - r_0^2 = Kt \quad \text{Equação (2.7)}$$

Onde r = tamanho de grão final, r_0 = tamanho de grão inicial, K é uma constante e t é o tempo.

Figura 2.18. Crescimento de grão do WC-10Co de três materiais de diferentes tamanhos de grão iniciais (aproximadamente 10 nm, 20 nm e 50 nm), mantidos em temperatura constante de 1.200°C (WANG, 2008).

A Figura 2.19 combina a curva de crescimento de grão durante o aumento de temperatura e durante os ciclos isotérmicos, mostrando o ciclo completo do processo de crescimento de grão. O crescimento de grão é composto por duas partes: um estágio inicial que ocorre durante o aumento de temperatura e um estágio posterior que ocorre durante o ciclo isotérmico. Na curva mostrada na Figura 2.19 o estágio inicial de crescimento de grão que ocorre durante o aumento de temperatura é mostrado como estágio II – Estágio de rápido crescimento de grão. O crescimento de grão durante o ciclo isotérmico é chamado como estágio III. Durante o estágio II os grãos crescem rapidamente para um tamanho que depende basicamente da temperatura. No estágio III, durante o ciclo isotérmico, a taxa de crescimento de grão é significativamente menor que durante o estágio II. Deve-se ressaltar que a classificação do crescimento de grão nos estágios I, II e III é puramente fenomenológica. Esta classificação não explica os mecanismos de crescimento de grão.

Mecanismos múltiplos de crescimento de grão podem ocorrer em um, dois, ou nos três estágios mostrados na Figura 2.19. Os pontos iniciais do estágio III foram obtidos no momento em que se iniciou o ciclo de temperatura constante de processamento do material.

Figura 2.19. Crescimento de grão de WC-10Co, com material de partida granulado em 10 nm. Aquecimento até 1.100°C, 1.200°C, 1.300°C e então mantido em temperaturas constantes (WANG, 2008).

O tamanho de grão no início do estágio III depende da temperatura em que se iniciou o ciclo isotérmico. Quanto maior a temperatura, maior o tamanho de grão inicial no estágio III. Tempos de patamar muito longos, temperaturas elevadas e taxas de aquecimento muito baixas contribuem para a ocorrência de crescimento de grão no compósito.

2.8 Componentes microestruturais do carboneto de tungstênio

Estudos em compósitos WC-Co são importantes para entender suas propriedades e o desempenho em serviço. Diversos fatores afetam a microestrutura desta classe de materiais, a saber:

- composição química da fase carboneto e da fase ligante;
- forma, tamanho e distribuição das partículas de WC;
- grau de solubilidade entre os diversos carbonetos;
- excesso ou falta de carbono;
- variação na composição devido à difusão ou à segregação;
- tecnologia do processamento, tal como moagem, mistura, e sinterização, incluindo o grau de pureza dos materiais utilizados.

2.8.1 A fase WC

Configurações diferentes dos contornos de grão dos carbonetos, apresentando ou não um filme contínuo de cobalto ou segregação da fase cobalto, são reportadas na literatura (LEA; ROEBUCK, 1981). Difração de raios X e microscopia eletrônica de alta resolução (JAYARAM; SINCLAIR, 1983) confirmaram a contigüidade de grãos de cobalto, sem nenhum cobalto no contorno de grão. Foram classificados dois tipos de contornos de grão entre dois grãos de carboneto de tungstênio (VICENS et al., 1989). Um tipo como contornos de grão torcidos (onde os contornos de grão giram ao redor da direção $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ e são paralelos ao plano prismático). Outro tipo de contorno de grão comumente encontrado é o inclinado assimétrico (onde os contornos de grão giram ao redor de $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). As relações de orientação nas interfaces WC/Co ainda não foram suficientemente esclarecidas.

Um estudo anterior (SHARMA et al., 1980) utilizando microscopia de campo iônico confirmou a presença de alta concentração de cobalto no contorno de grão dos carbonetos, indicando uma presença de uma camada de aproximadamente 2 nm rica em cobalto. Entretanto, por outro lado, em estudos de microscopia eletrônica de transmissão (HAGEGE et al., 1980), observou-se que pelo menos alguns dos contornos de grão apresentavam uma transição direta entre cristais contíguos de WC. Neste caso, observava-se boa coerência entre os reticulados das fases formando contornos de baixo ângulo.

2.8.2 A fase ligante (Co)

Cobalto é usado extensivamente nos metais duro de carboneto de tungstênio. Um filme contínuo de cobalto fica presente na microestrutura, separando as partículas de WC. Este filme normalmente está associado a um grande número de discordâncias e falhas de empilhamento. Nas composições mais ricas em cobalto, um esqueleto de cobalto é formado no produto sinterizado. A alta anisotropia dos cristais hexagonais de WC leva a uma menor energia de interface sólido/sólido, levando então a um contato direto entre os grãos de WC (EXNER, 1983).

Nos compósitos WC-Co, a fase ligante é de fato uma liga de cobalto contendo tungstênio e carbono como solutos podendo existir em duas formas alotrópicas – hexagonal compacta ou cúbica de face centrada. Tanto o tungstênio quanto o carbono estabilizam a forma cúbica de face centrada (AKESSON, 1983), que é a forma estável a alta temperatura (MAJAN et al., 1977). Carbono neste caso é mais eficaz que o tungstênio na redução da temperatura de fusão do cobalto. Na maioria dos metais duros, a fase ligante está presente como uma mistura de fases hexagonal compacta e cúbica de faces centradas. A quantidade das duas fases ricas em cobalto é determinada pela composição química e pelo processamento prévio à sinterização. A facilidade relativa de mudança alotrópica de uma para outra forma está relacionada com a baixa energia de falha de empilhamento das ligas diluídas em cobalto. Por exemplo, uma pequena coluna paralela de falha de empilhamento na estrutura cúbica de corpo centrado representa uma quantidade finita de fase hexagonal compacta na forma de uma fina lamela (LISOVSKY et al., 1991). A têmpera de um compósito WC-11Co logo após a sinterização mostra a retenção da fase cúbica de face centrada, contrastando com a microestrutura somente sinterizada, que apresentava as fases cfc e hc (LISOVSKY et al., 1991)

Misturas efetuadas num moinho de esferas têm influência significativa na distribuição do cobalto. Uma mistura insuficiente do cobalto pode causar lagos de cobalto grandes na microestrutura, favorecendo também a formação de poros (AMBERG; DOXNER, 1977). A distribuição de cobalto também é afetada pelo teor de carbono, que parece controlar a redistribuição do cobalto durante o aquecimento até a temperatura de sinterização.

2.8.3 A fase η

O teor menor de carbono nos compósitos WC-Co leva à formação de uma terceira fase denominada η . A fase η é um componente ternário formado por carbono, tungstênio e cobalto. Esta fase pode existir em diversas formas, a saber M_3C , M_6C , M_9C e $M_{12}C$, como por exemplo o carboneto cobalto na faixa de $Co_{3.2}W_{2.8}C$ até Co_2W_4C (HELSING et al., 1986), ou carboneto de cobalto do tipo $M_{12}C$ de composição fixa Co_6W_6C . Os compostos M_6C e $M_{12}C$ não são distinguíveis fisicamente e M_6C parece representar uma forma metaestável que pode se decompor por meio da reação $M_6C \rightarrow \beta + M_{12}C + WC$.

Com níveis menores de concentração de carbono, a fase η não é produzida na temperatura de sinterização, formando-se, no entanto, durante o resfriamento posterior na reação $WC + L \rightarrow WC + \eta + L$. Ao ocorrer esta reação, áreas isoladas concentradas de fase η são formadas, nas quais volumes consideráveis de WC e cobalto são consumidos durante a formação da nova fase.

Níveis muito pequenos de falta de carbono acarretam no completo desaparecimento da fase η durante o resfriamento após sinterização, contrastando com a retenção de fase η em níveis maiores de deficiência de carbono, de forma independente do ciclo de resfriamento.

Finalmente, com falta de carbono próxima a níveis extremos, a fase η torna-se presente já na sinterização, ficando retida após o ciclo de resfriamento. A morfologia da fase η varia de partículas finamente dispersas no caso de baixa falta de carbono, até áreas massivas de fase η , no caso de muita falta de carbono. Desta forma, a distribuição e a morfologia de fase η são controladas pelo teor de carbono que ocorre durante a sinterização e o resfriamento. O teor final de carbono, por sua vez, é controlado pelos teores iniciais de carbono e oxigênio e pela atividade do carbono na atmosfera do forno nas temperaturas de sinterização e de resfriamento.

2.8.4 Poros

Poros dificilmente podem ser evitados durante a sinterização convencional. Vários artigos estudaram o efeito da porosidade na resistência à fratura transversal de compósitos de metal. No entanto, o efeito isolado da presença de microporos não é tão conhecido uma vez que sua influência é sobreposta pela dos macroporos e também pelos grãos de tamanho excessivo de carboneto de tungstênio. Entretanto, estes defeitos, na ausência de macroporosidade têm influência na iniciação da fratura, apresentando importância considerável no controle de qualidade do material. Poros causados por motivos diferentes têm aparências diferentes. (LARDNER, 1973) e (AMBERG et al., 1977) revisaram as causas da porosidade residual nos carbonetos sinterizados, indicando fatores determinantes da formação de poros. As principais causas para a ocorrência de porosidade são descritas as seguir:

- a) impurezas presentes na composição original dos materiais de partida, ou adicionadas durante o processo de moagem, mistura, compactação e sinterização.
- b) falta de homogeneidade devido ao espalhamento insuficiente do cobalto ou do lubrificante para compactação.
- c) baixo teor de carbono, evitando a fase ligante de fluir suficientemente em volta do esqueleto de carboneto.
- d) gases aprisionados na microestrutura.
- e) temperatura de sinterização incorreta, evitando o completo preenchimento dos vazios no esqueleto de carboneto pela fase ligante líquida.

O método usual de medição da porosidade é por meio de microscopia óptica, segundo procedimento da norma ISO 4505. As porosidades dos tipos A e B, segundo a norma ISO 4505, são principalmente devidas às causas *a* e *e* citadas. Porosidade do tipo B origina-se freqüentemente de impurezas ocasionadas no processamento e não distribuídas uniformemente. Poros maiores que 25 μm podem ocorrer pelas mesmas razões da porosidade B, mas a causa mais provável para os mesmos é a causa *b* acima. Porosidade do tipo B pode ser também causada pela formação de gases na sinterização, tais como CO e CO₂. Na Figuras 2.20 e 2.21 são mostrados os padrões de porosidade tipo A e tipo B, respectivamente, conforme a norma ISO 4505. Os padrões, como se observa, são do tipo comparativo.

A02 0,02 % (vol.)

A04 0,06 % (vol.)

A06 0,2 % (vol.)

A08 0,6 % (vol.)

Figura 2.20. Padrões comparativos de porosidade tipo A com ampliação de 100 X, conforme norma ISO 4505.

Figura 2.21. Padrões comparativos de porosidade tipo B com ampliação de 100 X, conforme norma ISO 4505.

Figura 2.22. Padrões comparativos indicando a presença de carbono livre tipo C com ampliação de 100 X, conforme norma ISO 4505.

2.8.5 Carbono livre

Caso a composição química do material sinterizado apresente excesso de carbono em relação à concentração estequiométrica para a formação do WC, é prevista, segundo os diagramas de fase mostrados nas Figuras 2.6 até 2.8, a precipitação da fase carbono. As indicações do tipo C, conforme extraído da norma ISO 4505 são resultantes da precipitação de carbono, em excesso no pó de partida, ou devido a condições insuficientes de remoção do lubrificante a quente. A Figura 2.22 indica os padrões de indicação de precipitação de carbono livre segundo a norma ISO 4505.

2.9 Parâmetros microestruturais do carboneto de tungstênio

A caracterização quantitativa da microestrutura do carboneto de tungstênio envolve a determinação das seguintes variáveis:

- distribuição do tamanho de grão dos carbonetos;
- contigüidade da fase WC;
- distância média entre grãos de WC;
- fração volumétrica das fases Co e WC.

2.9.1 Tamanho de grão do carboneto de tungstênio

O tamanho de grão do carboneto é a variável controlada com maior rigor durante a sinterização na produção de carboneto de tungstênio. Partindo da preparação dos pós até a sinterização final, cada etapa de produção tem alguma influência no tamanho de grão final do produto sinterizado. Tanto as etapas de moagem e mistura quanto as de sinterização e HIP podem afetar o tamanho de grão do produto final.

Embora a principal condição para o crescimento de grão seja a redução da energia de interface, a natureza exata do mecanismo de crescimento de grão ainda apresenta pontos para serem esclarecidos. Existem dois modos distintos de crescimento de grão nos carbonetos, a saber, processo de coalescência, e processo de solução e reprecipitação.

Parte da literatura afirma que o crescimento de grão ocorre devido à coalescência (HUMENIK; PARIKH, 1956), enquanto outra parte afirma que o processo de solução e reprecipitação é o maior responsável pelo crescimento de grão. Os mecanismos do processo de coalescência são do mesmo tipo que os de crescimento de grão na sinterização

sólida. Neste caso ocorrem contatos entre grãos sólidos, e a subsequente eliminação dos contornos de grão contíguos, ou pelo movimento dos contornos de grão ou pela rotação relativa entre os grãos.

Logo que se forma líquido eutético, os grãos com tamanho menor de carboneto de tungstênio são fortemente afetados. Devido à alta energia de superfície destes grãos, existe uma contínua dissolução dos mesmos na fase líquida, ao mesmo tempo em que ocorre depósito de carboneto de tungstênio por reprecipitação sobre os grãos de maior tamanho existentes na microestrutura. O processo de solução/precipitação aumenta com o aumento da temperatura. Quando a temperatura de sinterização é alcançada, os grãos de carboneto menores tendem a desaparecer, e os maiores tendem a aumentar de tamanho. Uma vez que o líquido eutético termine, este estágio de crescimento também termina, e crescimento posterior dos grãos é considerado pequeno. No entanto, os grãos finos de carboneto de tungstênio são bastante sensíveis ao processo de solução/precipitação, podendo causar desta forma crescimento exagerado de grãos neste processo. Desta forma, os materiais com pó apresentando uma larga distribuição de tamanho de grão são mais sensíveis ao crescimento de grão por causa da maior energia de superfície das partículas menores do carboneto de tungstênio.

A composição química do pó do carboneto também tem influência no crescimento de grão. O crescimento de grão durante a sinterização é dependente do teor de carbono, uma vez que este teor afeta notadamente as características da fase líquida. Um pequeno aumento no teor de carbono resulta em crescimento de grão mais rapidamente (LARDNER, 1970). O teor de cobalto também influi de forma importante no crescimento de grão. Neste caso, o crescimento de grão depende fortemente da quantidade de fase líquida para permitir a transferência das partículas finas para as partículas maiores. Este efeito foi discutido em estudo (EXNER, 1983), que considerou que a partir de um teor de 10% de cobalto, o processo de solução/precipitação é o principal determinante do crescimento de grãos de carboneto. Em teores baixos de cobalto, ou em carbonetos mais finos, onde os contornos de grão carboneto/carboneto são mais prevalentes, o mecanismo de coalescência se torna predominante.

O controle do teor de carbono no pó, bem como a distribuição uniforme do cobalto no compacto a verde são desta forma importantes para impedir a formação de grãos maiores de carboneto de forma anômala.

Inibidores de crescimento de grão são utilizados por vezes no processamento do carboneto de tungstênio. A prática mais comum é adicionar outros carbonetos de metais de transição, especialmente aqueles do quinto grupo de elementos da tabela periódica.

2.9.2 Contigüidade

A hipótese de as partículas de WC formarem um esqueleto contínuo durante a sinterização ainda é debatida. Baseados na teoria de Gurland do contato de partículas, (WARREN et al., 1972) sugerem que na maioria dos tipos de metal duro, a fase de carboneto existe como um esqueleto contínuo durante e depois da sinterização. Vários outros autores também apóiam a existência da estrutura tipo esqueleto nos tipos de metal duro de carboneto de tungstênio em cobalto. Existem ainda propostas do ponto de vista que os grãos de carboneto são separados um do outro por finas camadas de cobalto. No entanto, atualmente, uma teoria modificada do esqueleto é aceita de forma mais geral.

Uma medida quantitativa da formação do esqueleto é a contigüidade. Esta é definida como a razão da superfície dos contornos de grão WC/WC dividida pela superfície total dos contornos de grão (carboneto/carboneto + carboneto/cobalto). Assim, ela pode ser expressa pela Equação 2.8.

$$C_{\alpha} = 2N_{\alpha\alpha} \frac{1}{2N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}} \quad \text{Equação (2.8)}$$

Onde $N_{\alpha\alpha}$ e $N_{\alpha\beta}$ são, respectivamente, o número médio de intersecções por unidade de comprimento dos segmentos que cortam os contornos de grão de WC/WC e de WC/Co.

No começo do processo de sinterização, o grau de contigüidade é mais alto, alcançando um grau de equilíbrio durante o processo de sinterização, que é determinado pelos valores relativos da energia interfacial do sólido/líquido γ_{SL} , e a energia interfacial dos contornos contíguos γ_{SS} . O efeito da temperatura na condição de equilíbrio da contigüidade é pequeno, embora diminuição na contigüidade de equilíbrio seja observada com o aumento da temperatura.

O estudo da contigüidade no WC ganha relevância porque a mesma afeta as propriedades mecânicas. A diminuição da contigüidade com o tempo de sinterização

ocorre principalmente devido à aglomeração dos grãos de carboneto no início da sinterização e à migração dos contornos de grão dos aglomerados durante a sinterização (EXNER, 1983). Por outro lado, (LEE et al., 1980) mostraram que a diminuição da contigüidade deve-se principalmente à formação de um filme de cobalto contínuo entre as partículas de WC.

2.9.3 Distância média entre carbonetos

A distância média entre carbonetos é uma medição da espessura da camada de cobalto, que depende do teor de cobalto e do tamanho dos grãos de carboneto. Ela é definida como a média aritmética da distância de um contorno carboneto / cobalto até outro contorno carboneto / cobalto, medida na fase cobalto. Usualmente a distância média é calculada utilizando a Equação 2.9.

$$d_{Co} = \frac{1}{1 + C_{\alpha}} d_{WC} \frac{V_{Co}}{V_{WC}} \quad \text{Equação (2.9)}$$

Onde d_{Co} e d_{WC} são distâncias médias, C_{α} é contigüidade entre os grãos de WC e V_{Co} e V_{WC} as respectivas frações volumétricas das fases Co e WC.

2.10 Defeitos microestruturais responsáveis pela diminuição da resistência mecânica

A literatura (UPADHYAYA, 1998) aponta como principal responsável pela queda de resistência mecânica do metal duro a presença de porosidade, principalmente a macroporosidade. Fabricantes de metal duro reportam outra característica importante apontada para a queda de resistência mecânica. Trata-se da presença de grãos grosseiros na microestrutura. A empresa Tribo Hartmetall, em seu relatório (TRIBO HARTMETALL, 2003) de análise de fratura em operação de êmbolo, apontou a presença de grãos de tamanho anômalo como a principal responsável pela diminuição de resistência, conforme micrografias extraídas do referido relatório mostradas na Figura 2.23.

Defeitos, como a existência de grãos grosseiros, podem ser advindos de problemas na preparação dos materiais de partida. Cuidados devem ser observados de modo a garantir uma distribuição de tamanho de partículas do pó o mais uniforme possível. A especificação do ciclo de sinterização também é importante, evitando-se tempos de sinterização muito prolongados ou temperatura de patamar de sinterização muito elevadas.

Figura 2.23. Indicação da presença de grãos grosseiros e falta de homogeneidade de tamanhos de grão na microestrutura do material de êmbolo de hipercompressor fraturado em operação (TRIBO HARTMETALL, 2003)

2.11 Outras características e defeitos microestruturais

Estudos anteriores, como os de Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2005), indicam a possibilidade de formação de agregados de nanopartículas ou de partículas submicrométricas. Estes agregados geram volumes micrométricos dentro da peça, delimitados por planos definidos.

No carboneto de tungstênio sinterizado a partir de nanopartículas, Fang (FANG et al., 2008) apresentou evidências de formação de um arranjo de partículas similar ao proposto por Zhang com a formação de aglomerados de partículas nanométricas (ZHANG et al., 2005).

Nas fractografias obtidas por Padovani (PADOVANI, 2002) foi encontrada, em corpo-de-prova fraturado após mais que 400.000 ciclos de carga em fadiga, região de fase β (cobalto contendo traços de carbono e tungstênio) onde ocorreu nucleação de trinca em fadiga. Estas regiões proporcionam caminhos preferenciais para propagação de trincas por fadiga (Figuras 2.24 até 2.26).

Figura 2.24. Fractografia mostrando início de trinca em corpo-de-prova de material WC 11Co submetido a 448.333 ciclos em fadiga (PADOVANI, 2002).

Figura 2.25. Fractografia mostrando detalhe de início de trinca em corpo-de-prova submetido a 448.333 ciclos em carga de fadiga (PADOVANI, 2002).

Figura 2.26. Fractografia mostrando detalhe ampliado dos planos de propagação de trinca no material V25, submetido a 448.333 ciclos em fadiga (PADOVANI, 2002).

Em princípio, esta região no início da trinca, pode ser gerada a partir de um veio da fase β (ligante à base de cobalto) com características bidimensionais, ou seja, filmes onde a contigüidade do ligante é máxima delimitando aglomerados de partículas de WC. Esta hipótese é reforçada pelo estudo anterior de Murray (MURRAY, 1977), que mostrou a movimentação da frente de trinca no material WC Co de forma intergranular, propagando-se predominantemente na fase β .

Na Figura 2.27(a), é possível verificar a variação de δ (abertura da ponta da trinca em μm) em função do tempo de propagação da trinca, movimentando-se da esquerda para a direita. Neste caso, onde o filme de cobalto é localmente mais espesso, como nos locais B na figura, δ aumenta (MURRAY, 1977).

Figura 2.27. Diagrama esquemático mostrando a dependência da abertura de ponta de trinca (δ) em função de alterações no caminho da trinca (MURRAY, 1977).

Quando o caminho da trinca é interrompido por uma partícula dura de carboneto, (nos locais C e D na Figura 2.27, por exemplo), a matriz de cobalto sofre cisalhamento, mudando a direção de propagação da trinca. Caso uma partícula dura de maiores dimensões se localize em frente à ponta da trinca, impossibilitando a mudança de direção de propagação da trinca, as tensões na ponta da trinca na interface Co/WC fraturam a partícula dura, possibilitando posterior propagação da trinca na fase cobalto de modo intergranular. Na Figura 2.27(b), é possível verificar a variação de δ em função do tempo de propagação da trinca, sem a ocorrência de fratura de grãos de carboneto de tungstênio, modo este considerado predominante na propagação de trincas neste material (MURRAY, 1977).

A presença de veios de cobalto na peça age como caminho preferencial para a propagação das trincas. Há outros exemplos semelhantes na literatura em outros materiais de engenharia. Heckmann e colaboradores (HECKMANN et al, 2011) discutem o alinhamento de nódulos de grafite durante o processo de solidificação do ferro fundido. Estes alinhamentos dos nódulos de grafite são responsáveis pela fratura frágil do ferro fundido com pequenas cargas de impacto, fraturas estas que ocorrem, às vezes, no momento da retirada da desmoldagem da peça.

Na Figura 2.28 é mostrada micrografia indicando a ocorrência de tais alinhamentos. As superfícies de fratura do ferro fundido contendo tais alinhamentos de nódulos apresentam regiões com faces planas e ângulos de fratura bem definidos (vide Figura 2.29).

Vários estudos abordam a previsão dos modos de fratura de materiais devido a campos de tensões atuando na peça durante a iniciação e propagação da trinca. Neste caso, defeitos como os veios de cobalto seriam considerados concentradores de tensões que favorecem a nucleação de trincas. Estudos mostram que é possível prever os padrões de fratura dos materiais tendo por base cálculos de elementos finitos dos campos de tensões atuantes e suas respectivas deformações (MISHNAEVSKY Jr, 2011). Alguns estudos recentes abordaram as causas das fraturas em compósitos WC-Co assumindo que a propagação de trincas ocorre na fase mais macia, no caso o cobalto (CONNOLLY and McHUGH, 2003). No entanto, tais estudos envolveram somente a elaboração de modelos matemáticos das tensões e deformações dos constituintes microestruturais do material WC-Co sem, entretanto, apresentar comprovação experimental.

A presente tese aborda a existência na microestrutura do WC – Co de defeitos não citados na literatura, na forma de alinhamentos da fase rica em cobalto, denominados *veios de cobalto*.

Figura 2.28. Micrografia indicando a presença de alinhamentos de nódulos de grafite em estrutura de ferro fundido. Notar a presença de tais alinhamentos na borda da superfície de fratura (HECKMANN et al, 2011).

Figura 2.29. Micrografia da superfície de fratura de ferro fundido com a presença de nódulos de grafite alinhados (HECKMANN et al, 2011).

3 Materiais e métodos

3.1 Características dos materiais de partida

As características dos pós fornecidos pela Tribo Hartmetall antes da etapa de mistura em moinho de bolas são apresentadas na Tabela 3.1. Aspectos como área superficial, tamanho de grão e teores de oxigênio e de carbono livre são apresentados.

O método de cálculo aplicado no instrumento *Fischer Scientific Sub Sieve Sizer* (FSSS) é usado para medição do tamanho médio de partículas de uma substância sólida em pó com tamanho na faixa de 0,2 até 50 μ m. A medição se realiza através da passagem de um fluxo de gás pela amostra compactada de pó. Dependendo da vazão e da perda de carga de pressão correspondente, é calculado através de gráfico o tamanho médio de partícula correspondente. O método FSSS é especificado também nas normas ASTM B330-88 e ISO 10070 (para pós de materiais refratários e seus compostos).

A teoria BET tem por objetivo explicar a adsorção de moléculas de gás em uma superfície de sólidos na forma de pó sólido e serve como base para a técnica de análise para medição da superfície específica de sólidos na forma de pó. O conceito desta teoria é uma extensão da teoria de Langmuir, que estuda a adsorção molecular em monocamada. A teoria BET expande o estudo para adsorção em multicamadas. Este método é largamente empregado em ciência de superfícies, para o cálculo das áreas superficiais de sólidos na forma de pó, através da adsorção de moléculas de gás.

Tabela 3.1 – Composição e características dos pós de WC e Co dos tipos Tribo V25 e Tribo U12 antes do processo de moagem, mistura e homogeneização em moinho de esferas, efetuado na Tribo Hartmetall.

Material	FSSS ⁱ (μ m)	BET ⁱⁱ (m^2/g)	%O ₂ (%p)	C-livre (%p)
WC Tribo V25	2,2	0,5	< 0,01	Não aplicável
Co Tribo V25	1,8	Não medido	0,3	0,04
WC + 0,7%Cr ₃ C ₂ + 0,5%VC Tribo U12	0,8	0,9	< 0,01	Não aplicável
Co Tribo U12	1,8	Não medido	0,3	0,04

ⁱ Fischer Scientific

ⁱⁱ Brunauer, Emmet, Teller

3.1.1 Ensaios de sinterização e de dilatométrica realizados no Laboratório de Materiais da Marinha do Brasil (Iperó-SP)

Pequenas quantidades dos materiais de partida (U12 e V25) obtidos da Tribo Hartmetall na Alemanha foram destinadas aos ensaios dilatométricos e de sinterização após remoção do aglutinante (parafina). A remoção da parafina dos materiais de partida misturados foi realizada na seguinte forma:

- 1) cada tipo de pó foi colocado num funil filtrante de papel (poro de 25 μm).
- 2) foi adicionado heptano puro ao pó no filtro, sendo o heptano e a parafina removida recolhidos num bquer abaixo do funil. A quantidade de heptano puro que purgou cada pó foi de 500 mL.
- 3) aps a filtraem, os ps foram recolhidos em recipientes de vidro identificados. Os dois recipientes foram colocados numa estufa atmosfrica e secados durante 5 h na temperatura de 70C.

Com os procedimentos de separao e secagem acima descritos, praticamente 100% da parafina misturada no p eliminada.

Aps a secagem dos ps, foi realizada a prensagem para formao dos corpos de prova para sinterizao. Essa prensagem foi efetuada em prensa hidrulica, com atuao de simples efeito de aplicao de fra axial no p prensado.

Nos ensaios de sinterizao das amostras de material V25 e U12 foram colocados sob as amostras, dentro do forno SETARAM de ensaio de dilatomtria, discos de alumina de 1,7 mm de espessura. Estes discos, posicionados entre cada amostra e a base do suporte do forno, tm por finalidade evitar agarramento em funo de fuso a alta temperatura da amostra no suporte sob a amostra (material grafite).

3.2 Preparao dos corpos-de-prova para sinterizao em fornos industriais

Encontra-se na seqncia a descrio da preparao do material compactado nos fornos *Sinter HIP* e a vcuo da empresa Brassinter (So Paulo-SP). Uma rota adicional de tratamento trmico HIP em alta presso foi realizada na empresa *American Isostatic Presses* nos EUA, aps a sinterizao de determinados corpos-de-prova em ciclo a vcuo na Brassinter.

Antes da sinterização, todas amostras foram compactadas em prensa isostática a frio a uma pressão hidrostática de 200 MPa.

As amostras para sinterização têm a forma de cubos nas dimensões finais após sinterização de 38 mm x 38 mm x 38 mm. Os cubos sinterizados posteriormente foram cortados em máquina de eletroerosão a fio para a obtenção de um total de 294 corpos-de-prova nas dimensões 35 x 5 x 5 mm³ e 6 corpos-de-prova nas dimensões 17 x 35 x 35 mm³.

As características dos corpos-de-prova sinterizados na empresa Brassinter são descritas na Tabela 3.2. Os corpos-de-prova submetidos à rota posterior de tratamento térmico HIP em alta pressão (150 MPa) nos EUA, após a sinterização a vácuo na Brassinter, são indicados na Tabela 3.3.

A identificação adotada nos corpos-de-prova foi realizada utilizando 2 caracteres para cada corpo-de-prova (o primeiro caractere é um algarismo numérico de “1” até “6”, e o segundo caractere é uma letra “A” ou “B”). O primeiro caractere (numeral) corresponde a um determinado material de partida aliado com determinada condição de processo de sinterização e prensagem isotérmica a quente. O segundo caractere (letra “A” ou letra “B”) identifica o primeiro ou o segundo cubo com mesmas características de material de partida e de processamento na Brassinter.

Os cubos identificados como 5B e 6B foram submetidos ao HIP à pressão de 150 MPa, em temperaturas de patamar respectiva de 1350°C e 1430°C. Os cubos 5A e 6A permaneceram na condição de somente processados a vácuo, não sendo sujeitos a análise metalográfica e ensaios de resistência mecânica neste trabalho.

Tabela 3.2 – Características dos corpos-de-prova sinterizados na empresa Brassinter.

Corpo-de-prova	Material	Tipo do forno	Temperatura [°C]	Pressão (MPa)	Tamanho de partícula de WC no pó de partida (µm)
5A e 5B	Tribo V25	Vácuo	1.350	Vácuo	1
4A e 4B	Tribo V25	<i>Sinter HIP</i>	1.350	5,4	1
6A e 6B	Tribo V25	Vácuo	1.430	Vácuo	1
2A e 2B	Tribo V25	<i>Sinter HIP</i>	1.430	5,4	1
3A e 3B	Tribo U12	<i>Sinter HIP</i>	1.350	5,4	0,3
1A e 1B	Tribo U12	<i>Sinter HIP</i>	1.430	5,4	0,3

Tabela 3.3 – Características dos corpos-de-prova submetidos à prensagem isostática a quente de alta pressão na empresa *American Isostatic Presses*.

Identificação	Número de cubos	Material sinterizado	Tipo do forno	Patamar de temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tamanho de partícula de WC no pó de partida (µm)
5B	01	Tribo V25	HIP alta pressão	1.350	150	1
6B	01	Tribo V25	HIP alta pressão	1.430	150	1

3.3 Preparação metalográfica

Os corpos-de-prova inicialmente foram cortados longitudinalmente na forma de barras através de eletroerosão. Após corte, as superfícies a serem observadas foram retificadas com rebolo de granulação 10 µm, impregnado com partículas de diamante. Em seguida à retifica, os corpos-de-prova foram polidos com pasta de diamante de granulação 3 µm e posteriormente com granulação de 1 µm. Em seguida, foram polidos e atacados quimicamente em uma única operação numa politriz semi-automática. Utilizou-se neste polimento mecanoquímico com duração de 20 min os seguintes reagentes:

- 50 mL de suspensão coloidal de sílica (*Struers*)
- 45 mL de H₂O₂
- 5 mL de HNO₃

3.4 Caracterização microestrutural

Imagens foram obtidas com aumentos de 10.000, 20.000 e 30.000 vezes no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo marca FEI modelo Quanta 600 FEG instalado na Escola Politécnica da USP no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. As amostras foram recobertas com um filme de carbono no equipamento modelo *Sputter Coater* SCD 050, marca Bal-Tec. Alternativamente, foi executado recobrimento com platina no equipamento modelo *Modular High Vacuum Coating System* MED 020, também da marca Bal-Tec (recobrimento utilizado apenas para a amostra U12-1B-1530).

Neste trabalho foi calculado o tamanho médio de grão pela fórmula de Heyn, através da medição com cordas desenhadas sobre a microestrutura com aumento de 10.000 vezes.

O tamanho de grão de Heyn é obtido pela equação (UPADHYAYA, 1998):

$$l = \frac{L}{N} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde l é o tamanho médio de grão, L é o comprimento correspondente à soma de 20 segmentos de reta horizontais e paralelos desenhados com régua na microestrutura, e N é o número de interseções entre os segmentos de reta desenhados e os contornos de grão (carboneto/carboneto e carboneto/cobalto).

3.5 Ensaios mecânicos

Utilizou-se um equipamento disponibilizado pela empresa Spectra para os testes mecânicos. Na fase de ensaios mecânicos foram comparadas as resistências estáticas e também as vidas a fadiga (resistências dinâmicas), obtidas a partir dos diversos parâmetros de sinterização e prensagem isostáticas a quente do material V25.

O material U12 foi testado sob condição de carga aumentada monotonicamente, sendo determinada desta forma sua resistência estática, nas condições de processamento *Sinter-HIP* em temperaturas de 1.350 e 1.430°C.

Ensaios mecânicos no material V25 também foram realizados no laboratório da Escola de Engenharia de Lorena utilizando um equipamento marca MTS modelo 810 de

250kN. Foram obtidas amostras com vidas em fadiga superiores a 300.000 ciclos com a finalidade de obter superfícies de fratura em regime de alto número de ciclos para posterior observação fractográfica.

Um dos corpos-de-prova de material U12, a saber o corpo-de-prova retirado do cubo sinterizado 1A, foi submetido a ciclos de fadiga, no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Escola de Engenharia de Lorena, com a finalidade de obter movimentação lenta de trinca de fadiga, possibilitando a verificação da existência de defeitos concentradores de tensões dentro do corpo-de-prova.

Ensaios de ruptura transversal em regime estático (com aumento monotônico da carga aplicada) também foram realizados na EEL-USP com amostras sinterizadas no Brasil para comparação com o material sinterizado pela empresa Tribo Hartmetall na Alemanha. Neste estudo foram ciclados corpos até 10^6 ciclos, operando em ciclos de carregamento senoidal, a uma frequência de 20 Hz, com carga de compressão para flexão três pontos da ordem de 5.000 N.

3.5.1 Procedimento de ensaio

Os ensaios de fadiga à flexão foram realizados com base na norma ISO 3327/1982. Esta norma especifica um método para determinação da resistência à ruptura transversal de metal duro. Os corpos-de-prova têm dimensões de $5 \times 5 \times 35 \text{ mm}^3$. Os símbolos e definições utilizados para efeito de cálculo neste procedimento são descritos na Tabela 3.2. A Figura 3.1 apresenta o equipamento utilizado para os ensaios mecânicos. Os cilindros de suporte, fabricados em diâmetro $9,00 \pm 0,02 \text{ mm}$, foram montados em paralelo a uma distância entre eles de $30,0 \pm 0,5 \text{ mm}$. A medição da distância entre os suportes foi estabelecida com precisão de 0,1 mm. A resistência à ruptura transversal R_{bm} (de acordo com a notação da norma ISO 3327), em carregamento de flexão em 3 pontos, é dada pela Equação (3.2) onde o valor de k para as amostras utilizadas neste estudo é igual a 1.

$$R_{bm} = \frac{3kFl}{2bh^2} \quad \text{Equação (3.2)}$$

Neste caso, F é a força aplicada (N), l é a distância entre os suportes em mm, b é largura do corpo-de-prova perpendicular a sua altura em mm, h é a altura paralela à aplicação da força de teste em mm, k é o fator de correção para compensar os chanfros da amostra (adimensional) e R_{bm} é a resistência à ruptura transversal expressa em MPa. Na sequência, as Figuras 3.2 a 3.5 mostram os desenhos de fabricação dos componentes do dispositivo conectado à máquina hidráulica para os ensaios de fadiga. As Figuras 3.4 e 3.5 detalham, respectivamente, a fabricação dos espaçadores e dos roletes do dispositivo de ensaio, os quais são os componentes que apresentam desgaste com o uso. As tolerâncias de fabricação indicadas foram rigorosamente observadas, com a finalidade de não possibilitar diminuição na precisão das medições e cálculos realizados nos ensaios.

3.6 Medições de dureza Rockwell A

Os valores de dureza Rockwell HR_A foram obtidos em medições dos corpos-de-prova no instrumento de bancada marca Wilson, localizado na planta de fabricação de polietileno da Braskem, na cidade de Santo André – SP.

Figura 3.1. Dispositivo com atuador hidráulico e suporte do corpo-de-prova para ensaio em fadiga.

Figura 3.2. Desenho de montagem do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.

Figura 3.3. Desenho dos componentes do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.

Notas

1. Material AISI 4140
2. Dureza 28 a 32HRC
3. Acabamento usinado (63 microns Ra)
4. Quantidade 2 peças

Figura 3.4. Desenho de fabricação da peça espaçadora dos roletes de apoio do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.

Notas:

1. Material Vilares VC131 (AISI D2)
2. Dureza final 58 a 60 HRC
3. Quantidade 6 roletes

Figura 3.5. Desenho de fabricação dos roletes de apoio do dispositivo de ensaio mecânico instalado na máquina MTS.

4 Resultados e discussão

4.1 Ensaios de dilatometria no patamar de 1.430°C

Foram ensaiados em dilatometria os dois materiais escolhidos para este trabalho. O material U12 (WC-10,5Co- 0,5VC-0,7Cr₃C₂) possui tamanho médio de partícula após sinterização de cerca de 1 µm e massa específica de 14,1 g/cm³. O outro corresponde, o material V25 (WC-11Co) possui tamanho médio de partícula após sinterização de cerca de 2 µm e densidade de 14,4 g/cm³.

A sinterização em fase líquida parte de uma condição instável na mistura dos pós. O diagrama de equilíbrio de fases mostrado na Figura 2.5 indica a condição termodinâmica do comportamento das fases durante o aquecimento. Um fator importante é a solubilidade do sólido no líquido. Na sinterização em fase líquida, o sólido é solúvel no líquido, mas a solubilidade reversa do líquido no sólido é baixa. Isto garante a existência da fase líquida durante a sinterização. No diagrama de equilíbrio de fases da Figura 2.5 são identificados os valores importantes de temperaturas da formação de fase líquida e de solubilização das fases. A temperatura escolhida para o patamar de sinterização, de 1.430°C, encontra-se um pouco acima da temperatura eutética, com uma composição na região do diagrama de Líquido + WC.

As variações dimensionais e mássicas das amostras ensaiadas são mostradas na Tabela 4.1. Os resultados dos ensaios de dilatometria são apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3:

Tabela 4.1 - Variações dimensionais e mássicas de todas as amostras ensaiadas.

Amostra	Inicial			Final			Massa específica (g/cm ³)	
	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (mg)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (mg)	A verde	Sinterizada
U12-1	10,26	9,34	5064,5	8,127	7,553	5000,0	7,20	13,73
U12-2	10,24	9,34	5037,2	-	-	-	7,18	-
V25-1	7,71	9,325	4466,0	6,360	7,902	4355,3	8,48	13,96
V25-2	9,60	9,325	4982,0	-	-	-	7,60	-

Figura 4.1. Gráfico de sinterização da amostra U12 num dilatômetro SETARAM.

Figura 4.2. Gráfico de sinterização da amostra V25 num dilatômetro SETARAM.

Retração (%)

$\frac{d}{dt}$ Retração (%/min)

Figura 4.3. Superposição dos resultados das análises das amostras U12 e V25.

O material U12 densifica mais rapidamente que o material V25. A razão para esta constatação é a maior energia interna do pó de material U12, devido à maior superfície específica. Outro resultado observado foi a maior contração do material U12 durante a sinterização. Este fato ocorreu devido à diferença de densidade compactada a verde das duas amostras. Pós mais finos têm maior dificuldade na etapa de compactação devido ao maior atrito entre as partículas. A massa específica a verde do material U12 é $7,20 \text{ kg/dm}^3$ enquanto que no material V25 este valor sobe para $8,48 \text{ kg/dm}^3$. Como os dois materiais têm massas específicas teóricas próximas ($\rho_{\text{U12}} = 14,1 \text{ kg/dm}^3$ e $\rho_{\text{V25}} = 14,4 \text{ kg/dm}^3$), a amostra de U12 teve que contrair mais para atingir sua densidade final.

A máxima taxa de densificação (d/dt Retração - %/min) para o material V25 ocorreu na temperatura de 1.350°C , enquanto que no material U12 ocorre em 1.320°C .

Observando-se a Figura 2.11, que indica a evolução da densificação em sinterização líquida, constata-se que a maior taxa de densificação observada neste ensaio de dilatometria corresponde ao processo de rearranjo das partículas de carboneto, em função do fluxo de fase líquida na microestrutura. Este processo de rearranjo de partículas é responsável por cerca de 60% da densificação do material.

Na seqüência do processo de densificação, o próximo fenômeno que ocorre é a solução-reprecipitação de C e W, etapa na qual se processa adicionalmente 35% da densificação total do material. A fração final de 5% no processo de densificação é função de sinterização em fase sólida, controlada pelo processo de difusão no volume do material.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as microestruturas finais após os ensaios dilatométricos. Nas Figuras 4.4 e 4.5 nota-se que não existe indicação da presença da fase η ou de carbono livre na estrutura. Características indicativas de presença de fase η seriam a presença de grãos isolados de carboneto de tungstênio com razão de aspecto muito alongada ou estruturas dendríticas de fase η . A presença de carbono livre seria evidenciada com a indicação de glóbulos agrupados. A presença de carbono livre pode ser confundida com a presença de poros, pois ambas possuem morfologias semelhantes, especialmente ao microscópio ótico. O uso de imagens do MEV com elétrons secundários é capaz de esclarecer esta dúvida. Nesta mesma Figura 4.4, entretanto, é possível notar a presença de estruturas denominadas *lagos de cobalto* com tamanho aproximado de $3 \mu\text{m}$. O tamanho típico dos grãos de WC varia de 1 a $3 \mu\text{m}$.

Figura 4.4. Micrografia do material U12 após ensaio dilatométrico. Tempo de 10 min no patamar de sinterização sob argônio em 1.430 °C (MEV, BSE).

Figura 4.5. Micrografia do material V25 após ensaio dilatométrico. Tempo de 10 min no patamar de sinterização sob argônio em 1.430 °C. (MEV, BSE).

Na microestrutura da Figura 4.4 o tamanho típico de grão WC é muito menor, variando entre 200-600 nm. Verifica-se a existência de poros com dimensões próximas a 3 μm , indicando falhas na sinterização obtida neste ciclo de temperatura. A morfologia dos poros com característica de cunha e a sequência de poros agrupados constituem-se em concentradores de tensão, contribuindo para a fragilização do material. Nesta micrografia, temos a indicação de que existem regiões ricas em cobalto ocupando espaços entre os poros observados na microestrutura.

Encontram-se na sequência as micrografias dos pós utilizados na sinterização dos materiais Tribo U12 e Tribo V25 (Figuras 4.6 e 4.7). Na Tabela 4.2 são mostrados os resultados de medição de superfície específica pelo método BET. Estes resultados foram cedidos pela Tribo Hartmetall. Na Tabela 4.3 é apresentada a composição química do material sinterizado no Laboratório de Materiais da Marinha do Brasil. Estes resultados de composição química foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura da UFSCar pela técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

Com base nos resultados obtidos a partir das análises dilatométricas descritos anteriormente, foram estabelecidos parâmetros de tempo, temperatura e pressão para a sinterização e prensagem isostática a quente de corpos-de-prova em fornos de escala industrial para posterior caracterização microestrutural e mecânica.

Figura 4.6. Micrografia do pó material U12. Tamanho típico de grão entre 150 e 400 nm.

Figura 4.7. Micrografia do pó material V25. Tamanho típico de grão entre 300 e 1.500 nm.

Tabela 4.2 – Composição química (% em peso) dos corpos-de-prova sinterizados, medidos em sonda EDS no MEV da UFSCar.

Material	W	C	Co	Cr	V	Ta
V25	76,17	12,56	11,27	0	0	0
U12	74,14	12,01	12,65	0,71	0,45	0,05

4.2 Ciclos de sinterização e parâmetros de processo de compactação a quente

Encontram-se descritos, na sequência, os ciclos de sinterização e de prensagem a quente utilizados para a preparação de corpos-de-prova em escala industrial. A Figura 4.8 apresenta os perfis de temperatura e pressão na sinterização na empresa Brassinter. Encontram-se a seguir os perfis de temperatura e pressão na Brassinter (a vácuo) e na *American Isostatic Presses* (HIP alta pressão) apresentados na Figura 4.9.

(a)

(b)

Figura 4.8. Sinterização *Sinter* HIP. a) Corpos-de-prova 1A e 1B - material Tribo U12 e 2A e 2B - material Tribo V25 - 1.430 °C - 5,4 MPa; b) Corpos-de-prova 3A e 3B - material Tribo U12 e 4A e 4B - material Tribo V25 - 1.350°C - 5,4 MPa. Notar o pico de pressão devido à injeção de gás argônio no forno *Sinter* HIP. O primeiro patamar de temperatura mostra a fase de remoção de parafina.

Figura 4.9 – Compactação a quente em forno HIP. a) Corpos-de-prova 5A e 5B - material Tribo V25 – 1.350°C – vácuo; b) Corpos-de-prova 6A e 6B - material Tribo V25 – 1.430°C – vácuo; c) Corpo-de-prova 5B - material Tribo V25 - temperatura 1.350°C – HIP alta pressão, d) Corpo-de-prova 6B - material Tribo V25 – 1.430°C – HIP alta pressão.

4.3 Caracterização microestrutural dos compósitos WC-11Co após compactação a quente

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as microestruturas do material Tribo V25, obtidas após diferentes condições de processamento HIP e com diversas ampliações para visualização de detalhes. As estruturas obtidas em processamento a 1.350°C apresentaram lagos de cobalto significativos, enquanto as estruturas obtidas a 1.430°C praticamente não apresentaram este tipo de defeito. A contigüidade observada entre grãos de carboneto nas estruturas processadas a 1.350°C é maior que a observada quando o material foi processado a 1.430°C.

Todas as estruturas apresentaram ausência de porosidade ou de carbono livre, indicando que a compactação isostática a frio, a sinterização e a compactação isostática a quente foram executadas de forma adequada. Não foi evidenciada a presença da fase η , confirmando desta forma o correto teor de carbono presente na mistura do material de partida e as posteriores condições adequadas de sinterização.

Observa-se também na comparação entre as microestruturas que o efeito das diferentes pressões de prensagem isostática a quente, a saber, 5,4 MPa e 150 MPa, é pouco significativo.

Figura 4.10. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas: a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, *Sinter* HIP, 1.350°C; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, *Sinter* HIP, 1.430°C. Ampliação 10.000 X, imagem com elétrons retroespalhados, MEV.

Figura 4.11. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas: a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, *Sinter* HIP; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, *Sinter* HIP, 1.430°C. Ampliação 20.000 X obtida com elétrons retroespalhados, MEV.

Figura 4.12. Microestruturas típicas do material V25 processado em duas rotas distintas: a) Material V25, HIP alta pressão, 1.350°C; b) Material V25, *Sinter* HIP, 1.350°C; c) Material V25, HIP alta pressão, 1.430°C, d) Material V25, *Sinter* HIP, 1.430°C. Micrografias obtidas em MEV (BSE) com ampliação de 30.000 X.

4.4 Determinação do tamanho médio, da distribuição de tamanhos, da contigüidade e do espaçamento médio entre os grãos de WC

A Figura 4.13 e a Tabela 4.3 apresentam as medições de tamanho de grão e distribuição dos tamanhos de grão como também o grau de contigüidade entre grãos de carboneto de tungstênio e grau de espaçamento médio entre grãos, nas amostras do material V25 processadas a 5,4 e 150 MPa, nas temperaturas de 1.350 e 1.430°C. Os dados da Tabela 4.4 indicam que com o aumento da temperatura de processamento, há um pequeno aumento do tamanho médio de grão, mas uma diminuição bastante significativa no grau de contigüidade entre grãos presente nas microestruturas. É importante observar também que no caso dos processamentos em temperatura de 1.430°C a distribuição de tamanhos de grão apresenta característica bimodal.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de grão material V25: a) Material V25, 5,4 MPa, 1.350°C; b) Material V25, 150 MPa, 1350°C; c) Material V25, 5,4 MPa, 1.430°C, d) Material V25, 150 MPa, 1.430°C.

Tabela 4.3 – Parâmetros microestruturais do material V25 processado via *Sinter HIP* e HIP.

Processo	Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)	Contigüidade (%)	Espaçamento na fase Co (μm)
<i>Sinter HIP</i>	1.350	1,75	55,3	0,18
HIP	1.350	1,53	52,4	0,21
<i>Sinter HIP</i>	1.430	1,82	31,8	0,24
HIP	1.430	1,82	30,3	0,25

4.5 Crescimento de grão nos materiais U12 e V25

Encontram-se a seguir os dados iniciais obtidos após o processamento dos materiais U12 e V25 em temperatura constante por 60 min. Após o ciclo de sinterização em forno *Sinter HIP* as duas amostras foram colocadas em forno com atmosfera de argônio, uma amostra do material U12 e uma amostra do material V25.

Estas duas amostras foram aquecidas em forno com atmosfera de argônio até o patamar de 1.530°C, o qual foi mantido por 60 min. O tempo para aquecimento a partir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar foi estimado em cerca de 2 min.

Na Figura 4.14 são mostradas micrografias destes materiais, antes e após o aquecimento a 1.530°C. São observados nas microestruturas após o aquecimento por 60 min aumentos significativos do tamanho médio de grão da fase WC. Nota-se também nas microestruturas após o aquecimento uma tendência de aumento da razão de aspecto de parte dos grãos de WC. Entende-se por razão de aspecto a relação do comprimento do grão dividido por sua espessura (largura). Este alongamento, em princípio, é uma característica que pode levar à diminuição da resistência mecânica do material, podendo estar também associado ao início de formação de fase η na microestrutura do material.

Figura 4.14 Micrografias ilustrando o crescimento de grão nos materiais U12 e V25: a) Material U12 processado em *Sinter* HIP a 1.430°C; b) Material U12 mantido em patamar de 1.530°C por 60 min após processamento em *Sinter* HIP a 1.430°C; c) Material V25 processado em *Sinter* HIP a 1430°C, d) Material V25 mantido em patamar de 1.530°C por 60 min após processamento em *Sinter* HIP a 1.430°C.

4.6 Fractografias dos corpos-de-prova submetidos à ruptura nos ensaios de fadiga

As micrografias mostrando as superfícies de fratura observadas nos corpos-de-prova submetidos a ensaios de fadiga a flexão transversal em três pontos são apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.20.

O primeiro conjunto de micrografias refere-se ao corpo-de-prova do material V25 sinterizado na Tribo Hartmetall e submetido a ciclos de fadiga conforme mostrado na Tabela 4.4. A Figura 4.15 mostra a região de início da trinca em fadiga no corpo-de-prova submetido ao carregamento também indicado na Tabela 4.4. O nível de tensões cíclicas escolhido para a propagação da trinca é pequeno o bastante para evitar que a trinca se propague rapidamente. Os valores de tensões escolhidos para a fratura em fadiga, neste caso, foram obtidos a partir da Figura 1.5. A baixa velocidade de propagação da trinca possibilita que a direção do movimento da frente de trinca seja orientada pelos campos de tensões existentes no volume do corpo-de-prova submetido à fadiga, permitindo identificar a natureza da fratura.

Tabela 4.4 - Níveis de tensão cíclica em forma senoidal até a fratura do corpo-de-prova do material V25, corpo-de-prova 2A, para um número total de ciclos igual a 381.573.

Tensões mínima e máxima, cíclicas, com frequência de 20 Hz (MPa)	Número de ciclos obtidos para uma dada tensão máxima	Condição do corpo-de-prova após o ensaio	Observações
60 a 1.305	266.342	Não fraturou	Primeiro nível de tensão a que foi submetido o CDP
60 a 1.536	115.231	Fraturou	Segundo nível de tensão a que foi submetido o CDP

O campo de tensões que direciona a propagação da trinca é amplificado localmente por defeitos e características estruturais existentes no volume da amostra. Defeitos considerados importantes, observados nas presentes micrografias, são regiões com alta razão de aspecto de fase β (Co com traços de W e C), denominadas neste trabalho como *veios de cobalto*¹. Na Figura 4.16 é mostrada uma ampliação da região de início de trinca no corpo-de-prova, em ângulo próximo a 90°. A Figura 4.17 mostra a presença de regiões ricas na fase β , denominados “*veios de cobalto*”¹, que atuam como concentradores de tensões, originando a trinca em fadiga responsável pela ruptura final. Esta região (aproximadamente um plano) atua como fronteira entre aglomerados de partículas de WC. A possibilidade da formação de aglomerados de partículas de WC no material sinterizado foi apresentada no Item 2.10 deste trabalho, sendo considerada uma característica microestrutural que facilita a formação de *veios de cobalto*.

O conjunto de micrografias apresentado nas Figuras 4.18 e 4.19 mostra a propagação de trinca em fadiga no material sinterizado no Brasil, fabricado com material de partida denominado U12, fornecido pela Tribo Hartmetall. Este material apresenta tamanho de grão médio da ordem de 0,6 μm , menor que o tamanho de grão médio do material V25 (da ordem de 1,8 μm), mas com composição química próxima a do material V25. A Tabela 4.6 indica as tensões e número de ciclos até a ruptura, aos quais foi submetido o CDP do material U12.

Na Figura 4.18 é possível verificar a influência dos “*veios de cobalto*”¹ na propagação de trinca em regime de fadiga. A propagação da frente de trinca em baixa velocidade no material U12 mostra a interação entre defeitos existentes na microestrutura e a movimentação da trinca em fadiga. Campos de tensões amplificados por defeitos na microestrutura direcionam o movimento da frente de trinca, possibilitando a interceptação dos defeitos pelas superfícies geradas pela trinca. Ao interceptar um determinado defeito, como o mostrado na Figura 4.19, o movimento da frente de trinca muda de direção, em ângulo próximo a 90°, contornando a linha do defeito.

É interessante notar na Figura 4.19 que existe bem próximo ao defeito de alinhamento, um grão de WC de dimensões maiores que a da média dos grãos na microestrutura. A presença de grãos grosseiros seria uma das principais causas de nucleação de trincas. No entanto, com base na Figura 4.19, a propagação da trinca de fadiga foi, provavelmente, mais afetada pelo campo de tensões gerado pelo defeito de alinhamento do cobalto, do que pela presença do grão de WC de tamanho exagerado.

Na fractografia mostrada na Figura 4.20, obtida de material V25, identificam-se regiões de propagação de trinca em fadiga que revelam aglomerados de grãos de WC na forma de “*macrocristais*”¹. Considera-se que tais aglomerados são revelados devido à baixa velocidade da propagação de trinca em fadiga, propagação esta que fica orientada pelo campo de tensões existente no material, função do carregamento de tensões na peça e da microestrutura do material. Como a trinca de natureza intergranular é direcionada pelos campos de tensões na microestrutura, ela contorna os defeitos existentes na microestrutura, mostrando suas formas. Os *veios de cobalto*¹, em função de suas dimensões e de sua razão de aspecto, são considerados importantes concentradores de tensões, facilitando a nucleação e a propagação de trincas em fadiga. As etapas de nucleação e de propagação de trincas foram observadas neste trabalho para um regime de carregamento à fadiga em alto número de ciclos.

Morfologias de fratura caracterizadas pela presença de planos e ângulos bem definidos também foram observados na Figura 2.29. Indicações de fratura relacionadas à formação de alinhamentos de uma fase menos resistente foram apresentadas no Item 2.10 deste trabalho, como mostrado nas Figuras 2.28 e 2.29.

¹ O termo “*macrocrista*” refere-se aos aglomerados de partículas de WC com comprimento individual da ordem de umas poucas dezenas de μm . Fronteiras entre “*macrocristais*”, por sua vez, são relativamente planas, possuindo tamanho da ordem de milhares de μm^2 , delimitando estes aglomerados no sinterizado. A interface entre os “*macrocristais*” pode conter uma região contínua da fase β , denominada nesta Tese como “*veios de cobalto*”. Os “*Veios de cobalto*” diferem dos “*lagos de cobalto*” quanto à dimensionalidade e à razão de aspecto. O primeiro termo tem caráter mais bidimensional (planar), enquanto que o segundo é tridimensional. A razão de aspecto dos *veios de cobalto* é muito maior que a observada nos *lagos de cobalto* (próxima a 1).

Figura 4.15. Fractografia do corpo-de-prova sinterizado na Tribo Hartmetall em material Tribo V25. Notar na parte inferior da figura, no lado direito, estrutura de fratura em ângulo próximo a ângulo reto, considerada como posição de início da trinca de fadiga que rompeu este corpo-de-prova.

Figura 4.16. Fractografia de corpo-de-prova em material V25 sinterizado na Alemanha mostrando a região de início de fratura em fadiga.

Figura 4.17. Detalhe da superfície de fratura de corpo-de-prova sinterizado na Tribo Hartmetall, no material V25, mostrando origem de trinca em fadiga. Notar *veio de cobalto* em posição alinhada quase vertical, aproximadamente no centro da micrografia.

Tabela 4.5 – Níveis de tensão cíclica em forma senoidal até a fratura do corpo-de-prova do material U12, corpo-de-prova 1A, para um número total de ciclos igual a 1.177.765.

Tensões mínima e máxima, cíclicas, com frequência de 20 Hz (MPa)	Número de ciclos obtidos para uma dada tensão máxima	Condição do corpo-de-prova após o ensaio	Observações
60 a 1.120	1.177.758	Não fraturou	Primeiro nível de tensão a que foi submetido o CDP
60 a 1.280	7	Fraturou	Segundo nível de tensão a que foi submetido o CDP

Figura 4.18. Fractografia de material U12 sinterizado na Brassinter, mostrando propagação de trinca de fadiga, interagindo com *veio de cobalto*.

Figura 4.19. Fractografia mostrando detalhes da interação entre uma trinca se propagando em fadiga e um *veio de cobalto* no material U12.

Figura 4.20. Superfície de fratura evidenciando a presença dos chamados *macrocristsais* revelados pelo caminho de propagação da trinca de fadiga sob baixa velocidade de movimento da trinca no material V25.

4.7 Medições de dureza Rockwell A

A Tabela 4.6 mostra os principais resultados das medidas de dureza nos corpos-de-prova processados nas diversas condições estudadas neste trabalho. Observando-se os resultados, conclui-se que a dureza varia com o inverso do tamanho médio de grão, que por sua vez é função do tamanho de partículas originalmente presentes no material de partida, da temperatura e do tempo de sinterização.

Comparando os valores de medição de dureza obtidos na tabela acima com os tabelados na literatura para estas composições e tamanhos médio de grão de WC, verificamos que apresentam valores bem próximos. Há boa concordância entre os resultados obtidos e aqueles especificados pela Tribo Hartmetall para o material sinterizado (êmbolo). Deste modo, pode-se concluir que o processo de sinterização utilizado neste trabalho resulta em propriedades de dureza compatíveis com as do material importado.

Tabela 4.6 – Resultados das medições de dureza Rockwell HR_A

Corpo-de-prova	Processo e pressão (MPa)	Temperatura (°C)	d_{WC} (μm)	Dureza Rockwell A (HR_A) (i)
1 A	<i>Sinter HIP (5,4)</i>	1430	0,7	90,3 ± 0,2
2 A	<i>Sinter HIP (5,4)</i>	1430	1,8	88,0 ± 0,2
3 A	<i>Sinter HIP (5,4)</i>	1350	0,6	90,9 ± 0,2
4 A	<i>Sinter HIP (5,4)</i>	1350	1,7	88,0 ± 0,2
5 A	HIP (150)	1350	1,5	88,0 ± 0,2
6 A	HIP (150)	1430	1,8	88,0 ± 0,2
3 A + 1480°C	<i>Sinter HIP (5,4) + Ar (0,1)</i>	1350 + 1480 (1 h)	1,4	88,5 ± 0,2

4.8 Medições de resistência estática à ruptura transversal em 3 pontos e comparação dos valores de resistência entre materiais sinterizados no Brasil e na Alemanha

Foram submetidos a ensaios estáticos de ruptura transversal corpos-de-prova retirados do cubo sinterizado 2A (material V25). Este cubo foi processado em forno *Sinter HIP* (pressão de HIP de 5,4 MPa), com temperatura de patamar final de sinterização de 1430°C. Os corpos testados foram removidos por meio de eletroerosão do cubo sinterizado original conforme posições mostradas na Figura 4.21. A Tabela 4.8 mostra os valores de resistência estática obtidos no ensaio de 6 corpos-de-prova removidos do cubo sinterizado 2 mostrados na Figura 4.21.

Figura 4.21. Posições de retirada dos corpos-de-prova submetidos a ensaios de ruptura transversal no cubo sinterizado 2A (V25), cortado inicialmente em duas metades. Foram removidos oito corpos-de-prova sendo que um deles (corpo-de-prova 8) foi danificado durante a retirada e não pode ser testado.

O corpo-de-prova 1 foi testado com velocidade de aplicação de carga bem maior que a especificada para este ensaio, apresentando um valor de resistência de 4.740 MPa, valor este que foi desconsiderado para efeito de medição neste ensaio. A velocidade de aplicação de carga especificada para este ensaio é de 600 N/s e, no caso desta amostra 1, a velocidade aplicada foi de 1.700 N/s.

Observando-se os valores obtidos na Tabela 4.7, verifica-se que os mesmos são compatíveis com os níveis de resistência mecânica à ruptura transversal especificados pela Tribo Hartmetall. Os valores de resistência mecânica encontrados nos corpos-de-prova no centro do material sinterizado apresentaram valores 12% maiores que os das bordas do cubo sinterizado. Isso poderia ser um indicativo de que o material no centro da peça sinterizada, nas dimensões testadas neste experimento, possui menor quantidade de defeitos em relação ao material próximo à superfície externa da peça. Considera-se, portanto, que o processo de sinterização utilizado neste trabalho também possibilitou atingir as especificações em termos de resistência compatíveis com as do material importado.

Tabela 4.7 – Resultados de resistência estática em posições internas e externas no cubo sinterizado de dimensões 38 mm x 38 mm x 38 mm.

Corpo-de-prova	Resistência à ruptura transversal em 3 pontos (MPa)	Resistência à ruptura transversal (MPa)	Posição do corpo-de-prova dentro do cubo sinterizado
2	3.576	3.236 ± 380	Borda
3	2.604	3.236 ± 380	Borda
4	3.528	3.236 ± 380	Borda
5	3.748	3.625 ± 151	Centro
6	3.749	3.625 ± 151	Centro
7	3.381	3.625 ± 151	Centro

4.9 Análise de Weibull dos dados de resistência mecânica à fratura transversal

Após a observação das micrografias do material V25, é apresentada a análise de Weibull (distribuição estatística de Weibull) dos dados de resistência à fratura transversal deste material, em ensaios estáticos e dinâmicos. Os parâmetros a e b da distribuição de Weibull podem ser estimados a partir do conjunto de dados obtidos experimentalmente.

Os procedimentos relatados a seguir apresentam a obtenção dos parâmetros a e b de Weibull a partir dos dados experimentais obtidos nos ensaios estáticos e dinâmicos. A equação $F(t)$ (probabilidade cumulativa de ocorrência de falha, na distribuição de Weibull) é dada pela relação (4.1). No presente trabalho, $F(t)$ não foi corrigida pelo uso de estimador:

$$F(t) = 1 - e^{-(t/a)^b} \quad (4.1)$$

Efetuada a operação de logaritmo natural nos dois lados da equação obtém-se a relação (4.2):

$$\ln(1 - F(t)) = -\left(\frac{t}{a}\right)^b \quad (4.2)$$

Efetuada novamente a operação de logaritmo natural nos dois lados da equação obtém-se a equação (4.3):

$$\ln(-\ln(1 - F(t))) = b \ln(t) - b \ln(a) \quad (4.3)$$

Pode-se notar que a equação (4.3) apresenta tem a forma de uma equação linear $Y(X)$ dada conforme equação (4.4):

$$Y = mX + c \quad (4.4)$$

Desta forma, a partir dos dados experimentais que representam os pontos discretos obtidos de $F(t)$, é possível calcular os parâmetros m e c , e em seguida a e b . Para tal, traça-se um gráfico dos dados experimentais transformados Y em função de X . A partir de

regressão linear calculam-se os parâmetros m e c correspondentes à declividade e ao ponto de interceptação da reta no eixo Y, que são os valores respectivos de m e c .

A Figura 4.22 apresenta a análise de Weibull referente aos dados de resistência à fratura transversal obtidas em ensaio estático para o material V25, processado a 5,4 e 150 MPa, nas temperaturas de 1.350°C e 1.430°C. A Figura 4.23 apresenta os dados de resistência a fadiga correspondentes ao nível de tensão de 2.184 MPa, para as mesmas condições de temperatura e pressão de processamento. A Tabela 4.8 apresenta os valores de parâmetro m para as amostras V25 em função das condições de processamento.

A Tabela 4.9 apresenta o parâmetro a de Weibull encontrado para as amostras V25 em função das condições de processamento. Os maiores valores médios de resistência foram obtidos para o material processado na temperatura mais elevada (1.430°C). Os materiais processados em forno HIP após a sinterização a vácuo apresentaram valores próximos das variâncias (o parâmetro m correspondente ao desvio-padrão na distribuição normal) na resistência mecânica para os ensaios nas duas temperaturas de patamar, 1.350°C e 1.430°C.

Já os materiais processados no forno *Sinter HIP* apresentaram grandes diferenças em suas variâncias (m) de resistência, sendo que o material processado na temperatura mais baixa (1.350°C) apresentou a menor variância dentre os valores obtidos para os diversos corpos-de-prova, e o material processado a 1.430°C caracterizou a maior variância dentre todos os ensaios.

As menores variâncias nos valores de resistência observados nos processamentos *Sinter HIP* a temperatura menor são atribuídos a defeitos microestruturais distribuídos de forma mais homogênea no volume do material quando processado numa temperatura menor. Maiores desvios estatísticos (variâncias) nos valores de resistência observados nos processamentos *Sinter HIP* a temperatura maior são atribuídos a defeitos microestruturais distribuídos de forma mais heterogênea no volume do material quando processado numa temperatura mais elevada.

Na verdade, no caso do material processado em 1.350°C, considera-se que os defeitos apresentados na microestrutura estão presentes em quantidade bem maior que no material processado em 1.430°C, uma vez que sua resistência mecânica média (parâmetro a) é menor. Apesar disso, nesta condição, estes defeitos parecem estar distribuídos de forma mais uniforme no volume do material do que no material processado na temperatura mais elevada.

Figura 4.22 a, b, c, d. Análise de Weibull dos dados de resistência à fratura transversal, em ensaio estático: a) Material V25, pressão 5,4 MPa, temperatura 1.350°C; b) Material V25, pressão 150 MPa, temperatura 1.350°C; c) Material V25, pressão 5,4 MPa, temperatura 1.430°C; d) Material V25, pressão 150 MPa, temperatura 1.430°C.

Tabela 4.8 – Parâmetro m da distribuição de Weibull nos ensaios estático e dinâmico

Ensaio	Pressão de processamento do material (MPa)	Temperatura de processamento do material (°C)	m
Estático	5,4	1.350	151
Estático	5,4	1.430	9,8
Estático	150	1.350	20,8
Estático	150	1.430	42,6
Dinâmico	5,4	1.350	1,58
Dinâmico	5,4	1.430	0,49
Dinâmico	150	1.350	0,69
Dinâmico	150	1.430	0,70

Figura 4.23 a, b, c, d. Análise de Weibull para dados de resistência à fadiga em ruptura transversal, correspondentes ao nível de tensão de 2.184 MPa. a) Material V25, pressão 5,4 MPa, temperatura 1.350°C; b) Material V25, pressão 150 MPa, temperatura 1.350°C; c) Material V25, pressão 5,4 MPa, temperatura 1.430°C; d) Material V25, pressão 150 MPa, temperatura 1.430°C.

Tabela 4.9 - Parâmetro a das distribuições de Weibull nos ensaios estático e dinâmico.

Parâmetro de Weibull (média)	Ensaio	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Resistência [MPa] e Vida [ciclos]
a (1 ciclo)	Estático	5,4	1.350	2.717 MPa
a (1 ciclo)	Estático	150	1.350	2.759 MPa
a (1 ciclo)	Estático	5,4	1.430	2.861 MPa
a (1 ciclo)	Estático	150	1.430	2.843 MPa
a (2.184 MPa)	Dinâmico	5,4	1.350	2.150 ciclos
a (2.184 MPa)	Dinâmico	150	1.350	11.821 ciclos
a (2.184 MPa)	Dinâmico	5,4	1.430	24.393 ciclos
a (2.184 MPa)	Dinâmico	150	1.430	30.623 ciclos

Quando o material foi processado no forno HIP de alta pressão (AIP), os defeitos apresentados na microestrutura apresentaram distribuição semelhante no volume do material, nas duas temperaturas de sinterização. Acredita-se que esta característica se deve ao fato de no caso do processamento a alta pressão, os tempos de permanência a altas temperaturas foram maiores, levando a uma distribuição semelhante dos defeitos na microestrutura nas duas temperaturas.

A Tabela 4.9 mostra uma comparação entre os parâmetros a das distribuições de Weibull, tanto nos ensaios estáticos quanto nos dinâmicos. Nota-se que quanto maior o valor do parâmetro a , maior é a resistência média do material.

As linhas preenchidas em azul claro na Tabela 4.9 denotam as condições de maiores resistências estática e dinâmica do material, correspondentes às temperaturas de *Sinter HIP* e HIP maiores. As linhas não coloridas na Tabela 4.9 mostram as condições de menores resistências mecânicas (estática e dinâmica), correspondentes às temperaturas menores de processamento.

Observando-se os resultados mostrados na Tabela 4.8, nota-se que as linhas preenchidas em cinza correspondem a variâncias das distribuições de probabilidade com valores intermediários nos ensaios estático e dinâmico. Estas variâncias foram obtidas no processamento com a pressão de HIP mais alta (forno HIP, não *Sinter HIP*).

A Tabela 4.8 denota os valores de m de 20,8 e 42,6 correspondentes às temperaturas de processamento de 1.350 e 1.430°C, respectivamente, para as condições estática e pressão de 150 MPa. No entanto, no ensaio dinâmico para as mesmas condições de pressão e temperatura, os valores de m encontram-se na faixa de 0,7.

A explicação dos resultados encontrados para os parâmetros a e m das distribuições de probabilidade pode ser representada graficamente por distribuições de defeitos que diminuem a resistência do material dentro da microestrutura.

No caso do processamento do material em forno HIP, após a sinterização em vácuo, a distribuição de defeitos na microestrutura pode ser representada por regiões com dimensões de aproximadamente 25 μm apresentando redução de resistência (regiões hachuradas). Esta distribuição de regiões com defeitos explica as distribuições de probabilidade de resistência com variâncias intermediárias, e valores médios mais altos, quando comparadas com as variâncias e valores médios dos materiais submetidos ao processo *Sinter HIP*, como mostra a Figura 4.24.

Figura 4.24. Representação esquemática de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização a vácuo seguida de prensagem em forno HIP a 150 MPa, nas temperaturas de patamar de 1.430°C (a) e 1.350°C (b). A aresta do quadrado maior (moldura) é estimada em 100 μm .

No caso do processamento do material em forno *Sinter HIP*, em temperatura mais baixa (1.350°C), a distribuição de defeitos na microestrutura pode ser representada por regiões relativamente homogêneas apresentando defeitos (regiões hachuradas). Esta relativa homogeneidade de regiões com defeitos maiores que os encontrados no material sinterizado em forno HIP, explica as distribuições de probabilidade de resistência com variâncias baixas, e valores médios baixos. Vide Figura 4.25.

No material processado em forno *Sinter HIP* na temperatura mais alta (1.430°C) a distribuição de defeitos na microestrutura pode ser representada por regiões com dimensões de aproximadamente 50 μm apresentando redução de resistência (regiões hachuradas). Esta distribuição de regiões com defeitos maiores que os encontrados no material sinterizado em forno HIP, explica as distribuições de probabilidade de resistência com variâncias altas e valores médios elevados, quando comparadas com as variâncias e valores médios dos materiais submetidos a *Sinter HIP* (Figura 4.26).

Uma observação adicional no comparativo entre os ensaios estáticos e dinâmicos é a de que os resultados dos ensaios dinâmicos são mais sensíveis às diferenças de microestruturas de que os ensaios estáticos, de forma que estes resultados apresentam maiores diferenças entre um processamento (temperaturas diferentes ou pressões diferentes) e outro do que os resultados dos ensaios estáticos.

Figura 4.25. Distribuição de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização no forno *Sinter HIP* a 5,4 MPa e temperatura de patamar de 1.350°C. A aresta do quadrado maior (moldura) é estimada em 100 μm .

Figura 4.26. Distribuição de regiões contendo defeitos microestruturais na condição de processamento em sinterização no forno *Sinter HIP* a 5,4 MPa e temperatura de patamar de 1.430°C. A aresta do quadrado maior (moldura) é estimada em 100 μm .

5 Conclusões

Os resultados das etapas de processamento e de caracterização microestrutural e mecânica de compósitos com composição WC-11Co permitem as seguintes conclusões:

- a) Os valores de resistência mecânica e de dureza medidos em temperatura ambiente nos materiais Tribo V25 sinterizados no Brasil em patamar de sinterização de 1.430°C são compatíveis com os valores encontrados no material importado (Tribo Hartmetall, Alemanha). Considerando os níveis calculados de tensão requeridos em fadiga térmica a altos ciclos (até 570 MPa) e o histórico da operação de hipercompressores na planta de polietileno da Braskem em Santo André num período superior a 10 anos, conclui-se que o material Tribo V25 equivalente sinterizado no Brasil, objeto de estudo deste trabalho, pode atender plenamente aos requisitos desta aplicação.
- b) O comportamento mecânico com maiores resistências estáticas e dinâmicas é observado quando foi aplicada a temperatura de patamar de sinterização de 1.430°C ao material V25.
- c) Valores de resistência obtidos através de prensagem isostática a quente com alta pressão e usando prensagem isostática em forno *Sinter-HIP* (média pressão) em 1.430°C resultam em números similares. Entretanto, o ciclo de HIP em alta pressão na temperatura de 1.430°C apresentou uma dispersão dos valores de resistência mecânica significativamente mais estreita do que no ciclo de *Sinter-HIP* nesta temperatura.
- d) As microestruturas do material V25 processado na temperatura de 1.430°C mostram uma menor quantidade de defeitos tais como *lagos de cobalto*, quando comparadas ao material processado em 1.350°C.
- e) Uma grande quantidade de *lagos de cobalto* é encontrada nas microestruturas do material V25 processado na temperatura de 1.350°C, principalmente no ciclo de *Sinter-HIP*. Estes lagos de cobalto, associados a uma maior contigüidade entre os grãos de WC, são o fator determinante para perda de resistência mecânica do material, quando comparado com o processamento numa temperatura mais elevada.
- f) Contrariamente ao observado no material V25, a presença de porosidade é observada no material U12 processado em baixa pressão e não submetido ao tratamento de prensagem isostática a quente. Os poros advindos da etapa de

compactação são posteriormente preenchidos por cobalto, ainda que de forma parcial, durante a sinterização em fase líquida.

- g) Os maiores valores de resistência, tanto estáticas quanto dinâmicas, são obtidos para o material sinterizado em 1.430°C em função da distribuição mais uniforme da fase cobalto. Para uma dada distribuição de tamanho de grão e composição química do material, quanto menores a contigüidade entre grãos de WC e a fração de *lagos de cobalto*, maiores são os valores das resistências estática e à fadiga observadas.
- h) Fractografias obtidas neste trabalho mostram importante influência de defeitos ainda não reportados na literatura para compósitos WC-Co, denominados na presente Tese como *veios de cobalto*. Esses veios delimitam aglomerados de grãos de WC (*macrocristsais*). Veios de cobalto são considerados locais preferenciais para iniciação e propagação de trincas em fadiga nesses compósitos.

REFERÊNCIAS

- AKESSON, L. **Science of Hard Materials**. N.Y: Plenum Press, 1983, p.71.
- AMBERG, S.; DOXNER, H. Porosity in cemented carbide. **Powder Metallurgy**, v.20, p. 1, 1977.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook Powder Metallurgy**. 9. ed. Ohio, 1984, v,7, p.320, 385-389.
- AZCONA I.; ÓRDONEZ A.; SÁNCHEZ J.M.; CASTRO F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide cobalt hard metals. **Journal of Materials Science** , v.37, p.4189, 2002.
- BRASSINTER. **Folha de Especificações de Metal Duro**. São Paulo, 2002
- BRIESECK, M. et al. **A straightforward method for analyzing the grain size distribution in WC-Co hard metals**. In: PLANSEE SEMINAR, 17., 2009. Stockholm. Proceedings. v. 3, AT 13/1, AT 13/10.
- CARBIDE TECHNOLOGIES INC. What is Eta Phase or Eta. **www.carbidetechnologies.com**. Michigan, USA, 2011.
- CONNOLLY P.J. ; McHUGH P.E. Micromechanical modeling of ductile crack growth in the binder phase of WC-Co. **Computational Materials Science**, v. 27, p. 423-436, 2003.
- DAMM H. **Aplicações de alta performance com metal duro**. São Paulo, 1989.
- DESHMUKH R.; GURLAND, J. **Science of Hard Materials**. N.Y: Plenum Press, 1986, p. 347.
- ENGEL, U.; HÜBNER, H. J. Strength improvement of cemented carbides by HIP. **Journal of Materials Science**, v.13, p.2003, 1978.
- EXNER, H. E. **Science of Hard Materials**. N.Y.: Plenum Press, 1983, p.233.
- FANG, Z.Z.; WANG, X.; SOHN, H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC – Co powder. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.26, p.232-241, 2008.
- FRISK, K. **Study of the effect of alloying elements in Co WC based hard metals by phase equilibrium calculation**. In: PLANSEE SEMINAR, 17, 2009. Stockholm. Proceedings. v. 2, HM 1/1, HM 1/10.
- GAVISH I.; PORAT R. **Tungsten carbide produced by sintering powder containing tungsten carbide, iron metal binder, tantalum, niobium oxide, powder carbon, etc**. In: PLANSEE SEMINAR, 14, 1997. Reutte. Proceedings, v. 2, p. 703.

GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. N.Y.: Plenum Press, 1985.

GOLDSTEIN, J.I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd ed. N.Y.: Plenum Press, 2003.

GURLAND, J. The measurement of grain contiguity in two phase alloys. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v.212, p. 452 - 455, 1958.

HAGEGE S.; NONET G. Analysis of structure defects in tungsten carbide. **Physica Status Solidi**, v.61, p. 9, 1980.

HECKMANN, C. J.; LOTSCHERT, A.; STETS, W.; WOLF, G.; Evitando defeitos de alinhamento de nódulos de grafite em ferro fundido. **Revista Fundição e Serviços**, n. 219, p. 18, São Paulo, 2011.

HELSING, M.; HENJERED, A.; NORDEN, H.; ANDREN, H.O. **Science of Hard Materials**. N.Y.: Plenum Press, 1983, p. 93.

HOEBUCK, B. et al. **Compression fatigue damage in hard metals**. In: PLANSEE SEMINAR 17, 2009. Stockholm. Proceedings. v. 3, AT 9/1, AT 9/13.

HUMENIK, M.; PARIKH, N. M. Cermets – Fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v.40, p.60 - 63 , 1956.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. **ISO Standard 3327 - Transversal rupture strength of hard metals**, 1982.

JAYARAM, V.; SINCLAIR, R. Detection of thin intergranular cobalt layers in WC-Co composites by lattice imaging. **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, p.137, 1983.

JOHN, H. et al. **Tungsten carbide in oil and gas drilling applications**. In: PLANSEE SEMINAR 17. 2009. Stockholm. Proceedings. v. 2, HM 14/1, HM 14/10.

JOHNSON, D.L., CUTLER, I.B. **Materials Science and Technology**. N.Y.: Academic Press Inc, 1981, p.275- 283.

JUNG, S. W. et al. Etching for microstructural observation of cemented submicrometer sized carbides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p.899-901, 2001.

KIM, D.Y.; ACCARY, A. Mechanisms of grain growth inhibition during sintering of WC Co based hard metals. **Materials Science Research**, v. 13, p.235-244, 1979.

KIM, H.C.; OH, D.Y.; SHON N. O. Sintering of nanophase WC–15vol.%Co hard metals by rapid sintering process. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.22, p.197-203, 2004.

KIRCHHOF, J. **Relatório de falha de êmbolo de hipercompressor**. Triunfo, RS; OPP Petroquímica, 2002.

KNOTEK, O.; LUGSCHEIDER, E.; ESCHNAUER, H. **Hartlegierungen zum Verschleiss-Schutz, Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung**. Dusseldorf: Verlag Stahleisen M.B.H., 1975.

LARDNER, E. Control of grain size in manufacturing of sintered hard metal. **Powder Metallurgy**, v.13, n. 26, p.394, 1970.

LARDNER, E. Densification processes in tungsten carbide – cobalt systems. **Powder Metallurgy International**, v.13, p.107-111, 1973

LAUGIER, M.T. The distribution of WC grain sizes and cobalt spacings in some WC-Co composites, **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p.168-170, 1986.

LAY, S. et al. Morphology of WC grains in WC-Co alloys. **Material Sciences Engineering**, v. 486A, p, 253-261, 2008.

LEA, C.; ROEBUCK, B. Fracture topography of WC-Co hard metals. **Materials Science Engineering**, v.15 , p. 262, 1981.

LEE, J. W.; JAFFERY, D.; BROWNE, J. D. Influence of process variables on sintering of WC 25 wt % Co. **Powder Metallurgy International**, v.23, n. 2, p. 57, 1980.

LIEDERMAN, M.; BOTSTEIN, O.; ROSEN, A. Sintering microstructure and properties of submicrometre cemented carbides. **Powder Metallurgy International**, v. 40, p. 219, 1997.

LIN, C. et al. **Microstructure evolution of Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co hard metals during sintering**, In: PLANSEE SEMINAR 17., Proceedings v. 2, HM 11/1, HM 11/10, Stockholm, Sweden, 2009.

LISOVSKY, A. F.; TKACHENKO, N.Y. **Composition and structure of cemented carbides produced by MMT process**, Powder Metallurgy International, v.23, p. 157-161, 1991.

LYMAN, C.E. et al. **Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy. A Laboratory Workbook**. Plenum Press, NY, 1990.

MAGIN, M.; GÉRARD, J.S. **Microstructural modeling of hard metals using innovative numeric analysis tools**. In: PLANSEE SEMINAR 17. 2009. Stockholm. Proceedings v.3, WS 3/1, AT 3/8.

MAJAN, S.; GREEN, M.L.; BRASEN, D. Model for FCC-HCP transformation, its applications, and experimental evidence. **Metallurgical Transactions**, v. 8A, p. 283-293, 1977.

MANNESON, K. et al. Analysis of WC grain growth during sintering using electron backscatter diffraction and image analysis. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 26, p. 449- 455, 2008.

MINGARD, K.P. et al. Comparison of EBSD and conventional methods of grain size measurement of hard metals. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 26, p. 15, 2008.

MISHNAEVSKY Jr L. **Computational experiments in mesomechanics of materials**. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2011.

MURRAY, M. J. An example of spatially constrained crack tip opening displacement. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v.356, p. 483-495, 1977.

PADOVANI, U. **Vida a fadiga de êmbolos em carboneto de tungstênio utilizados em compressores alternativos de etileno a 2.200 bar**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2002.

PADOVANI, U.; GOUVEA, D. **Fatigue life of WC – Co sintered plungers operating in ethylene hypercompressors**. In: ABM INTERNATIONAL CONGRESS. 2004. São Paulo.

PARIKH, N. M.; HUMENIK, M. Cermets – Wettability and microstructure studies in liquid phase sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 31, 1957.

PETERSSON, A. Sintering shrinkage of WC–Co and WC–(Ti,W)C–Co materials with different carbon contents. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.22, p.211-217, 2004.

PRAKASH, L.J. Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.13, p. 257-264, 1995.

ROEBUCK, B.; ALMOND, E.A. Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hard metals. **International Materials Review**, v.33, n. 2, p. 90, 1988.

SANCHEZ, J.M.; ORDONEZ, A.; GONZALEZ, R. HIP after sintering of ultrafine WC-Co hard metal. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 23, p. 193-198, 2005.

SCHLEINKOFER, U. et al. Behavior of hard metals and cermets under cyclic mechanic loads. **Materials Science Engineering**, v.194A, p. 1-8, 1995.

SHARMA, N. K.; WARD, I. D.; FRASER, H. L.; WILLIAMS, W. S. STEM analysis of grain boundaries in cemented carbides. **Journal of the American Ceramic Society**, v.63, p.194, 1980.

SPRIGGS, G.E. A history of fine grained hard metal. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 13, p. 241-255, 1995.

TRIBO HARTMETALL. **Differences between Hot Isostatical Pressing and Sinter HIP Procedure.** Leipzig, Germany, 2005.

TRIBO HARTMETALL. **Plunger fracture report – OPP Brasil – RS .** Leipzig, Germany, 2002.

TRIBO HARTMETALL. **Properties of material Tribo.** Leipzig, Germany, 2002, p.02.

UPADHYAYA, G. S. **Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing.** New Jersey: Noyes Publications, 1998, p.160 – 188.

VICENS, J.; LAY, S.; LAURENT PINSON, E.; NOUET, G. **Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials.** Dordrecht, 1989, p.115.

WANG, X. et al. **WC grain growth during heat up of nanocrystalline WC Co.** In: PLANSEE SEMINAR 17, Proceedings. 2009. Stockholm. St v.2, HM 12/1, HM 12/5.

WARREN, R.; WALDRON, M. B. Microstructural development during liquid phase sintering of cemented carbides – wettability and grain contact. **Powder Metallurgy International**, v.15, n. 30, p. 166, 1972.

WIRMANK, G.; DUNLOP, C. L. **Science of Hard Materials.** N.Y.: Plenum Press, 1983, p. 311.

YANG, J.; KIM, D.; EUN, K. Formation of anomalous large grains in WC-Co alloy observed by Co infiltration. **Powder Metallurgy International**, v. 18, p. 62-64, 1986.

ZHANG, Z.; SHUN, H.; SHAO, X.; LI, D.; YU, H.; HAM, M. Three dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures. **Advanced Materials**, v.17, p. 42-47, 2005.

ZHAO, S.X. et al. **Preparation of ultrafine WC Co bulk by SPS, consolidating various scale combinations of mixed powders.** In: PLANSEE SEMINAR 17 Proceedings. 2009. Stockholm. v. 2, HM 10/1, HM 10/9.