



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**" Caracterização microestrutural da matéria-prima utilizada no processamento do compósito WC-10%Co com tamanho de partículas nanométricas"**



**Autor: Amanda Maia Aguiar**  
**Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis**  
**Co-orientadores: Dr<sup>a</sup>. Hellen Cristine Prata de Oliveira e Dr. Adriano Correa Batista**

**Dezembro de 2018**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Amanda Maia Aguiar

**"Caracterização microestrutural da matéria-prima utilizada no processamento do compósito WC-10%Co com tamanho de partículas nanométricas"**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processo e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Hellen Cristine Prata de Oliveira

Co-orientador: Dr. Adriano Correa Batista

Ouro Preto, dezembro de 2018

A282c

Aguiar, Amanda Maia.

Caracterização microestrutural da matéria-prima utilizada no processamento do compósito WC-10%Co com tamanho de partículas nanométricas [manuscrito] / Amanda Maia Aguiar. - 2018.

53f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Metal Duro. 2. Carbetos de Tungstênio. 3. Caracterização Microestrutural. 4. Pó Nanométrico. 5. Compósito. I. Santos Assis, Paulo. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 620



# REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



## **"Caracterização micro estrutural da matéria-prima utilizada no processamento do compósito WC-10%Co com tamanho de partículas nanométricas"**

**Autor(a): Amanda Maia Aguiar**

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de dezembro de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) - Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto

---

Prof. Rhelman Rosário Urzedo de Queiroz (Doutor)  
Instituto Federal de Minas Gerais  
Campus Ouro Preto

Prof. Jorge Luiz Brescia Murta (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem Ele nada é possível;

Aos meus pais por sempre me apoiarem nas minhas decisões e me darem suporte sempre que preciso. Obrigada pelo amor e apoio incondicional, que sempre me incentivaram a continuar estudando mesmo frente a tantas dificuldades. A minha irmã, meu exemplo de vida, que sempre me mostrou ser uma pessoa batalhadora e forte e que foi essencial para que eu começasse e me mantivesse no meu mestrado.

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

Ao meu amor Dave, obrigada pelo seu amor verdadeiro e pelos momentos de compreensão e apoio sem restrições, e por me incentivar e me apoiar nos momentos que mais precisei.

Ao meus coorientadores, Helen e Adriano, pela paciência e esforço em fazer que meu trabalho desse certo, mesmo à distância.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais por todos os trabalhos prestados que me auxiliaram na pesquisa.

À Rede Temática de Materiais e a Universidade Federal de Ouro Preto, pela disponibilidade dos recursos materiais e tecnológicos e pelo ensino de qualidade e de graça.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio através da bolsa de estudos.

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

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE NOTAÇÕES .....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Objetivos.....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos .....	4
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica .....	5
3.1 Metalurgia do pó .....	5
3.2 Carbonetos cementados .....	8
3.2.1 Histórico.....	9
3.2.2 Elementos constituintes no carboneto cementado .....	11
3.2.3 Processo de fabricação .....	16
3.2.4 Sistema W-C-Co .....	22
3.3 Método de Rietveld .....	25
3.4 Influência da Morfologia e Tamanho de Partículas na Metalurgia do Pó.....	26
3.5 Características, propriedades e aplicações dos sinterizados.....	28
Capítulo 4: Parte Experimental .....	30
4.1 Materiais para a confecção dos corpos sinterizados.....	30
4.2 Homogeneização dos pós .....	30
4.3 BET .....	31
4.4 Difração de raios X – DRX .....	31
4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	32
4.6 Método de Rietveld .....	32
Capítulo 5: Resultados e Discussão.....	33
5.1 Amostras em pós .....	33
5.1.1 BET .....	33
5.1.2 MEV .....	33
5.1.3 DRX .....	34
5.1.4 Método de Rietveld.....	37
Capítulo 5: Conclusões.....	42
Capítulo 6: Relevância dos resultados.....	44
Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros .....	45
Referências Bibliográficas .....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mercado da metalurgia do pó por indústria mundial em 2017 (MORDOR INTELLINCE, 2018). .....	5
Figura 3.2 – Energia e matéria-prima utilizada em vários processos de fabricação (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2018).....	6
Figura 3.3 – Fluxograma simplificado da rota de produção na metalurgia do pó (MARTINS, 2010).....	7
Figura 3.4 – Cella unitária da estrutura cristalina WC (PELLAN, 2015) .....	14
Figura 3.5 – Moinho de bolas (ESSEL, 2018) .....	17
Figura 3.6 – Prensa Hidráulica Uniaxial (PALMEIRA, 2012) .....	18
Figura 3.7 - Seção isotérmica do diagrama de fases W–C–Co à 1400°C (POLLOCK <i>et al</i> , 1970).....	23
Figura 3.8 - Diagrama de fase WC-Co (SEVER <i>et al</i> , 2002). .....	24
Figura 3.9 - Diagrama de fase pseudo-binário do sistema WC-Co.....	25
Figura 3.10 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórico; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas (CONCEIÇÃO, 2011) .....	27
Figura 5.1 - Micrografias dos pós de (A) WC e (B) Co, com aumento de 10000x e 5000x, respectivamente. ....	34
Figura 5.2: Difratoograma do pó de WC manométrico – referências do banco de dados cristalográfico, WC (9013303/hp), (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018) ....	34
Figura 5.3: Difratoograma do pó de Co – referências do banco de dados cristalográfico, Co (9010968/cfc) e Co (9008492/hc) (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018). ....	35
Figura 5.4: Difratoograma da mistura WC-10%Co – referências do banco de dados cristalográfico, WC (9013303/hp), Co (9008492/hc) (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018).....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1– Fatos históricos do desenvolvimento de carboneto de tungstênio cementado. (ARBUZOV <i>et al</i> , 1971; BROOKES, 1994; UPADHYAYA, 1998; MARTINS, 2010).....	11
Tabela IV.1 - Composição química do pó de WC nanométrico (% em peso). .....	30
Tabela IV.2 - Composição química do pó de Co (% em peso) .....	30
Tabela V.1 - Densidade teórica, Área superficial BET e tamanho de médio de partículas dos pós de WC, Co e da mistura WC-10%Co. ....	33
Tabela V.2 - Parâmetros de rede e índices de refinamento do pó de WC nanométrico.....	37
Tabela V.3 - Parâmetros de rede e índices de refinamento do pó de Co.....	38
Tabela V.4 - Parâmetros de rede e índices de refinamento da mistura dos pós de WC e Co. .	39
Tabela V.5 - Parâmetros de rede, volume e densidade de célula unitária do pó de WC e após sua mistura com Co .....	40

## LISTA DE NOTAÇÕES

WC – Carboneto de Tungstênio

Co – Elemento químico Cobalto

DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DEFIS – Departamento de Física

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

DRX – Difração de raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectrômetro de Raio X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

## RESUMO

Os cientistas de materiais em todo o mundo vêm trabalhando para buscar materiais com alta dureza e alta tenacidade. O WC-Co de grão ultrafino (carboneto de tungstênio ligado a cobalto) é um dos melhores materiais obtidos até os dias de hoje. Um melhor entendimento dos pós metálicos utilizados na sua fabricação e seus efeitos sobre os parâmetros de processo pode auxiliar na obtenção de produtos finais com melhores propriedades mecânicas. Com isso, neste trabalho as matérias-primas utilizadas na produção de carbonetos cementados a base de WC e Co foram caracterizadas a nível microscópico a fim de se obter informações sobre as microestruturas e estrutura cristalinas. As técnicas utilizadas na caracterização foram a Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o *Brunauer – Emmett – Teller* (BET). A partir dos resultados de DRX foi realizado o refinamento de dados pelo Método de Rietveld quantificando as fases presente nos pós de WC, Co e da mistura WC-10%Co assim como as posições atômicas, densidade e volume de célula unitária. O método BET se mostrou eficiente na obtenção do tamanho médio de partículas dos pós analisados, uma vez que os valores obtidos se aproximam dos valores teóricos. Através do MEV, foram encontradas diferentes morfologias e tamanhos de partículas para os pós de WC e Co, sendo que os pós de WC nanométrico apresentaram partículas menores. A técnica de difração de raios X das fases para as amostras mostrou que as fases identificadas foram cúbicas primitiva e hexagonal primitiva, em meio a fração de amorfo. Já o uso do Método de Rietveld revelou as quantidades das fases cristalinas presentes em cada amostra. O refinamento do pó de Co revelou 75.58% da presença da fase hc e 24.41% da fase cfc. A análise quantitativa de fases para a mistura WC-10%Co revelou 90.50% de presença da fase WC (hp) e 9.49% da fase de Co (hc). Valores próximos da relação teórica de 90% de WC e 10% de Co em peso. Também, foi demonstrado que a moagem de alta energia forçou os átomos de Co a ocuparem os interstícios das células unitárias de hp do pó de WC. Este efeito pode ser observado no valor de densidade de célula unitária do pó WC após moagem com pó de Co.

## ABSTRACT

Scientists around the world have been working to find materials with high hardness and high toughness. The ultra-fine grain WC-Co (cobalt-bound tungsten carbide) is one of the best materials to date. A better understanding of the metallic powders used in its production and its effects on the process parameters can help to obtain final products with better mechanical properties. Thus, in this work, the raw materials used in the production of cementitious carbides based on WC and Co were characterized at microscopic level in order to obtain information on the microstructures and crystalline structure. X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) were techniques used in the analysis. From the XRD results, the data were refined by the Rietveld method, quantifying the phases present in the WC, Co and the WC-10% Co powders, as well as the atomic positions, density and unit cell volume. The BET method proved to be efficient in obtaining the average particle size of the analyzed powders, since the values obtained are close to the theoretical values. Through the SEM, different morphologies and particle sizes were found for the WC and Co powders; however, the nanometric WC powders presented smaller particles. The X-ray diffraction technique of the phases for the samples showed that the identified phases were primitive cubic and primitive hexagonal, among of amorphous fraction. The use of the Rietveld Method revealed the amounts of crystalline phases present in each sample. Refinement of Co powder revealed 75.58% of the presence of the hc phase and 24.41% of the cfc phase. The quantitative phase analysis for the WC-10% Co mixture revealed 90.50% WC (hp) and 9.49% Co (hc) phase presence. Values close to the theoretical ratio of 90% WC and 10% Co by weight. In addition, it has been shown that high energy milling forced the Co atoms to occupy the interstices of the hp unit cells of the WC powder. This effect can be observed in the unit cell density value of WC powder after milling with Co powder.

## Capítulo 1: Introdução

Metal Duro é a classe de materiais produzidos pela metalurgia do pó que apresenta a maior resistência ao desgaste e dureza. O desenvolvimento destes materiais foi iniciado na década de 20, por Karl Schroter (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

O metal duro é constituído por pelo menos um composto duro e uma matriz que funciona como ligante. O composto duro é comumente o carboneto de tungstênio (WC), podendo as vezes conter molibdênio, titânio e tântalo entre outros. O ligante mais utilizado, e que apresenta as melhores características é o cobalto (Co), muito embora outros materiais como Níquel e aço inoxidável também possam ser utilizados. O metal duro WC-Co é sem dúvidas o mais utilizado. A presença do ligante possui duas finalidades, sendo melhorar a sinterização pela presença de fase líquida e aumentar a tenacidade final do produto (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Geralmente o processamento de WC-Co é realizado através de uma rota convencional industrial de produção, que consiste na preparação do pó de tungstênio e cobalto, seguido da carbonização de tungstênio e, finalmente, a mistura entre o WC e o Co para formação do compósito. A obtenção do metal duro ocorre através da sinterização em fase líquida. A temperatura de aproximadamente 1400°C o pó de Cobalto se funde e com isso o pó de WC fica envolvido no cobalto líquido e a difusão do compósito no cobalto ocorre, atingindo assim, homogeneidade e densidade desejada (FANG *et al.*, 2005; FANG *et al.*, 2009).

Os compósitos contendo pó WC nanométrico e de Co são utilizados como ferramentas de corte para madeiras, ferramentas dentárias, insertos cortantes, micro brocas especiais de carbonetos, na exploração de gás e óleo, ferramentas para indústria eletrônica e mais recentemente na indústria microeletrônica. O interesse no metal duro com tamanho de grão nanométrico deriva de um entendimento de que há um aumento generalizado da dureza com uma diminuição no tamanho do grão do carboneto de tungstênio (FANG *et al.*, 2005; FANG *et al.*, 2009).

O interesse no metal duro com o tamanho de grão nanométrico deriva de um entendimento de que há um aumento generalizado na dureza com uma diminuição no tamanho do grão de metal duro tungstênio (FANG *et al.*, 2009). Além disso, diferentes temperaturas durante o processo de sinterização também podem influenciar nos tamanhos dos grãos. Segundo

KUMAR *et al.* (2011), o aumento da temperatura alterou ou aumentou o forma-o dos grãos e diminuiu a porosidade do material.

Carbonetos cementados à base de WC-Co apresentam limitações na escolha do teor de C, do ponto de vista termodinâmico (UHRENIUS, 1994). Com elevado teor de C, o grafite se torna estável e seus compostos ficam presentes na microestrutura final do sinterizado. Os compostos  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  (fases  $\eta$ ) se formam com baixo teor de C. Nem grafite ou fases  $\eta$  são desejáveis, pois, os mesmos promovem redução em algumas propriedades mecânicas, como alongamento e resistência à fratura do metal duro (BATISTA *et al.*, 2018).

É de grande importância para a indústria da metalurgia do pó a caracterização e obtenção de dados precisos acerca do WC-10%Co, diante da sua grande relevância como material de estudo e sua grande utilização como material de engenharia frente ao seu desempenho e evolução dentro de toda a gama de produtos e aplicação industrial, mantendo-se como alternativa econômica com menor impacto ambiental (FANG *et al.*, 2009).

O estudo e a caracterização estrutural do compósito WC-10%Co e suas microestruturas (quando utilizado pó de WC com tamanho de grão nanométrico e usando Co como ligante), e sua correlação com as propriedades físicas e mecânicas, visa à obtenção de informações que auxiliem na compreensão do mecanismo de formação das microestruturas, utilizando técnicas de caracterização a nível atômico.

A caracterização a nível atômico dessas matérias-primas, no que se refere à densidade, distribuição atômica, volume, dimensões da célula unitária e morfologia, contribui para o controle dos processos de fabricação para a obtenção de um produto final com as propriedades desejadas. Além disso, é a base para identificação de fases, estrutura, distribuição de estabilizadores, porosidades e avaliação de desempenho de materiais (BATISTA *et al.*, 2009; SMITH, 1981)

A quantificação das fases é um passo fundamental na determinação da estrutura, propriedades e aplicações do material (RIETVELD, 2014). Em 2016, Javanbakht *et al.* (2016) realizaram um estudo com difração de raios X e Método de Rietveld com o objetivo de analisar as características estruturais e mecânicas dos aços inoxidáveis na metalurgia do pó. A difração de raios X aliada ao método de Rietveld são técnicas utilizadas na caracterização de materiais, possibilitando a análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação da cristalinidade, parâmetros da rede cristalina, densidade e volume de célula unitária e medidas mais

específicas, como tensão residual e textura (ANDO *et al.*, 2018; CLUFF *et al.*, 2018; HAVERTY *et al.*, 2005; JAVANBAKHT, 2016; RIETVELD, 2014; SMITH, 1981).

## **Capítulo 2: Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem por finalidade caracterizar o pó de Co, o pó de WC com tamanho de partícula nanométrica e a mistura WC-10%Co utilizados na fabricação do metal duro – WC-10%Co, averiguar qual o efeito das técnicas de mistura mecânica, como a moagem de alta energia na microestrutura do material, e com isso obter informações sobre sua estrutura cristalina.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter o tamanho de partículas através das técnicas de BET;
- Utilizar MEV para obter a morfologia dos pós metálicos;
- Utilizar DRX e Método de Rietveld para a identificação das fases cristalinas, parâmetros estruturais, densidade, volume de célula unitária e a quantificação das fases presentes.
- Com usos das técnicas anteriores observar o efeito da moagem nos pós metálicos e na mistura.

## Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

Nessa seção é apresentado o conteúdo presente na literatura que fundamentou a base científica do estudo. A revisão bibliográfica foi feita com o objetivo de relacionar dados presentes na literatura com os dados que foram obtidos nesse estudo, buscando, assim, uma base para esclarecimentos acerca do processo estudado anteriormente e das variáveis em análise.

### 3.1 Metalurgia do pó

O mercado da metalurgia do pó está em constante expansão. Em 2017, 73% da produção mundial de pós metálicos destinou-se para o setor automobilístico, cerca de 9% para motores industriais e 6%, 5% e 4% para máquinas comerciais, indústria aeroespacial e eletrônicos, respectivamente. A figura 3.1 apresenta o gráfico do mercado da metalurgia do pó por indústria em 2017, baseado nas informações mencionadas.

#### Mercado Metalurgia do Pó: Mercado por Indústria mundial em 2017

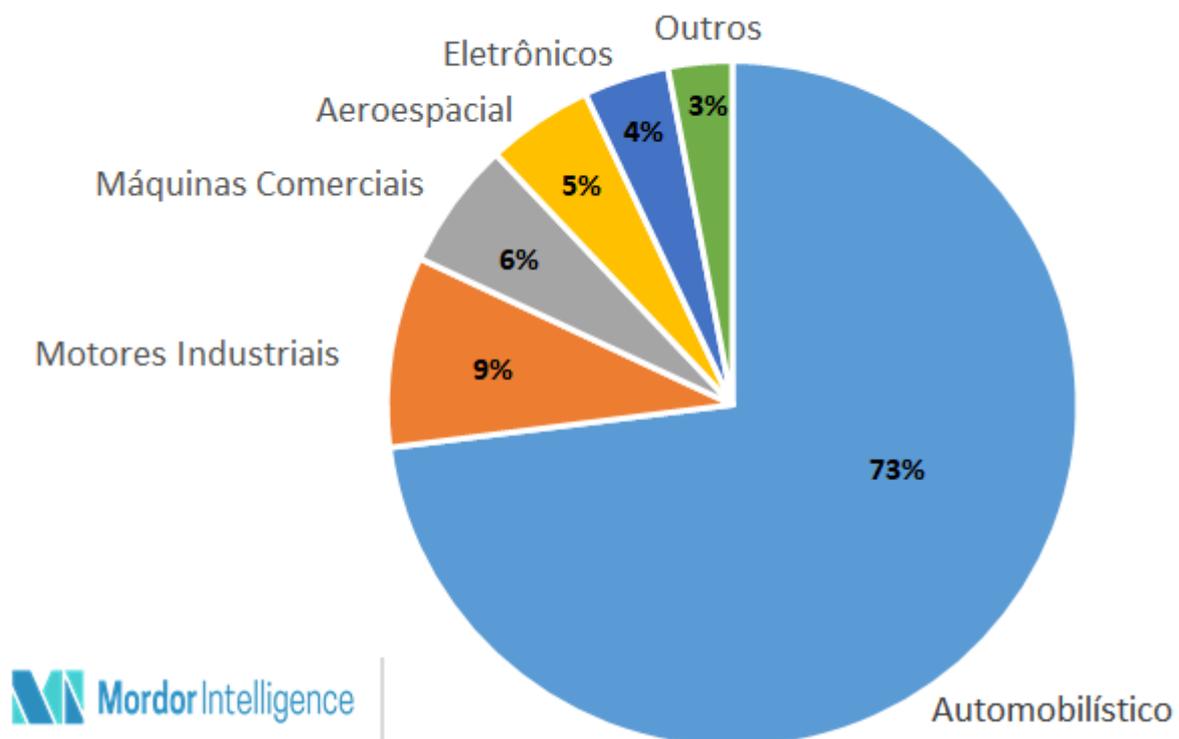


Figura 3.1 – Mercado da metalurgia do pó por indústria mundial em 2017 (MORDOR INTELLIGENCE, 2018).

A indústria automobilística é atualmente o maior consumidor de pós metálicos. A Figura 3.2 mostra um comparativo entre a energia necessária para a produção de 1 kg de processado e o aproveitamento de matéria-prima em vários processos de fabricação. A metalurgia do pó é um

dos processos que menos gasta energia, o que justifica a sua alta aplicação em diversos setores e o seu crescimento (MARTINS, 2010). A consideração dos aspectos econômicos torna-se ainda mais significativa quando se fabricam peças de formas complexas, tolerância dimensionais rigorosas e grandes lotes de produção.



Figura 3.2 – Energia e matéria-prima utilizada em vários processos de fabricação (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2018)

A Metalurgia do pó vem a ser um processo altamente desenvolvido de manufatura de peças metálicas ferrosas e não ferrosas. Basicamente, os pós metálicos são misturados para produzir a liga desejada em misturadores do tipo “V” ou” Y” ou em moinhos de bolas e depois são conformados em uma ferramenta com o formato desejado, obtendo-se o “compactado verde”. Posteriormente, esse compactado é aquecido sob condições controladas a temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base para promover ligação atômica entre as partículas (MARTINS, 2010). Esse aquecimento, chamado sinterização, normalmente confere ao compactado as propriedades físicas e mecânicas desejadas (SANDEROW, 1988). As peças depois do processo de sinterização apresentam bom acabamento superficial e adequadas tolerâncias dimensionais. Entretanto, é comum o uso de outros processos complementares para alcançar valores mais rigorosos de resistência mecânica, tolerância dimensional e acabamento (MARTINS, 2010). A figura 3.3 mostra o fluxograma de produção dos pós metálicos de forma simplificada.

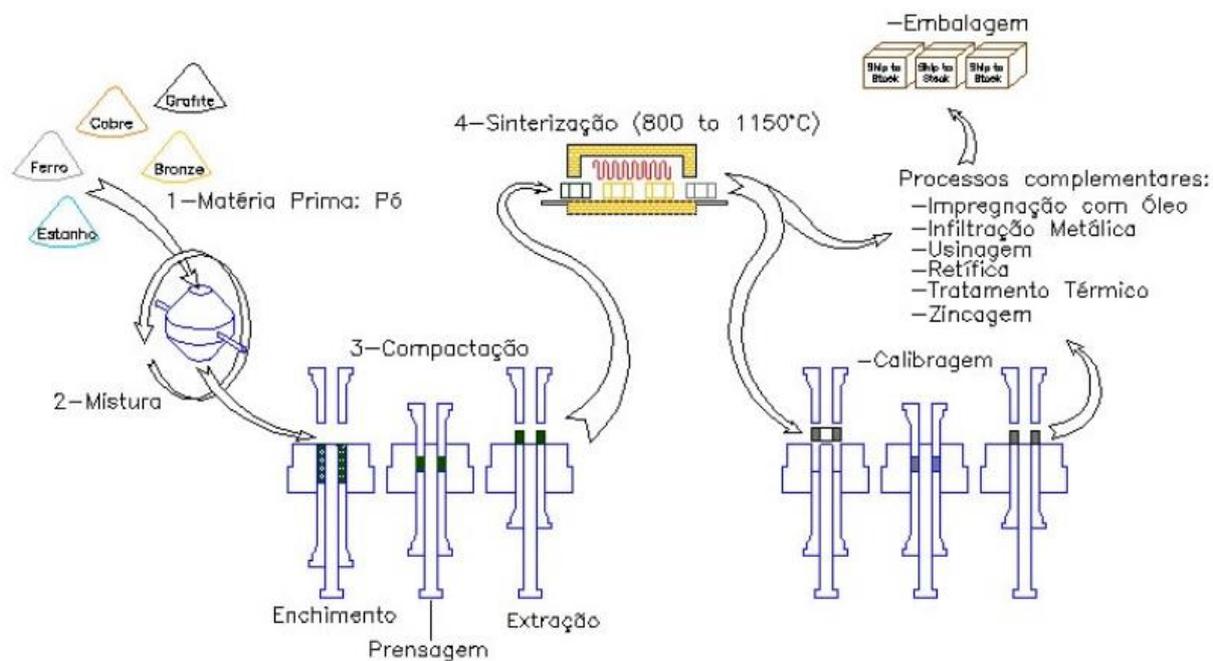


Figura 3.3 – Fluxograma simplificado da rota de produção na metalurgia do pó (MARTINS, 2010).

O metal duro é um produto da metalurgia do pó. Este é composto de materiais denominados duros tais como carboneto de tungstênio, carboneto de titânio e carboneto de titânio-nióbio, interligados a um metal de liga, como o cobalto, níquel e ferro, que lhe confere tenacidade. Sua dureza, resistência ao desgaste e abrasão e tenacidade à fratura fazem dele um importante material para as ferramentas de corte. Esses carbonetos cementados para aplicações técnicas contêm de 5% a 25% em massa de Co (DO *et al*, 2010).

O metal duro exibe alta dureza, resistência à compressão, resistência ao desgaste, além de manter uma boa tenacidade à fratura e estabilidade térmica. Como em todos os compósitos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes (WC e Co), podendo estas serem variadas para obter as características requeridas. Mesmo sendo um material compósito constituído por uma fase dura e outra dúctil e ligante, esse material é chamado de metal duro, isto devido a sua alta dureza e aparência metálica (UPADHYAYA, 1998).

Uma combinação de propriedades desejáveis tais como uma boa dureza, resistência ao desgaste, ductilidade razoável e resistência à fratura fez que os carbonetos cementados fossem atraentes numa grande variedade de aplicações práticas. Em comparação com os aços rápidos (HSS), os carbonetos cementados possuem maior resistência ao desgaste e proporcionam um

desempenho mais eficiente em ferramentas, matrizes e peças de desgaste industriais. Os carbonetos cementados são feitos pelo processo de sinterização em fase líquida. As propriedades do carboneto de tungstênio cementado (WC-Co) dependem principalmente do teor de cobalto e do tamanho do grão dos componentes (SOLEIMANPOUR *et al*, 2012).

### **3.2 Carbonetos cementados**

Carboneto cementado é um material compósito (cerâmico-metal), constituído por uma fase dura composta por grãos cerâmicos de carboneto de tungstênio (WC) embebidos em uma fase ligante tenaz de cobalto (Co). O cobalto percola (ou cimenta) as partículas de WC formando um compósito (WC/Co), o mais importante dos carbonetos cementados. O cobalto é o metal mais utilizado como fase ligante para a produção de metal duro com WC, isto devido a fácil molhabilidade do carboneto de tungstênio pelo cobalto líquido na temperatura de sinterização (UPADHYAYA, 1998).

Os carbonetos cementados WC-Co são usualmente obtidos através dos seguintes procedimentos: é feita a mistura de WC e Co em pó em um moinho de bolas de alta energia e posteriormente é realizada a secagem e granulação, prensagem, desbobinagem e sinterização. Durante a moagem, o tamanho das partículas de WC torna-se pequeno e a distribuição do grão WC é dificultada através da desaglomeração e trituração, enquanto a composição das misturas torna-se homogênea. Sabe-se que tamanho de partícula inicial do pó de WC é essencial para a preparação do metal duro WC-Co. Geralmente, o tamanho dos grãos de WC-Co tornam-se mais grossos quando o tamanho de partícula inicial dos pós de WC são maiores (SU *et al*, 2014).

Atualmente, produtos fabricados com metal duro estão presentes em vários setores da indústria. Quase 67% da produção total de carbonetos cementados destina-se a fabricação de ferramentas de corte de metal, cerca de 13% para as indústrias de mineração, perfuração de poços de petróleo e escavação de túneis, e 11% e 9% para obras de carpintaria e indústrias de construção, respectivamente (HOUPING, 2009).

Embora outros carbonetos metálicos, como o TiC, também sejam usados em ferramentas de corte, cerca de 95% de todas as ferramentas de corte de metal duro são de carboneto de tungstênio. Houve uma expansão contínua no consumo do carboneto cementado de um total mundial anual de 10t em 1930; para 100t por volta de 1935; 1.000t no início dos anos 1940; através 10.000t no início dos anos 60 e até cerca de 30.000t atualmente (FERNANDES *et al*,

2011). Os recursos mundiais de tungstênio são geograficamente difundidos. A produção anual de tungstênio para o uso em carboneto de tungstênio em todo o mundo foi de cerca de 88.100t em 2016 e 95.000t em 2017. A China ocupa o primeiro lugar no mundo em termos de produção de tungstênio, 79.000t em 2017 e possui alguns dos maiores depósitos (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018).

### 3.2.1 Histórico

O carboneto de tungstênio foi sintetizado pela primeira vez por H. Moissan em 1893 (MOISSAN, 1893). Aproximadamente 20 anos depois, em 1914 em Berlin na Alemanha, surge o primeiro metal duro para uso em trefilaria e perfuratrizes (MARTINS, 2010; FERNANDES *et al*, 2011). Com isso, o ano de 1923 representa um marco importante na cronologia do tungstênio, pois marca a invenção da primeira ferramenta de metal duro e recebimento da primeira patente para estes metais duros por Karl Schrüter nos EUA em 1925. Patente está que mais tarde é vendida à *Krupp* na Alemanha em 1926. As duas invenções reivindicadas pela patente eram (FERNANDES *et al*, 2011):

- Uma composição de uma liga de metal duro até agora única, chamada de combinação de um metal de carboneto de tungstênio, WC, com pequenas quantidades (10 a 20% em peso) de um metal do grupo do ferro (Fe, Ni e Co);
- A fabricação de ligas de metal duro pela aplicação do processo de Metalurgia do Pó, ou seja, a prensagem e sinterização da mistura dos pós de carboneto de tungstênio e do metal ligante.

O nome *WIDIA-N* (WC–6% Co) foi escolhido pela *Krupp* para este carboneto cementado (metal duro) como uma marca comercial criada a partir do Palavras alemãs "Wie" e "Diamond", que significa "como o diamante", que é usado até hoje (PASTOR, 1997; SCHWARZKOPF *et al*, 1960; FERNANDES *et al*, 2011). Embora o termo carboneto cementado seja amplamente utilizado nos Estados Unidos, estes materiais são mais conhecidos como metais duros na Europa. A importância da invenção é confirmada, observando que hoje, noventa anos mais tarde, as mesmas composições, feitas essencialmente pelo mesmo processo, ainda são um produto muito significativo da indústria de materiais de ferramenta. (FERNANDES *et al*, 2011)

Outro importante avanço no desenvolvimento de metais duros acontece no final dos anos 1960 e início de 1970 com a aplicação de revestimentos em ferramentas de metal duro como TiC, TiN, TiCN e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que são extremamente duros e, portanto, muito resistentes à abrasão (FERNANDES *et al*, 2011).

No início dos anos 80, acontece a primeira indicação para uma possível criação de metais duros de granulação fina e nanocristalinos. Este aspecto estimulou imensamente a pesquisa dos equilíbrios do sistema de "tungstênio-carbono" e de novos métodos para a produção de pós finos de carboneto de tungstênio e metais duros de grãos finos. Nos últimos 30 anos, os esforços mais ativos foram feitos na síntese e aplicação dos pós nanocristalinos de WC para a produção de metais duros nanoestruturados (KURLOV, 2013).

O desenvolvimento de ferramentas de corte de metal, adequadas para cortar uma variedade de materiais como ferro fundido cinzento, ferro nodular dúctil, aço inoxidável austenítico, ligas à base de níquel, ligas de titânio, alumínio, aços de usinagem livre, aços carbono simples, ligas aços e aços inoxidáveis martensíticos e de ferrita têm sido muito rápido nas últimas quatro décadas, e tendo sido muito estimulados por técnicas de projeto e manufatura muito melhores, como tecnologias de revestimento (Yao *et al*, 1991). No entanto, o desenvolvimento de novos revestimentos e melhor design são apenas um lado da moeda. A melhoria contínua das composições e outras técnicas de fabricação levou a melhorar o desempenho dos metais duros e abriu novas áreas de aplicações. A Tabela III.1 apresenta alguns fatos históricos importantes relacionados ao desenvolvimento do carboneto de tungstênio cementado.

Tabela III.1– Fatos históricos do desenvolvimento de carboneto de tungstênio cementado. (ARBUZOV *et al*, 1971; BROOKES, 1994; UPADHYAYA, 1998; MARTINS, 2010).

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

Obs.: Todas as datas são aproximadas.

### 3.2.2 Elementos constituintes no carboneto cementado

O sistema ternário W-C-Co e sua seção pseudobinária WC-Co têm sido objeto de vários estudos devido ao fato de esses compósitos “carboneto de tungstênio-cobalto” serem

amplamente utilizados na indústria como metais duros que possuem excelentes propriedades mecânicas e de corte.

O processo de produção convencional de carbonetos de molibdênio e tungstênio na indústria é um processo metalúrgico a partir dos óxidos correspondentes ou ácido tungstico. Os óxidos são inicialmente reduzidos por hidrogênio a pós metálicos. Em seguida, os metais são misturados com pós de carbono, na maioria das vezes negro de fumo, e depois cementados à altas temperaturas (1500-2000°C) para assim gerar-se os carbonetos (PREISS *et al*, 1998).

### 3.2.2.1 Tungstênio

O tungstênio pode ser encontrado na natureza em 15 diferentes tipos de minerais, no qual geralmente são na forma de tungstatos. Os minerais mais importantes são a wolframita ((Fe, Mn) WO<sub>4</sub>) e a scheelita (CaWO<sub>4</sub>) (FERNANDES *et al*, 2011).

A obtenção do pó de tungstênio metálico é realizada quase exclusivamente pela redução por hidrogênio dos óxidos de tungstênio de alta pureza (WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>.x). Inicialmente, a partir da scheelita ou da wolframita, obtém-se o paratungstato de amônia – APT ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>46</sub>) em forma de pó ou ácido tungstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). Em seguida, através da decomposição térmica do APT entre 400 e 800°C sob ar atmosférico, produz-se o pó de WO<sub>3</sub> amarelo pelo desprendimento da água e da amônia. Quando o APT é calcinado sem a presença de ar, obtém-se o óxido de tungstênio azul (TBO) devido à redução de alguns átomos de tungstênio por H<sub>2</sub> advindo da decomposição da amônia (NH<sub>3</sub>). O óxido é então reduzido numa corrente contrária de hidrogênio seco, em um forno tubular, com alimentação semicontínua. A razão de pressão parcial (P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) produz uma efetiva ferramenta para controlar a taxa de reação e tamanho de partícula do pó reduzido. Essa razão é determinada pela taxa de fluxo de gás, a temperatura de redução, altura da camada oxida e sua taxa de alimentação. (COSTA, 2004)

O pó metálico de tungstênio pode ser produzido também através de outros métodos. Um exemplo, é a redução do óxido por carbono. Tal método é usado somente para a produção de carboneto de tungstênio (carbonetação direta). Neste processo, o pó de óxido de tungstênio e o negro fumo são misturados em uma proporção estequiométrica, sendo o carbono ligeiramente em excesso. Em seguida, a mistura é colocada em uma barquinha de grafite que é então, aquecida em forno com atmosfera de hidrogênio entre temperaturas de 1400 e 1800°C por 3 horas. Dessa forma, a reação em estado sólido entre o carbono e tungstênio acontece quando o carbono se difunde pela rede do tungstênio. Durante esse processo, é possível se controlar o

tamanho de partícula do carboneto através do controle da temperatura e tamanho de partícula do tungstênio (MARTINS, 2010).

### **3.2.2.2 Carbono**

O carbono (do latim *carbo*, carvão) é o 15º elemento químico mais abundante na crosta terrestre e o 4º elemento mais abundante no universo. O carbono tem quatro alótropos cristalinos: diamante (ligação sp<sup>3</sup>), grafite (sp<sup>2</sup>), carbyne (sp<sup>1</sup>) e fulerenos (sp<sup>2</sup>). O carbono é considerado incomum devido ao número de suas estruturas alotrópicas e sua diversidade de formas estruturais, bem como sua ampla gama de propriedades físicas. (PANDOLFO *et al*, 2006).

O negro de fumo é uma das formas mais puras do carvão e pode ser classificado como sendo um dos produtos manufaturados mais antigos, pois seu uso como pigmento para a produção de tintas da Índia e pinturas murais remontam desde os antigos chineses e egípcios. (DONNET, 1993). A maioria dos negros de fumo industriais produzidos hoje em dia é baseada no processo de combustão incompleta de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. No entanto, um segundo processo também é usado: a decomposição térmica (pirólise), durante a qual o negro de fumo é formado na ausência de oxigênio (DONNET, 1993).

### **3.2.2.3 Carboneto de Tungstênio**

O tungstênio se combina com o carbono sob forma de negro de fumo, para formar o carboneto de tungstênio. Uma característica importante é sua resistência à temperatura e abrasão. A dureza dos grãos de carboneto de tungstênio à temperatura ambiente varia de um mínimo de 10 GPa (medida paralelamente ao eixo c nos planos {1010}) até um máximo de 24 GPa (medida ao longo do plano basal) (NDLOVU, 2009).

Para a produção do carboneto de tungstênio, o método mais usado para produção de carboneto de tungstênio é o processo de carbonização do pó metálico de tungstênio por meio da adição controlada de negro de fumo. O uso de tal método ajuda no controle da distribuição e tamanho de partícula que junto com o metal ligante, determinam as propriedades finais do metal duro produzido. A forma de carbono utilizada é o negro de fumo pois devido ao tamanho pequeno de partículas, pode ser facilmente processado com o pó de tungstênio para se produzir o carboneto (MARTINS, 2010; BATISTA, 2018).

O WC tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta com dois átomos por célula unitária e uma razão  $c/a$  de 0,976. Os átomos de W ocupam a posição (0, 0, 0) e o átomo de C ocupam a posição  $(2/3, 1/3, 1/2)$  ou  $(1/3, 2/3, 1/2)$  em termos dos vetores da rede hexagonal (a, b, c), resultando em uma estrutura cristalina não centrossimétrica (NDLOVU, 2009; PELLAN, 2015). A cela unitária da estrutura cristalina WC pode ser observada na Figura 3.4. Como resultado de sua estrutura cristalina, muitas das propriedades dos grãos individuais de carboneto de tungstênio, incluindo a dureza, são altamente anisotrópicas. Entretanto, nenhuma anisotropia é observada nos materiais sinterizados devido à orientação aleatória dos grãos (NDLOVU, 2009).

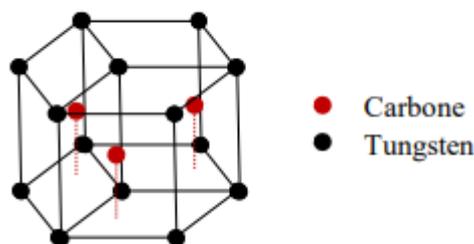


Figura 3.4 – Cela unitária da estrutura cristalina WC (PELLAN, 2015)

O teor de carbono na composição do carboneto influencia diretamente nas propriedades do metal duro. Compostos indesejáveis como grafita livre ou compostos ternários podem ser formados quando uma pequena alteração no teor ideal de carbono ocorre, comprometendo assim, as propriedades do produto final. O teor de carbono no WC se encontra entre 6,15 a 6,20% em peso e na fase ligante entre 0,10 e 0,18%. Em concentrações acima desses valores, a reprecipitação de carbono na forma de grafita livre ocorre e com isso, a resistência à ruptura por flexão diminui bruscamente enquanto que a dureza diminui levemente. Para níveis de carbono pouco acima do estequiométrico, garante-se a ausência de fase  $\delta$  ( $W_6Co_6C$ ) bem como uma boa dissolução do W no ligante, tornando-o muito tenaz (MARTINS, 2010; BATISTA, 2018).

### 3.2.2.4 Cobalto

O cobalto é um metal ferromagnético que à temperatura ambiente, possui estrutura cristalina hc como a fase mais estável. Se aquecido, à temperatura de 450°C, ele passa por uma transição de fase de hc para cfc. As razões para o papel dominante do Co são também algumas propriedades únicas do Co e do sistema W-C-Co ternário. O cobalto tem sido a escolha

tradicional como aglutinante na produção de metal duro desde que o primeiro metal duro comercializável de WC-6%Co foi produzido em 1926. Hoje em dia, mais de 90% de todos os metais duros de WC utilizam Co como o metal ligante preferido, com teores entre 3 e 30% em peso. A superioridade do cobalto em relação a outros ligantes está relacionada às suas melhores características de cominuição durante o processo de moagem, molhabilidade superior para WC, maior solubilidade de WC em cobalto nas temperaturas de sinterização e excelentes propriedades. (FERNANDES, 2011).

O cobalto pode ser obtido através de diferentes métodos. Os métodos mais comuns para a produção de pó de cobalto são a atomização, o processo hidrometalúrgico e a redução de óxidos. No método de atomização, o metal fundido é vazado por um orifício, formando um filete líquido que é “bombardeado” por jatos de ar ou de gás. Esses jatos saem de bocais escolhidos de acordo com o formato de grão desejado e produzem a pulverização do filete de metal fundido e seu imediato resfriamento. Tal processo pode ser feito de duas maneiras, fusão a vácuo e atomização em gás inerte ou à fusão ao ar seguida por atomização em gás inerte (nitrogênio ou argônio). Geralmente, o teor de oxigênio nesses pós atomizados é significativamente menor que 1000 ppm. Já no método hidrometalúrgico, um processo metalúrgico típico é o processo da *Sherritt Gordon* para a recuperação de cobalto a partir de sulfetos mistos de níquel-cobalto. Nesse método, a produção do pó de cobalto tem três estágios: dissolução química (lixiviação) dos sulfetos mistos numa autoclave com temperatura e pressão de ar controladas, purificação da solução, no qual a solução pentamina de cobalto é obtida, e em seguida ocorre a recuperação do metal no qual a pentamina de cobalto é reduzida por hidrogênio (HOTZA, 1991).

No método de redução de óxidos, as condições do processo para a redução do óxido preto são baseadas no equilíbrio geralmente conhecido para as reações de redução usando hidrogênio, monóxido de carbono, e carbono como meio redutor a temperaturas de 600 °C e 700°C. (HOTZA, 1991; MARTINS, 2010). Devido ao grande número de variáveis de processo e parâmetros de produção disponíveis, é possível se fazer um controle rígido de tamanho e forma de partícula. Pós que são obtidos por redução de óxidos caracteristicamente possuem poros dentro de cada partícula de pó e, por isso, são chamados de esponjosos (HOTZA, 1991).

À temperatura ambiente, o cobalto possui parâmetros de rede nos valores de  $a = 2.5071 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.5071 \text{ \AA}$  e  $c = 4.0695 \text{ \AA}$  e na estrutura hexagonal compacta (hc) e  $a=b=c = 3.5447 \text{ \AA}$  na estrutura cubica de centrada (cfc) (CHARI, 2012; LI *et al.*, 1999; WEBSTER, 1971). A

temperatura na qual a transformação alotrópica ocorre depende da pureza e da velocidade de resfriamento. A fase cfc se estabiliza pela presença de carbono e tungstênio na solução sólida de Co de maneira que a maioria dos carbeto cementados existe na fase cfc. Quando submetido à deformação, o Co pode transformar-se em hc, o que não é desejável por se tratar de uma fase mais frágil, que favorece a propagação de trincas (SIVAPRAHASAM *et al.*, 2007; BATISTA, 2018)

A principal aplicação do pó de cobalto é como ligante na produção de metal duro. A maioria desse pó é obtida através da redução do óxido de cobalto com hidrogênio a temperaturas relativamente baixas, geralmente abaixo de 800°C para se obter o tamanho necessário de partícula. Para a produção de metal duro são exigidos pós de cobalto de tamanhos pequenos com granulometria inferior a 325 mesh. Essa condição deve-se ao fato de que o pó de cobalto deve ser intimamente misturado com partículas de carboneto de tungstênio em moinho de bolas e tamanho de granulometria requerido facilita esse processo (HOTZA, 1991).

### **3.2.3 Processo de fabricação**

O processo de produção da metalurgia do pó envolve quatro etapas fundamentais: a obtenção dos pós, mistura dos pós, a compactação e a sinterização propriamente dita. Na obtenção do pó, o tamanho, a forma e a distribuição das partículas são características importantes na produção de peças sinterizadas e variam conforme o método de obtenção do pó. Os métodos de obtenção podem ser mecânicos, químicos, físicos e físico-químicos. Alguns exemplos desses métodos são: atomização, redução direta, pirólise, corrosão e moagem. Dependendo das características desejadas do grão, mais de um método pode ser empregado sucessivamente. (ESSEL, 2018)

Depois de misturados, os pós obtidos são misturados num equipamento chamado moinho de bolas, que consiste num tambor rotativo contendo esferas metálicas de material resistente ao desgaste. Tal síntese mecano-química é chamada de moagem de alta energia (MAE) e quando o tambor gira, as esferas chocam-se umas contra as outras, desintegrando gradativamente o material que se encontra no interior do tambor, realizando misturas de diferentes pós metálicos ou ligas e assim, obtendo uma liga ou mistura homogênea. (ESSEL,2018). A figura 3.4 mostra um moinho de bolas que pode ser usado para esse processo.

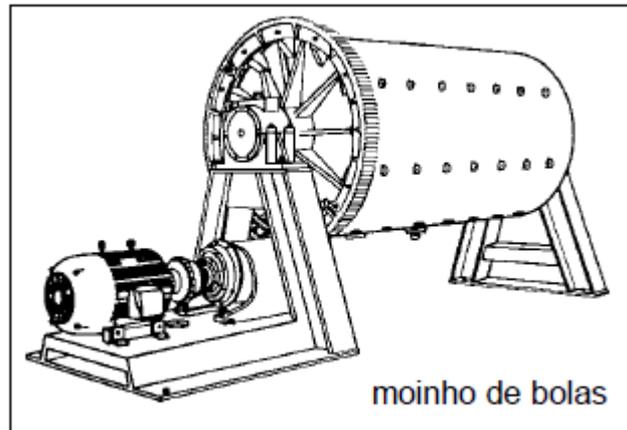


Figura 3.5 – Moinho de bolas (ESSEL, 2018)

A compactação é uma etapa importante na obtenção do metal duro, pois irá influenciar diretamente nas propriedades e características do produto final depois da etapa de sinterização. Nessa etapa, uma quantidade predeterminada de pó é colocada na cavidade de uma matriz montada em uma prensa de compressão, que pode ser mecânica ou hidráulica. O objetivo desta etapa é promover a máxima aproximação entre as partículas, afim de aumentar o contato entre partículas e diminuir a porosidade no compactado. A compactação ocorre por deslocamentos simultâneos das punções superior e inferior, à temperatura ambiente e com pressões que variam de 80 MPa a 150 MPa. Após a compactação, a peça é chamada de “compactado verde”. A densidade e a resistência são duas características importantes nesta etapa, pois influenciam as propriedades mecânicas da peça final. A figura 3.5 mostra o processo de compactação numa prensa hidráulica uniaxial (PALMEIRA, 2012; RIBAS, 1991).

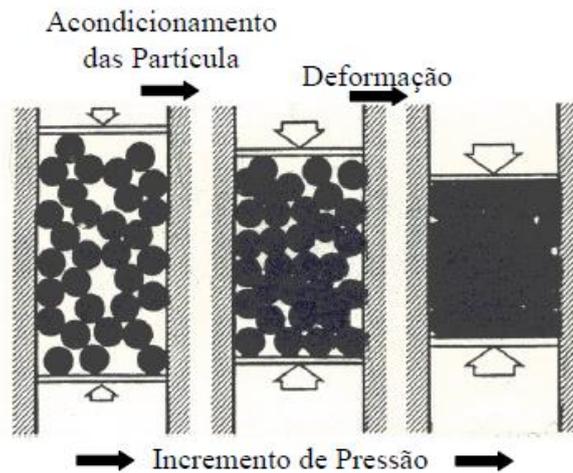


Figura 3.6 – Prensa Hidráulica Uniaxial (PALMEIRA, 2012)

A etapa de sinterização é a fase de consolidação final da peça. Nessa etapa a massa de partículas, na forma de compactado verde é aquecida a temperaturas altas, mas abaixo do ponto de fusão do metal base, geralmente acima de 60% da temperatura de fusão e ocorre sob condições controladas de temperatura, velocidade de aquecimento e resfriamento, tempo de permanência e atmosfera. A sinterização é feita, normalmente, em fornos contínuos e pode ocorrer através do transporte difusional de massa e quando realizado em componentes no estado sólido, é chamada sinterização via fase sólida (SFS) ou ainda, através da formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base, neste caso o processo é conhecido como sinterização por fase líquida (SFL). Nesta etapa, a ligação química e metalúrgica das partículas do pó ocorre e com isso a porosidade existente no compactado verde é reduzida ou até mesmo eliminada (ESSEL, 2018; PALMEIRA, 2012)

### 3.2.3.1 Moagem de Alta Energia

De acordo com Zhang *et al.* (2003), moagem de alta energia pode ser definida como um método simples e eficaz de produzir compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós de partida. Geralmente, a redução do tamanho de grão no moinho de bolas de alta energia é principalmente devida à cominuição, eliminação de deslocamentos e recombinação de contorno de grãos de pequeno ângulo que separam grãos individuais (ZHANG *et al.*, 2003).

Mudanças na microestrutura dos pós de WC e do Co, como refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas resultam da dispersão, do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas dos pós, tais características são determinadas pela técnica e pelos parâmetros usados na mistura e moagem dos pós utilizados.

Os movimentos de rotação do moinho de bolas de alta energia durante o processo de mistura ou moagem, causam colisões entre as bolas e os pós, o que resulta em compactos de pó. Com o aumento no tempo de moagem, ocorre um aumento desses compactos, ou seja, na soldagem das partículas dos pós. Devido à repetição dos impactos, ao mesmo tempo que ocorre a formação desses compactos, ocorre também a deformação plástica destes; com o passar do tempo, esses se tornam encruados e dessa forma são levados ao fenômeno da fratura frágil e/ou falha por fadiga (BATISTA, 2018).

Os fragmentos formados durante o processo de moagem devido aos fenômenos de fratura frágil e/ou falha por fadiga continuam a ter seus tamanhos reduzidos, pois a tendência à fratura é maior que a formação de compactos durante este estágio. Tais fragmentos são reduzidos a um tamanho intermediário entre as partículas refinadas e os compactos. Com o aumento do tempo de moagem, é atingido o equilíbrio de forma-estado, no qual um balanço na taxa de formação de compactos e de fragmentação é alcançado, ou seja, os fragmentos possuem um tamanho tão pequeno, que não permita mais a nucleação e propagação de trinca e que, dependendo do tempo de moagem, as partículas podem estar na escala nanométrica (ZHANG *et al.*, 2004).

Durante a moagem de alta energia, a mistura pode ocorrer através de três sistemas diferentes: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Em todos eles, os estágios de moagem acontecem da mesma forma, diferindo apenas na intensidade de cada um deles. Sendo que, nos sistemas com materiais dúcteis, o estágio de formação de compactos (ou plaquetas) é mais intenso do que no sistema frágil-frágil, no qual o estágio predominante é o de fragmentação das partículas (BATISTA, 2018).

No sistema dúctil-dúctil, inicialmente os pós metálicos são achatados e tornam-se plaquetas a partir de um processo de microforjamento, resultando em um aumento no tamanho das partículas. Com o aumento no tempo de moagem, as partículas começam a se tornarem duras devido à tensão interna gerada pelas colisões, e conseqüentemente um estado de fragilidade é alcançado, fazendo com que ocorra a fragmentação, resultando em partículas com dimensões

menores e mais uniformes (BATISTA, 2018). A dureza e o tamanho da partícula tendem a atingir valores extremos, chamado de estágio de processo de estado sólido. Posteriormente, inicia-se à formação da liga em nível atômico, resultando em uma solução sólida, de compostos intermetálicos ou até mesmo de fases amorfas (EL-ESKANDARANY *et al.* 2000; BATISTA, 2018). A formação da liga começa a ocorrer nesta etapa, devido à diminuição das distâncias interplanares, aumento da densidade de defeitos e ao aquecimento que ocorre durante o processo de moagem propiciando a difusão (SURYANARAYANA, 2001).

Já no sistema dúctil-frágil, no estágio inicial de moagem as partículas dúcteis tendem a formas plaquetas, devido às colisões entre as esferas de moagem e o pó, enquanto que as partículas frágeis fraturam e são distribuídas ao logo das plaquetas de material dúctil. Com isso, durante o processo de moagem, as plaquetas dúcteis tornam-se aglomerados duros e frágeis, ou seja, as plaquetas tornam-se uma mistura de componentes, nas quais vai ocorrer o processo de difusão de curto alcance e a formação de uma solução sólida de matriz dúctil (BATISTA, 2018).

De acordo com EL-ESKANDARANY *et al.* (2000), a formação do material nanocristalino WC pode ser atribuída à deformação plástica que ocorre por deslizamento e maclação na rede cristalina dos pós durante o processo de moagem de alta energia. Como consequência, esta deformação é localizada em bandas de cisalhamento que contém uma alta densidade de deslizamento. Devido aos acúmulos sucessivos da densidade de deslocamento, os cristais são desintegrados em subgrãos que inicialmente são separados por contornos de grão de baixo ângulo. Com o aumento no tempo de moagem, ocorre também uma maior deformação nas bandas de deslizamento nas áreas de baixa tensão dos pós. Como resultado, as orientações cristalográficas nos subgrãos se tornam aleatórias e, portanto, a direção de deslizamento varia de um grão para outro (EL-ESKANDARANY *et al.* 2000).

### **3.2.3.2 Sinterização Convencional**

A sinterização em fase líquida (SFL) é amplamente utilizada para a consolidação de pó WC-Co convencional. A compactação à frio de WC-Co é feita numa prensa hidráulica de alta pressão. Logo depois, o compactado verde é colocado no forno contínuo e aquecido em vácuo ou hidrogênio à uma temperatura acima do eutético pseudo-binário WC-Co em que ocorre sinterização em fase líquida. Devido a excelente molhabilidade do WC pela fase líquida, uma grande contração do metal duro durante a sinterização à 1300°C é provocada (ZHENGUI *et al.*, 1998; CHIMELLI, 2010; MARTINS, 2010).

O uso do Co na composição relativa ao eutético leva à formação de uma fase líquida durante o processo, possibilitando assim que a sinterização ocorra em temperaturas inferiores. Durante a SFL ocorre fusão de um dos componentes e/ou reação entre os componentes, formando a fase líquida que, então, passa a molhar os grãos resultando em uma densificação elevada em baixas temperaturas, além da inibição de crescimento dos grãos excessivo, pois propriedades como resistência mecânica e dureza são inversamente proporcionais ao tamanho de grão do material (ZHENGUI *et al*, 1998; CHIMELLI, 2010).

De acordo com CHIMELLI (2010, p.9):

“A força motriz do processo SFL se baseia na redução de energia superficial resultante da eliminação de interfaces sólido – vapor. Além disso, há uma redução de energia relativa à criação de interfaces sólido – sólido (área de contorno de grão) seguida de crescimento de grão.”

O processo ocorre em 3 estágios descritos a seguir:

- Estágio de rearranjo de partículas: ocorre o molhamento da fase sólida pela fase líquida formada, promovendo assim uma aproximação instantânea das partículas por efeito de capilaridade, o que representa uma densificação inicial na ordem de 80 – 90% (em relação à densidade teórica);
- Estágio de dissolução – reprecipitação: Ocorre a difusão do material no meio líquido e posterior precipitação do material na superfície de partículas menores;
- Estágio de coalescência: Ocorre remoção final dos poros e crescimento de grão, levando a densidades finais na ordem de 95% (CHIMELLI, 2010).

A sinterização normalmente faz com que os grãos cresçam, com isso um dos desafios na busca de materiais nanoestruturados, incluindo a WC-Co, tem sido o controle do crescimento de grãos durante a sinterização. Outro desafio na sinterização de materiais nanoestruturados de WC-Co é reter a estrutura mais fina. A área de interface elevada nestes materiais promove sinterização rápida em fase líquida. A densificação do pó de WC-Co nanoestruturado poderá ser completada em 5 a 15 minutos se forem adicionados inibidores de crescimento de grãos. (ZHENGUI *et al*, 1998).

Os grãos crescem muito rapidamente, muito provavelmente através de coalescência, durante os primeiros minutos à temperatura de sinterização. A coalescência geralmente ocorre nos

estágios muito iniciais da sinterização (dentro de 10 minutos). O resultado mais impressionante é que aos 5 minutos, os tamanhos de grão já são dramaticamente aumentados de seus tamanhos iniciais. (ZHENGUI *et al*, 1998).

Acredita-se que o mecanismo responsável por esta "forma explosiva" de crescimento de grãos é principalmente a coalescência. A coalescência ocorre antes e depois da formação parcial de líquido quando atingida a temperatura de sinterização. Durante a coalescência, os grãos ajustam as orientações relativas girando ou deslocando-se. Dois ou mais grãos se tornam um quando suas orientações coincidem e o limite de grão migra através de um dos grãos coalescentes. Este processo é favorecido por um tamanho de grão inicial mais fino (ZHENGUI *et al*, 1998).

É claramente essencial minimizar o tempo gasto na temperatura de sinterização de modo a minimizar o aumento das partículas, o que pode ser bastante rápido na presença de líquido. Os ensaios mostraram que estruturas densas em WC com 10% em peso de Co podem ser conseguidas em 30 segundos à 1400°C, o que resulta num tamanho de grão WC de 200 nm. Um tempo adicional de sinterização de 30 segundos aumenta o tamanho do grão do WC para 2,0 microns. Esse rápido crescimento de grãos é característico do WC-Co. Uma pequena quantidade de C não combinado, ou uma adição de Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, inibe marcadamente o crescimento do grão durante a sinterização em fase líquida. Por outro lado, os pós de WC-Co podem ser consolidados por sinterização em estado sólido, onde o crescimento do grão é muito mais lento (ZHENGUI *et al*, 1998).

### **3.2.4 Sistema W-C-Co**

As propriedades mecânicas dos carbonetos cementados, tais como: resistência à fratura, dureza e alongamento, são diretamente ligadas com o teor de carbono. Um menor teor de carbono na liga, irá induzir uma maior solubilidade do tungstênio em cobalto e, conseqüentemente, a resistência à ruptura por tração (400 a 1300 MPa), dureza (320 a 500 Vickers) e alongamento (4 a 10 %) irão aumentar. Ao longo do século, várias pesquisas sobre o sistema W-C-Co têm sido feitas. Essas pesquisas decidiram usarem metalografia clássica e difração de raios X (DRX) junto com as informações experimentais e descrições termoquímicas para que assim, limites de fase de equilíbrio pudessem ser definidos. (MARTINS, 2010; FERNANDES *et al*, 2011)

Através de pesquisas realizadas por Pollok e Stadelmaier (1970) uma seção isotérmica foi calculada, através do sistema W–C–Co à 1400°C, que é uma temperatura típica para a sinterização, tal seção poder ser observada na Figura 3.6. O WC se encontra em equilíbrio estável com o cobalto líquido apenas dentro de uma região bastante estreita das composições.

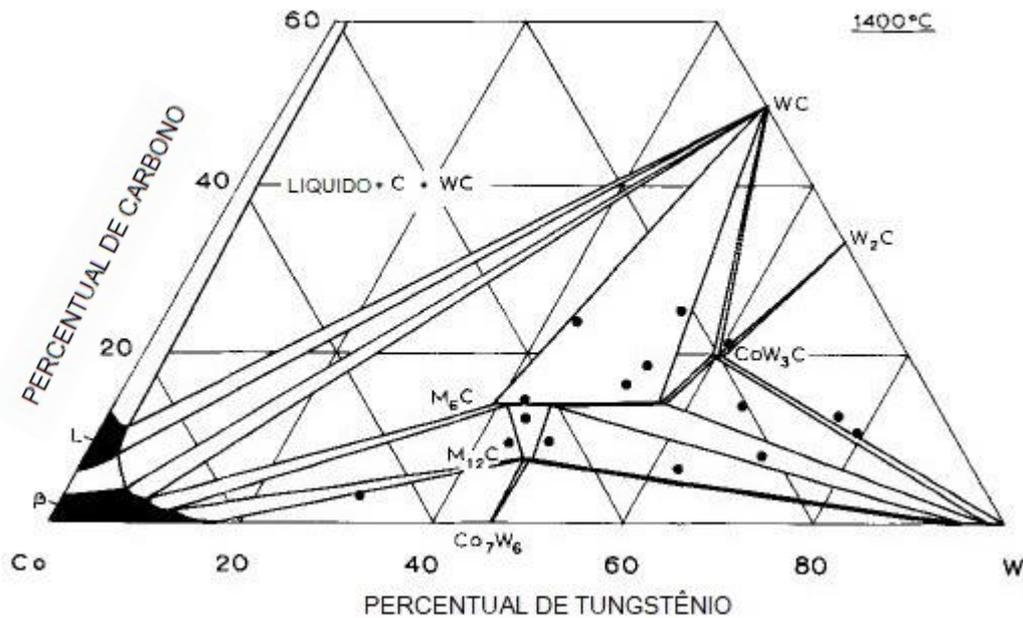


Figura 3.7 - Seção isotérmica do diagrama de fases W–C–Co à 1400°C (POLLOCK *et al*, 1970).

Eles também identificaram uma fase  $\eta$  no sistema W-C-Co e observaram que com a diminuição da quantidade de carbono, surgia duas fases  $\eta$  de composição  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  e  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ , no qual ambas são metaestáveis a temperatura de 1000°C. Por causa da metaestabilidade, à temperatura de 1000°C ocorre o aparecimento da fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e em favor do equilíbrio, as fases  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C} + \text{W}_2\text{C}$  desaparecem.

Também observaram que quando se tem um ambiente com a concentração de carbono muito baixa, ocorre o surgimento de carbonetos de fases  $\eta$  que tem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas. Porém, se a concentração de carbono é muito elevada ocorre a precipitação de grafite. Outra descoberta foi que a precipitação de grafite não ocorrerá durante a solidificação de uma liga estequiométrica feita a partir de cobalto puro e WC. No entanto, aumentando o teor de carbono para um excesso de 0,05% em peso causará precipitação de grafite durante o resfriamento do líquido. (POLLOCK *et al*, 1970; FERNANDES *et al*, 2011 MARTINS, 2010)

A solubilidade do carboneto de tungstênio em cobalto na temperatura de sinterização (1400°C) é alta, mas diminui durante o resfriamento com a reprecipitação em grãos de metal duro existentes. Durante seu resfriamento imediato, que ocorre aproximadamente a 1275°C, o cobalto consegue reter em solução 4% de carboneto de tungstênio, um valor bem mais alto que a temperatura ambiente, que é inferior a 1%. Devido a sua molhabilidade pelo cobalto, o carboneto de tungstênio fica envolvido no cobalto líquido e com isso ocorre a difusão do compósito no cobalto durante a sinterização. Tal fenômeno de difusão, é satisfeito principalmente quando a mistura de WC-Co tem entre 3% e 50% de cobalto na composição e se encontra acima de 1400°C, como poder ser observado no diagrama da Figura 3.7 (FERNANDES *et al*, 2011; MARTINS, 2010).

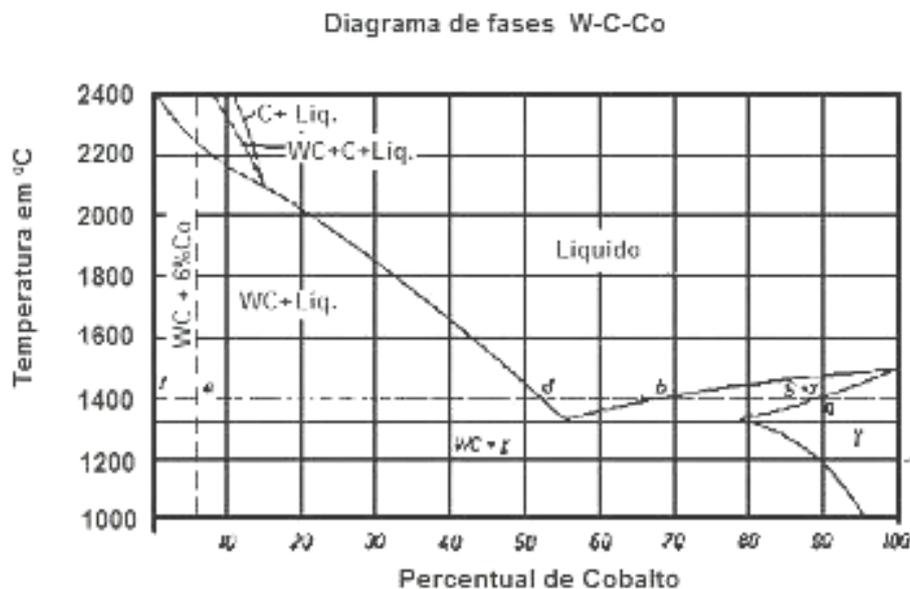


Figura 3.8 - Diagrama de fase WC-Co (SEVER *et al*, 2002).

Gruter construiu um diagrama pseudobinário de fases WC – Co com uma temperatura eutética de 1280°C. Este autor tentou explicar a presença da fase  $\eta$  após o resfriamento rápido, propondo que a fase  $\eta$  permanecesse em equilíbrio com WC e com o líquido, mesmo em composições estequiométricas, a temperaturas variando de aproximadamente 1280 a 1450°C. A Figura 3.8 apresenta o diagrama de fase Pseudo-binário do sistema WC-Co construído por Gruter (1959).

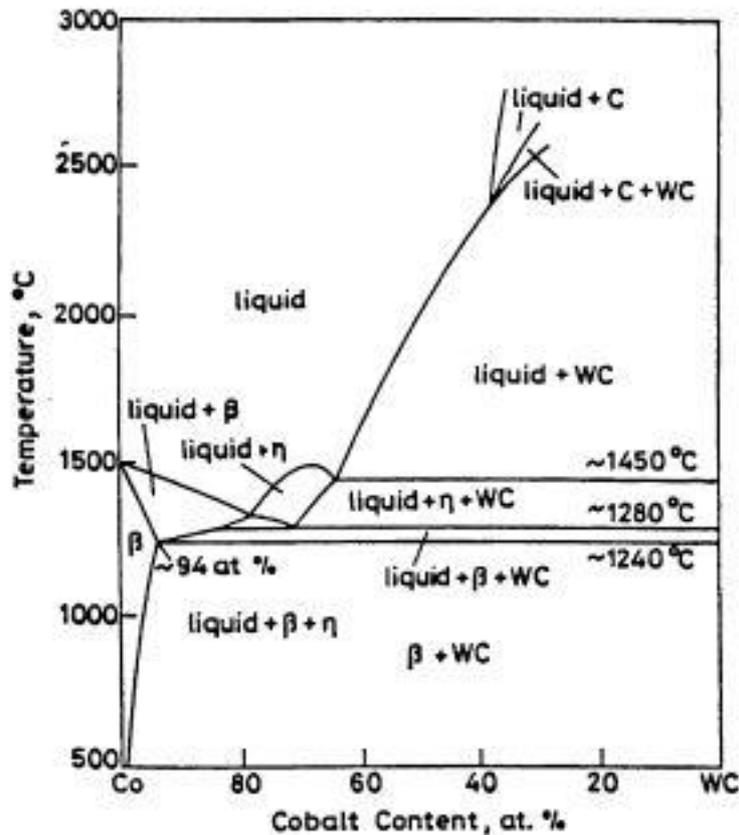


Figura 3.9 - Diagrama de fase pseudo-binário do sistema WC-Co.

### 3.3 Método de Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais para quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina. Tal método tem se firmado como uma ferramenta versátil e intensamente utilizada em análise quantitativa de fases em diversas áreas do conhecimento, tais como Física, Química e Engenharia e Ciência dos Materiais (BATISTA, 2018).

É um método de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso dos dados obtidos da difração de raios X de uma amostra em pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com igual incremento  $\Delta 2\theta$  (SANTOS, 2006). Como resultado, informações como: as fases presentes em um determinado material, suas características cristalográficas, o grau de deformação estrutural, o tamanho de cristalito e a quantificação da composição de fases desse material podem ser obtidas (DINNEBIER *et al.*, 2009).

A quantificação baseia-se no fato que cada fase tem seu próprio padrão de difração caracterizado por picos com posições e intensidades relativas específicas. O padrão de difração resultante é uma superposição dos padrões de difração de cada fase, sendo a intensidade integral (área) dos picos de cada fase proporcional à sua porcentagem na amostra, que pode ser expressa em termos volumétricos ou mássicos (McCUSKER *et al.*, 1999) BATISTA, 2018).

A partir da utilização de um difratograma de boa qualidade, as informações de cada fase, previamente identificadas, são inseridas e, então, iniciam-se os ciclos de refinamento. Os primeiros ciclos devem ser realizados com os coeficientes de linha de base (*background*) e fator de escala. Após a convergência destes indicadores, o deslocamento ou o zero de goniômetro podem ser refinados, dando início ao refinamento de perfis de pico e assimetria. A partir destes resultados, iniciam-se os ciclos de refinamento para a célula unitária de cada fase identificada (SANTOS, 2006; BATISTA, 2018)

O método Rietveld calcula as intensidades de pico diretamente a partir dos parâmetros da estrutura cristalina e, portanto, tem a vantagem de permitir a determinação da abundância de fases sem pré-calibração experimental ou calculada. Naturalmente, a mesma vantagem está presente quando as intensidades integradas são obtidas por cálculo, mas neste caso a deconvolução de picos sobrepostos em padrões de difração complexos permanece sendo uma séria limitação do método. (HILL *et al.*, 1987).

### **3.4 Influência da Morfologia e Tamanho de Partículas na Metalurgia do Pó**

O processo de conformação dos pós é uma importante parte do processo da metalurgia do pó, pois determina propriedades e características que terão forte influência nos processos seguintes e no produto final, definindo também a permeabilidade e, conseqüentemente, a utilização do produto. Conhecimento das propriedades do pó como: pureza e composição química, densidade, escoabilidade, área da superfície específica, compressibilidade e, principalmente, morfologia, distribuição de tamanho das partículas e porosidade contribuem significativamente no empacotamento das partículas e, logo, na obtenção do produto final (KARSOKAS FILHO *et al.*, S/D).

Segundo MgGeary (1961, p.513), o empacotamento de partículas pode ser definido como:

“ O problema da correta relação de proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim, sucessivamente. ”

A Figura 3.9 mostra o efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento e como elas influenciam na estrutura do material.

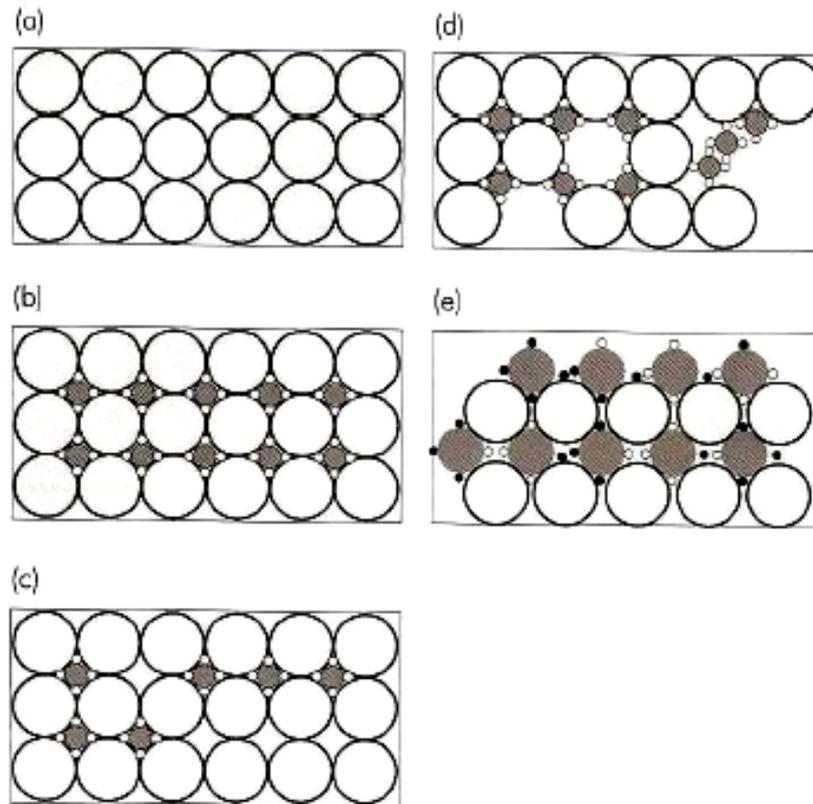


Figura 3.10 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórico; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas (CONCEIÇÃO, 2011)

Quando os vazios existentes entre as partículas nas misturas são preenchidos com partículas menores que os mesmos, obtêm-se um empacotamento com menor porosidade. Porém, se tais vazios forem preenchidos com partículas maiores, essas irão provocar o aparecimento de novos vazios por meio do deslocamento das partículas maiores da posição original, aumentando assim a porosidade e diminuindo a eficiência do empacotamento (CONCEIÇÃO, 2011). O aumento da temperatura durante o processo de sinterização também interfere na porosidade, diminuindo-a (LOBERTO, 2012).

O preenchimento de vazios, de acordo com o tamanho e forma da partícula, determina a densidade do empacotamento, podendo aumentá-la ou diminuí-la. Quanto menor é a densidade de empacotamento, menor é a resistência mecânica. Partículas muito diferentes da fórmula esférica ou formas geometricamente desconhecidas são difíceis de serem previstas, já partículas geometricamente conhecidas, por exemplo, formas esféricas possuem comportamento previsto por estudos feitos anteriormente, baseado em suas formas geométricas. Logo, é necessário fazer-se a caracterização das partículas, pois a forma das partículas é um indicador de reprodutibilidade de um processo (PAPINI, 2003).

A escoabilidade, que em associação com a densidade aparente, é outra característica que tem uma forte relação com o preenchimento adequado da cavidade da matriz pelo pó ou pela mistura. Já a compressibilidade influencia a densidade adquirida após a compactação, ou seja, a densidade de empacotamento, logo, modificando as propriedades finais das peças após a sinterização (NEVES, 2005).

### **3.5 Características, propriedades e aplicações dos sinterizados**

Os metais duros podem ser amplamente utilizados em mineração, usinagem, perfuração, peças de desgaste, resistência, etc. Metais duros do tipo WC-Co de grão grosseiro com 5-10% em peso de Co desempenham um papel importante na mineração e na construção devido à combinação perfeita de resistência ao desgaste, resistência térmica e resistência ao choque (SU *et al*, 2014).

Os cientistas de materiais em todo o mundo vêm trabalhando para buscar materiais com alta dureza e alta tenacidade. O WC-Co de grão ultrafino (carboneto de tungstênio ligado a cobalto) é um dos melhores materiais obtidos até os dias de hoje. Os carbonetos cimentados WC-Co nanocristalinos têm dureza elevada e alta resistência à fratura (XIAOLIANG *et al*, 2006).

Os carbonetos cimentados, mais conhecidos pela sua resistência ao desgaste superior, têm uma gama de usos industriais que são diversos em comparação com outros produtos de metalurgia do pó. Os usos comuns incluem ferramentas metalúrgicas, ferramentas de mineração e componentes resistentes ao desgaste. Todas estas aplicações têm um requisito de propriedade física em comum: a capacidade de resistir ao desgaste.

Novas aplicações estão constantemente sendo identificadas para os carbonetos, em grande parte por causa de suas excelentes combinações de resistência à abrasão, resistência ao impacto mecânico, resistência à compressão, alto módulo de elasticidade, resistência ao choque térmico e resistência à corrosão (ZHENGUI *et al*, 1998).

A resistência à corrosão e erosão de carbonetos é importante em aplicações na indústria petrolífera, na indústria mineral, como componentes expostos a severa interação mecânica entre materiais não metálicos e metálicos muito abrasivos. A natureza abrasiva da maioria dos minérios pode causar desgaste significativo para o equipamento. Os principais fatores de desgaste na maioria das aplicações dos carbonetos são abrasão, desgaste e erosão.

A rigidez, dureza e estabilidade dimensional do carboneto cementado, juntamente com sua resistência à abrasão, corrosão e temperaturas extremas, proporcionam um desempenho superior em aplicações de manuseio de fluidos (ZHENGUI *et al*, 1998). Uma aplicação especial para pós ultrafinos de carbonetos cimentados é em brocas para a perfuração de furos muito finos em placas de circuitos impressos para as indústrias de informática e eletrônica (FERNANDES *et al*, 2011).

## Capítulo 4: Parte Experimental

Todo o procedimento experimental foi realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET da Escola de Minas e do Departamento de Física - DEFIS, ambos da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP.

### 4.1 Materiais para a confecção dos corpos sinterizados

Para o processamento do Metal Duro foram utilizados pós de WC nanométrico produzidos pela Sumitomo – WC05NR, com tamanho médio de partículas de 125 nm e o pó de Co, produzido pela Umicore com tamanho médio de partículas de 3,6 µm. Abaixo segue as Tabelas IV.1 e IV.2 com a análise química dos pós, fornecidas pelos fabricantes.

Tabela IV.1 - Composição química do pó de WC nanométrico (% em peso).

ELEMENTO	C <sub>Total</sub>	C <sub>Livre</sub>	O	Al	Ca	Cr	Fe	Mo	Ni	Si	Sn	W
QUANTIDADE	6,18	0,14	0,10	2	2	10	35	12	4	<5	<2	Base
UNIDADE	%	%	%	ppm								

Tabela IV.2 - Composição química do pó de Co (% em peso)

ELEMENTO	O <sub>2</sub>	C	S	Ni	Fe	Cu	Zn	Mn	Na	Mg	Ca	Co
QUANTIDADE	0,55	1500	30	500	<10	<20	<20	<10	<10	<10	<10	Base
UNIDADE	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	

### 4.2 Homogeneização dos pós

A mistura dos pós de WC e Co, segundo a composição WC-10%Co (%peso), foram realizadas à seco por meio da moagem de alta energia com o moinho do tipo SPEX 8000 durante 40 minutos. A relação entre a quantidade de massa dos pós e esferas dentro do reservatório foi de 3:1, até preencher aproximadamente 25% do reservatório promovendo a homogeneização adequada.

O reservatório do moinho utilizado foi de metal duro não oferecendo risco de contaminação. Para diminuir o atrito entre a pulsão e as paredes da matriz e melhorar a aglomeração das partículas dos pós permitindo o manuseio dos corpos verde, foi utilizado pastilhas de cânfora (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), substância cerosa, branca, pouco solúvel em água, que se dissolve facilmente no álcool, éter e demais solventes orgânicos e volatiliza-se a temperatura ambiente.

### 4.3 BET

As medidas de área específica superficial foram realizadas pelo método de adsorção física de gás desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Esta técnica BET foi realizada por adsorção de nitrogênio após a desgaseificação das amostras usando um aparelho de análise superficial modelo Gemini 2360, Micromeritics. Assumindo partículas soltas e esféricas, o tamanho médio de partícula BET ( $d_{BET}$ ) são estimados pela equação (4.1):

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho A_{BET}} \quad (4.1)$$

sendo,

$D_{BET}$ , o tamanho médio de partícula em nm;

$A_{BET}$ , área de superfície BET em  $m^2/g$ ;

$\rho$ , densidade teórica em  $g/cm^3$ .

### 4.4 Difração de raios X – DRX

A análise por Difração de Raios X teve como objetivo a caracterização qualitativa das amostras em pó. Nesta análise, o objetivo foi a identificação das fases presentes, observando o comportamento das fases WC e Co.

O equipamento utilizado foi um difratômetro automático *Panalytical X'Pert Powder*, utilizando radiação convencional  $CuK\alpha$ , com filtro de níquel. Parte-se dos parâmetros utilizados para análise do material: voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA,  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $120^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  e tempo de 1 segundo por ponto.

A determinação das características dos difratogramas e a identificação das fases presentes nas amostras foram realizadas com o auxílio das fichas cristalográficas do banco de dados da Bases de Estruturas Cristalinas (BDEC)/*Crystmet* (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018).

As posições dos picos nos difratogramas são dependentes do comprimento de onda utilizado, enquanto que as distâncias interplanares dependem apenas das dimensões da célula unitária de cada fase cristalina. Fazendo uso da Lei de Bragg calculou-se, com os valores de  $2\theta$  medidos nos difratogramas, os respectivos espaçamentos interplanares e, em seguida, comparados com os arquivos CIF dos bancos de dados cristalográficos.

#### **4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

Na a análise microestrutural foram observados detalhes da morfologia das amostras de pós metálicos e da mistura WC-10%Co. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca *Shimadzu/Tescan*, modelo Vega 3 que foi operado com voltagem de 20 kV, para aumentos de até 10.000X. As imagens foram obtidas através de elétrons secundários (*SE-Secondary Electrons*) que auxiliaram na análise da estrutura, morfologia e o tamanho das partículas dos pós metálicos e da mistura WC-10%Co.

#### **4.6 Método de Rietveld**

O Método de Rietveld foi aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais. Para a análise quantitativa de fases pelo Método de Rietveld, foi utilizado o programa *General Structure Analysis System – GSAS*. Os parâmetros de refinamento selecionados durante a quantificação das fases incluem os fatores de escala, a função polinomial que define a radiação de fundo, o deslocamento da amostra, os parâmetros de rede de cada fase, parâmetros que definem a largura e o perfil dos picos calculados, e funções de orientação preferencial e assimetria. A função de perfil *Pseudo-Voigt – 4/GSAS* foi escolhida para o refinamento das fases para todas as amostras estudadas neste trabalho, devido à sua potencialidade de modelar picos com as funções Lorentziana e Gaussiana juntamente com funções de assimetria.

## Capítulo 5: Resultados e Discussão

### 5.1 Amostras em pós

#### 5.1.1 BET

A Tabela V.1 apresenta a densidade teórica, os resultados da área superficial encontrada na análise BET e tamanho médio de partícula calculados através da equação (4.1).

Tabela V.1 – Densidade teórica, Área superficial BET e tamanho de médio de partículas dos pós de WC, Co e da mistura WC-10%Co.

Amostra	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho De Médio De Partículas Calculadas	Tamanho De Médio De Partículas Calculadas de Acordo com Fabricantes
WC	15.7	2.911	131 nm	125 nm
Co	8.9	0.187	3,6 μm	3,6 μm
WC-10%Co	14.60	1.085	378 nm	-

Considerando os valores de densidade teórica encontrados em Batista (2018) e da área superficial BET apresentados na tabela para as respectivas amostras, os valores de tamanhos de partículas para o pó de WC e para o pó de Co encontrados, de acordo com equação (4.1), é 131 nm e 3,6 μm. Tais valores se assemelham ou se aproximam aos valores apresentados pelos fabricantes, provando assim que o método de obtenção de área superficial BET encontrados experimentalmente estão corretos.

Para a mistura WC-10%Co, o valor dos tamanhos das partículas é 378 nm. Tal valor deve-se ao fato que durante o processo de moagem, o pó de Cobalto pode ter tido seu tamanho de partícula reduzido e adicionalmente, o pó de WC nanométrico se distribuiu em torno das partículas de Co, aumentando assim seu tamanho final na mistura quando analisada. Processo esse que foi especialmente benéfico para obter a liga homogênea no processo de sinterização a seguir.

#### 5.1.2 MEV

As morfologias dos pós de WC e Co são mostradas na Figura 5.1 com aumentos de 10000 x e 5000 x, respectivamente.

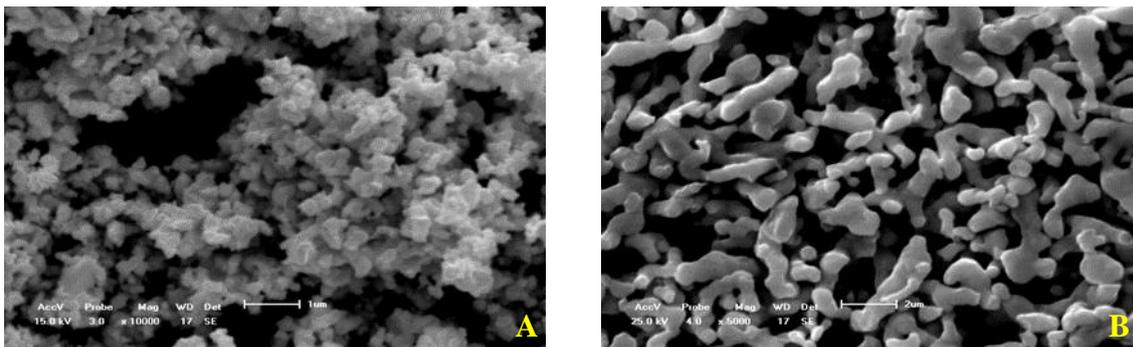


Figura 5.1 - Micrografias dos pós de (A) WC e (B) Co, com aumento de 10000 x e 5000 x, respectivamente.

Foram verificados diferentes morfologias e tamanhos de partículas, sendo que os pós de WC nanométricos apresentam partículas arredondadas menores e mais aglomeradas do que os pós de Co, com morfologia lingametal.

### 5.1.3 DRX

Com a análise qualitativa do padrão de difração de raios X deste material identificamos a fase WC hexagonal primitiva (hp) de acordo com arquivo CIF 9013303 da BDEC/Crystmet, como pode ser visto na Figura 5.2.

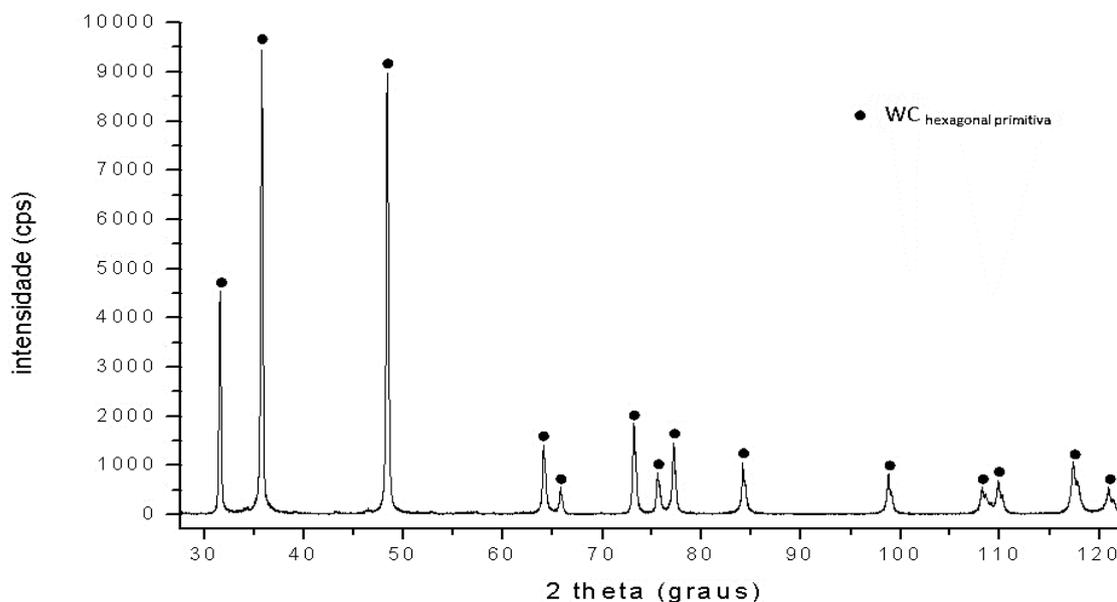


Figura 5.2: Difratoograma do pó de WC manométrico – referências do banco de dados cristalográfico, WC (9013303/hp), (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018)

O difratograma do pó nanométrico de WC mostrado na Figura 5.2, apresenta o *background* pouco ruidoso com a fase WC bem definida, picos pouco alargados indicando boa cristalinidade. Após revisão do banco de dados cristalográfico, observa-se que o comportamento estrutural deste pó é bem definido com pequenas variações toleráveis nas posições dos picos e distâncias interplanares, sendo que os picos deste difratograma estão em acordo e representam a formação da fase WC hexagonal primitiva (hp).

Quando em sua forma metálica, o tungstênio possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é a mais estável. No entanto, para a formação do pó de WC um carbono é inserido na estrutura de tungstênio, o que resulta em uma nova estrutura cristalina, hexagonal primitiva. Esta nova estrutura cristalina visa minimizar a energia interna do sistema.

O difratograma do pó de Co da Figura 5.3 apresenta o *background* ruidoso indicando considerável fração de amorfo e picos alargados com baixa intensidade, configuração esta oriunda do processo de fabricação do pó.

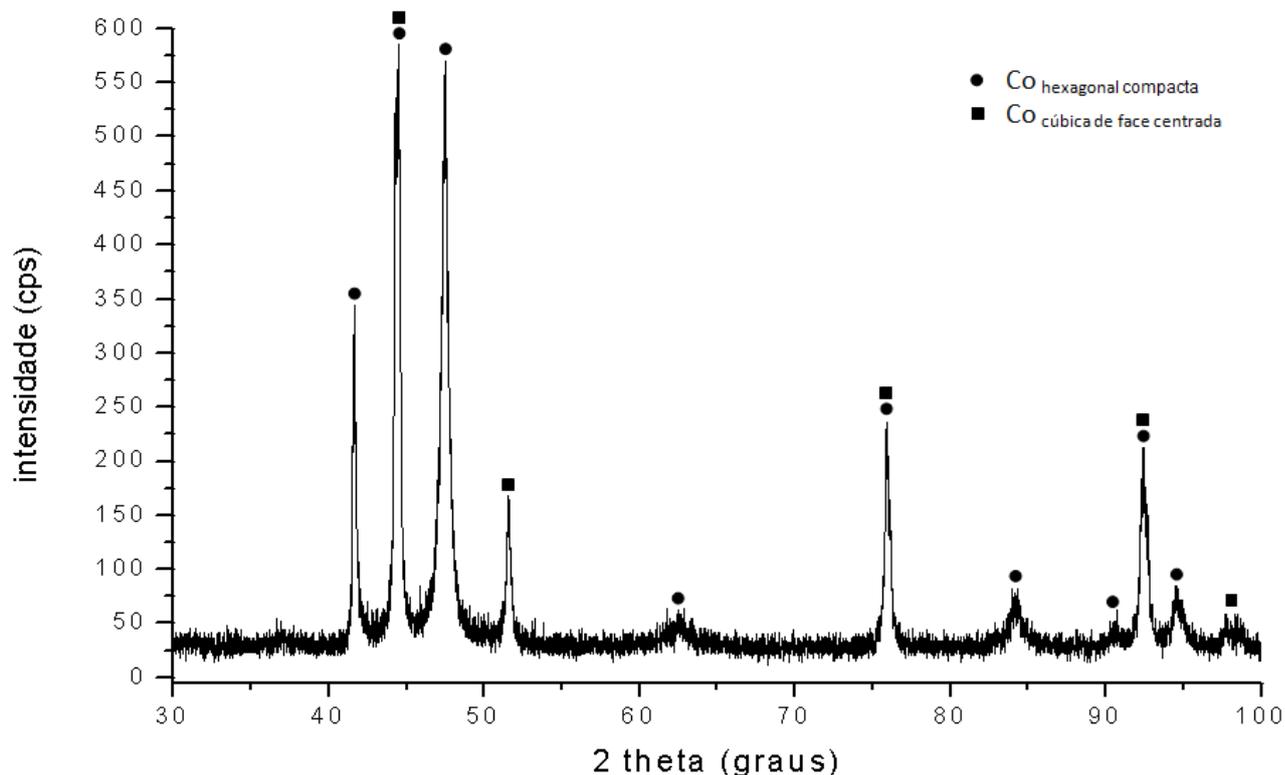


Figura 5.3: Difratograma do pó de Co – referências do banco de dados cristalográfico, Co (90108/cfc) e Co (9008492/hc) (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018).

Observa-se que o comportamento estrutural deste pó não é bem definido, possuindo duas fases, uma cubica de face centrada (cfc) e outra hc. O pico com a posição 51.56 ° manifesta-se

na estrutura do Co (cfc). Os demais picos com intensidades abaixo 84 (cps) representam o estágio de formação da fase Co (hc).

A Figura 5.4 mostra o difratograma dos pós de WC-10%Co. Este revela a fase WC (hp) bem definida, apresentando picos pouco alargados e com consideráveis intensidades.

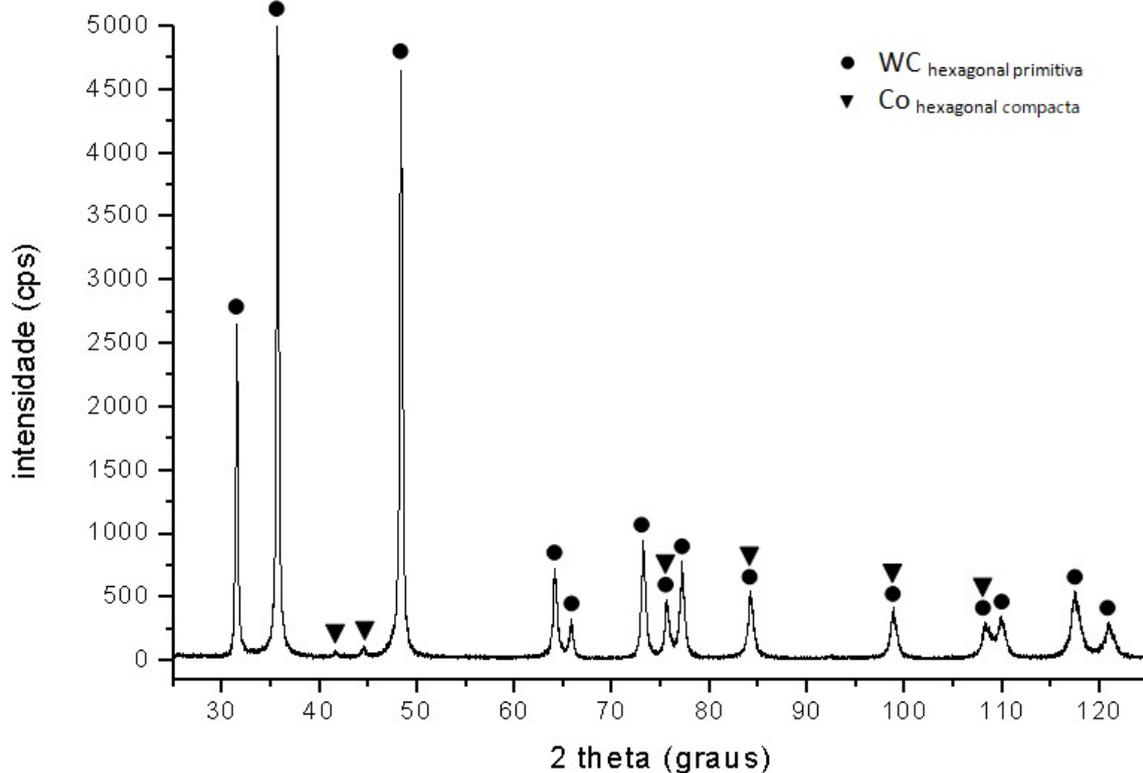


Figura 5.4: Difratograma da mistura WC-10%Co – referências do banco de dados cristalográfico, WC (9013303/hp), Co (9008492/hc) (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018)

Os picos típicos da fase Co (hc) também foram apresentados no difratograma da mistura WC-10%Co, contribuindo com leve alargamento dos picos de WC devido a sobreposição dos mesmos no intervalo de 46 ° a 85 °. Isto indica que Co foi incorporado com sucesso no pó de WC durante a mistura no moinho de bolas, sua contribuição para o difratograma é atenuada devido a sua representatividade neste pó composto, com a quantidade de 10% em peso.

A revisão do banco de dados cristalográfico indica a sobreposição de picos de WC e Co no intervalo de 74 ° a 109 °, gerando alargamento e pequenas diferenças nas posições dos mesmos quando comparados as fases individuais de WC e Co. O procedimento de mistura dos pós de WC e Co realizado com o moinho de esferas de alta energia foi utilizado com a intenção apenas de misturar os pós. Mas com a energia das colisões, possivelmente foi

promovido o rearranjo atômico da fase Co (cfc) e da fração de amorfo do pó de Co para a fase Co (hc).

### 5.1.4 Método de Rietveld

Foram utilizados os dados oriundos da difração de raios X obtidos das amostras dos pós de WC, Co, da mistura dos pós de WC-10%Co, objetivando a determinação da estrutura, densidade e volume de célula unitária e quantificação das fases cristalinas presentes com o Método de Rietveld.

A minimização por mínimos quadrados gera os parâmetros necessários para a avaliação do refinamento. Um bom ajuste depende do quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance do mínimo global e não local.

As amostras analisadas neste trabalho foram em forma de pó, estruturas distintas e que apresentam características que as diferem, como o processo de fabricação, tamanho de grão e população estatística, disposição de fases presentes e fração de amorfo, variáveis que interferem e diferem o refinamento para cada tipo de material.

Na sequência, são apresentadas as informações obtidas com o refinamento das fases com informações que descrevem toda a estrutura das fases estudadas. Os parâmetros de rede das fases foram fornecidos ao final do refinamento junto com os valores de volume e densidade da célula unitária e os valores da quantificação das fases presentes para todas as amostras. A Tabela V.2 contém informações obtidas com o método de Rietveld que descrevem toda a estrutura da fase de WC referente ao pó com tamanho de partícula nanométrica.

Tabela V.2 - Parâmetros de rede e índices de refinamento do pó de WC nanométrico.

<b>FASE WC – GRUPO ESPACIAL <math>P\bar{6}m2</math> (187) - hp</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
2.9051	2.9051	2.8387
x (W)	y (W)	z (W)
0.0000	0.0000	0.0000
x (C)	y (C)	z (C)
0.6667	0.3333	0.5000
Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fase (%)
20.748	16.523	100

$\alpha$ -WC ou somente WC é um carboneto de contém partes iguais de átomos de tungstênio e carbono (50/50) e possui rede cristalina hexagonal primitiva (única estrutura estável) com as constantes de célula unitária  $a = 2.906 \text{ \AA}$  e  $c = 2.837 \text{ \AA}$ . Comparando estes com os resultados do método de Rietveld apresentados na Tabela 4, valores dos parâmetros  $a = 2,905 \text{ \AA}$  e  $c = 2,839 \text{ \AA}$ , observa-se que estes se encontram muito próximos. Além disso, valores de posição atômica, densidade, volume de célula unitária e quantidade de fase na estrutura cristalina são apresentados. No caso do pó de WC, 100% da estrutura cristalina é composta por WC hexagonal primitiva como pode ser visto na Tabela V.2.

Na tabela V.3 são mostrados os parâmetros de rede e índices de refinamento do pó de Co. Em acordo com a base de dados *Crystmet*, foram identificadas duas fases para o Co em pó, cúbica de face centrada (cfc) e hexagonais compacta (hc). A rede cristalina hc possui valores de células unitária  $a = 2.5071 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.5071 \text{ \AA}$  e  $c = 4.0695 \text{ \AA}$  (CHARI, 2012) e cfc possui os valores de célula unitária  $a = b = c = 3.5447 \text{ \AA}$  (LI *et al.*, 1999; WEBSTER, 1971). Os resultados do Método de Rietveld apresentados na Tabela V.3, mostra os valores dos parâmetros da rede cristalina hc e cfc para o Co e sua proximidade com os valores encontrados na literatura, provando assim a qualidade do refinamento.

Tabela V.3 - Parâmetros de rede e índices de refinamento do pó de Co.

<b>FASE Co – GRUPO ESPACIAL P63/mmc (194) - hc</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
2.5082	2.5082	4.0742
x (Co)	y (Co)	z (Co)
0.3333	0.6667	0.2500
Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fase (%)
22.197	8.819	75.6
<b>FASE Co – GRUPO ESPACIAL Fm<math>\bar{3}</math>m (225) - cfc</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3.5445(3)	3.5445(3)	3.5445(3)
x (Co)	y (Co)	z (Co)
0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fase (%)
44.531(9)	8.790	24.4(6)

Além disso, na Tabela V.3 é possível também observar a quantidade de fase na estrutura cristalina. No caso do pó de Co, o refinamento dos dados do padrão de raios X para o Co revelou a presença de duas fases, uma do Co (hc) com 75.58 % e da fase de Co (cfc) com 24.41 %, da constituição cristalina da amostra.

Na tabela V.4 são mostrados os parâmetros de rede e índices de refinamento da mistura dos pós de WC e Co. Os parâmetros de rede das duas fases foram obtidos com o refinamento dos dados do padrão de difração de raios X, obtendo os valores de volume e densidade da célula unitária e os valores da quantificação das fases de WC (hp) e Co (hc).

Tabela V.4 - Parâmetros de rede e índices de refinamento da mistura dos pós de WC e Co.

<b>FASE WC – GRUPO ESPACIAL <math>P\bar{6}m2</math> (187) - hp</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
2.9056	2.9056	2.8393
x (W)	y (W)	z (W)
0.0000	0.0000	0.0000
x (C)	y (C)	z (C)
0.6667	0.3333	0.5000
Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fase (%)
20.71	20.36	90.51
<b>FASE Co – GRUPO ESPACIAL <math>P63/mmc</math> (194) - hc</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
2.5458	2.5458	4.1464
x (Co)	y (Co)	z (Co)
0.3333	0.6667	0.2500
Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fase (%)
23.27	10.01	9.49

A fase WC (hp) teve sua quantidade indicada pelo refinamento em 90.51% e a quantidade da fase Co (hc) em 9,49 %. A fase de Co (cfc) não foi aceita pelo refinamento gerando fortes divergências, impossibilitando o mesmo, indicando a ausência desta fase na composição deste material.

Os picos da fase Co manifestam-se em sua grande maioria em sobreposição aos picos de WC, causando leve alargamento dos mesmos e uma pequena parcela dos picos junto ao background devido às quantidades de cada fase presentes na amostra, 90.50 % de WC e 9.49 % de Co. A fase de Co (cfc) não foi aceita pelo refinamento, gerando fortes divergências impossibilitando o mesmo, indicando que esta fase não existe neste material.

Com o auxílio da Tabela V.4 observa-se os parâmetros de rede das duas fases obtidas com o refinamento, como os valores de volume e densidade da célula unitária. Com as informações obtidas no refinamento do padrão de difração de raios X do pó de WC e da mistura com o Co é observado aumento da densidade de célula unitária do WC presente na mistura, passando de

16,52 g/cm<sup>3</sup> para 20,36 g/cm<sup>3</sup>. As dimensões de parâmetros de rede *a*, *b* e *c* e volume de célula unitária mostraram baixa variação como pode ser visto na Tabela V.5.

Tabela V.5 - Parâmetros de rede, volume e densidade de célula unitária do pó de WC e após sua mistura com Co.

PÓ WC		MISTURA WC-10%Co	
a (Å)	2.9051	a (Å)	2.9051
b (Å)	2.9051	b (Å)	2.9051
c (Å)	2.8387	c (Å)	2.8387
Volume (Å <sup>3</sup> )	20.74	Volume (Å <sup>3</sup> )	20.71
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	16.52	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	20.36

Analisando os dados da Tabela V.5 pode-se obter o valor da massa atômica total da célula unitária do pó de WC (hp). Considerando as quantidades de átomos de W e C mais um átomo de Co por célula unitária e usando o método de Rietveld, obtemos a densidade da célula unitária do pó de WC na mistura no valor de 20.36 g/cm<sup>3</sup>.

Uma variação na densidade estrutural sem uma variação significativa no parâmetro de rede foi observada. Tal variação resulta de uma mudança no número de átomo da estrutura durante o processo de moagem de alta energia. Isso pode ser provado quando o valor da densidade estrutural calculada converge para o valor medido, quando se considera a existência de um átomo de Co por célula unitária do WC. Além disso, a moagem de alta energia provoca deformações na rede cristalina e contornos de grãos criados durante o processo, promovendo uma alta taxa de difusão e permitindo também que a reação cinética ocorra entre WC e Co (KIM *et al.*, 2014; ENAYATI *et al.*, 2009; BATISTA *et al.*, 2018).

O cobalto possui um raio atômico que torna fisicamente possível incorporá-lo nos interstícios da rede de WC, aumentando a densidade e mantendo as posições dos átomos W e C. Pequenas flutuações com uma boa aproximação do valor do fator de empacotamento atômico para este modelo (hp) podem ser observadas nos parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*) e nos valores de volume. Com isso, é hipotetizado que, durante a moagem de alta energia, alguns átomos de Co foram introduzidos mecanicamente nos interstícios das células unitárias do WC.

Outra observação importante que pode ser feita através da análise de Tabela V.5 é que a fração Co existente era inicialmente cfc e depois de moagem de alta energia era quase inteiramente transformada em uma estrutura hc. Supõe-se que, durante a moagem de alta energia, a fase Co (cfc) sofreu uma intensa deformação plástica, que, dada a baixa energia de

falha de empilhamento de Co, foi acomodada na forma de uma possível transformação martensítica, ou seja, uma transformação de estrutura cfc em hc, induzida por plasticidade.

## Capítulo 5: Conclusões

O método BET se mostrou eficiente na obtenção do tamanho médio de partículas dos pós analisados, uma vez que os valores obtidos, 131 nm para o WC e 3,6  $\mu\text{m}$  para o pó de Co se aproximam dos valores teóricos.

As micrografias dos pós de WC e Co revelaram diferentes morfologias e tamanhos de partículas, sendo que os pós de WC nanométrico apresentaram partículas menores e mais aglomeradas que os pós de Co.

As Tabelas de composição química dos pós apresentam baixa presença de elementos contaminantes incapazes de formar estruturas, fases nas quais fossem possíveis de se identificar com a difração de raios X.

O uso da análise qualitativa por difração de raios X das fases para as amostras em pó do WC, Co e da mistura dos pós de WC-10%Co mostram os efeitos do processo de fabricação para o pó de Co, sendo identificadas as fases de cúbica primitiva e hexagonal primitiva, em meio a fração de amorfo.

O uso do Método de Rietveld revelou as quantidades das fases cristalinas presentes em cada amostra. O refinamento dos dados oriundos da difração de raios X para o pó de WC indicou pelos índices de qualidade do refinamento, reflexos do processo de fabricação como a carburetação e a moagem de alta energia utilizada para reduzir o tamanho de grão, introduzindo forte tensão mecânica nesta estrutura.

O refinamento do pó de Co revelou 75.58 % da presença da fase hc e 24.41 % da fase cfc. No difratograma nota-se a presença da fração amorfa, tornando o background relativamente ruidoso.

A análise quantitativa de fases para a mistura WC-10%Co revelou 90.50% de presença da fase WC (hp) e 9.49 % da fase de Co (hc). Valores aproximados da relação teórica de 90 % de WC e 10 % de Co em peso.

O Método de Rietveld se mostrou uma ferramenta capaz de obter dados precisos, ampliando a eficiência da identificação das fases, quantificação e modelagem das mesmas. Com estas informações obtemos toda a “identidade” estrutural dos pós de partida com maior quantidade de informações, as quais permitirão o monitoramento da evolução destas

estruturas com o processo de sinterização, o que poderá ser relacionado com as propriedades mecânicas e suas variações com o surgimento de novas fases como  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  e o seu comportamento na composição estrutural do metal duro.

Os efeitos da moagem de alta energia na mistura de pós de WC e Co foram observados comparando-se o refinamento dos dados de DRX do pó de WC, pó de Co e a mistura de pós de WC e Co. Foi demonstrado que a moagem de alta energia forçou os átomos de Co a ocuparem os interstícios das células unitárias de hp do pó de WC. Este efeito pode ser observado no valor de densidade de célula unitária do pó WC após moagem com pó de Co.

## **Capítulo 6: Relevância dos resultados**

Os resultados acerca da caracterização a nível atômico destas matérias-primas, no que se refere à densidade, distribuição atômica, volume, dimensões da célula unitária e morfologia, contribui para o controle dos processos de fabricação. Tais informações podem auxiliar na produção de produtos à base do metal duro WC-10%Co com melhores propriedades de desempenho, evitando assim desperdício do mesmo. Além disso, conhecendo as propriedades dos pós metálicos envolvidos na produção do compósito, é possível controlar e prever as propriedades requeridas e evitar assim defeitos nos produtos finais.

Em resumo, a caracterização é a base para identificação de fases, estrutura, distribuição de estabilizadores, porosidades e avaliação de desempenho de materiais e é de grande importância para a indústria da metalurgia do pó a obtenção de dados precisos acerca do WC-10%Co, diante da sua grande relevância como material de estudo e sua grande utilização como material de engenharia frente ao seu desempenho e evolução dentro de toda a gama de produtos e aplicação industrial.

## **Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros**

Projeto 1: Sinterizar peças com os pós analisados com diferentes forças de compressão e assim promover análises a respeito da efetividade compressão;

Projeto 2: Verificar a influência da moagem de alta energia no processo de fabricação via sinterização convencional.

Tais análises incluem:

- MEV/EDS;
- Dureza;
- Densidade;
- DRX;
- Compressibilidade.

## Referências Bibliográficas

ANDO, Y., OHISHI, Y., SUZUKI, K., SUZUKI, A., OKU, T. "Rietveld refinement of the crystal structure of perovskite solar cells using CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and other compounds", In: AIP Conference Proceedings, Vol. 1929, No. 1, pp. 020003, January 2018.

ARBUZOV, M. B. e KAYENKO, B.V. *UFZh*. v. 16, p. 1421, 1971.

ARENAS, F. J. *et al.* Densification, mechanical properties and wear behavior of WC–VC–Co–Al hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 19, n. 4, p. 381-387, 2001.

BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>. Acessado em abril de 2018.

BATISTA, A.C. **Caracterização Química e Estrutural de Quartzos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso/UFMT, Cuiabá – Brasil, 2009.

BATISTA, A.C. **Efeito de moagem de alta energia e da temperatura de sinterização sobre a formação de fases  $\eta$  (Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C e Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C) em um compósito do tipo WC-10%Co**. Tese de Doutorado, Rede Temática Em Engenharia De Materiais – Redemat/ Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP/ Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG, Ouro Preto – Brasil, 2018.

BATISTA, A. C., OLIVEIRA, H. C. P., FILGUEIRA, M., PINTO, M. A., FARIA, G. L., e PERPÉTUO, G. J. Effect of high-energy milling and sintering temperature on the structure of a hardmetal. **Indian Journal of Applied Research**, v. 8, n. 8, 2018.

BROOKES, K. J. Hardmetals and other hard materials. **International Carbide Data**, 1994.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC. 578p, 2002.

CHARI, A., Computational Thermodynamics of CoNiGa High Temperature Shape Memory Alloys, Tese de Doutorado, Texas A & M University, Texas, 2012.

CHIMELLI, C. **Processamento, caracterização e propriedades do carbeta de silício obtido por sinterização em fase líquida**. 2010. Projeto de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CLUFF, D. R., CORBIN, S. F., GHARGHOURI, M. A., "Rietveld refinement on in-situ neutron diffraction during sintering of NiTi from elemental powders", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 732, pp. 845-855, January 2018.

CONCEIÇÃO, E. S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

COSTA, F. A. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. 2004. Tese de Doutorado. Secretaria de Desenvolvimento. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. New York: The Addison Wesley Publishing Company, Inc., London, 1977.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. *Powder Diffraction: theory and practice*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.

DO, D. D.; DO, H. D.; NICHOLSON, D. A computer appraisal of BET theory, BET surface area and the calculation of surface excess for gas adsorption on a graphite surface. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 3331-3340, 2010.

DONNET, J-B. **Carbon black: science and technology**. CRC Press, 1993.

El-Eskandarany, M. S., Mahday, A. A., Ahmed, H. A., & Amer, A. H. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 312, n. 1-2, p. 315-325, 2000.

ENAYATI, M.H.; ARYANPOUR, G.R.; EBNONNASIR, A. Production of nanostructured WC-Co powder by ball milling. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 2009; 27; 159-163.

ESSEL. Processos de Fabricação. Disponível em <http://essel.com.br/cursos/material/01/ProcessosFabricacao/65proc.pdf>>. Acessado em: 05 de outubro de 2018.

FANG, Z.; MAHESHWARI, P.; WANG, X.; SOHN, H. Y.; GRIFFO, A.; RILEY, R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC–Co powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 23, n. 4, p. 249-257, 2005

FANG, Z. Z.; WANG, X.; RYU, T.; HWANG, K. S.; SOHN, H. Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide—a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 288-299, 2009.

FERNANDES, C. M.; SENOS, A. M. R. Cemented carbide phase diagrams: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 4, p. 405-418, 2011.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A Metalurgia do Pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Metallum Eventos Técnicos, 1ed. São Paulo – Brasil, 2009. p.15-320.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **Sobre a Metalurgia do Pó**. Disponível em <<http://www.metalurgiadopo.com.br/Paginas/detalhes.asp?iType=1&iPic=4>>. Acessado em: 13 de Outubro de 2018.

GRUTER, M. Thesis: Untersuchungen in den Systemen Co–CO, Co–WC. Germany, Münster 1959.

GURLAND, J. A study of the effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys. **Transactions AIME**, v. 200, p. 285-290, 1954.

HABIBZADEH, S., KAZEMI-BEYDOKHTI, A., KHODADADI, A. A., MORTAZAVI, Y., OMANOVIC, S., & SHARIAT-NIASSAR, M., "Stability and thermal conductivity of nanofluids of tin dioxide synthesized via microwave-induced combustion route", *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 2, pp. 471-478, January 2010.

HAVERTY, D., TOFAIL, S. A., STANTON, K. T., & MCMONAGLE, J. B. "Structure and stability of hydroxyapatite: density functional calculation and Rietveld analysis", *Physical Review B*, v. 71, n. 9, pp. 094103, March 2005.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467-474, 1987.

HOUPIING, Z.L.W. Status of Cemented Carbide Industry both at Home and Abroad [J]. **Cemented Carbide**, v. 2, p. 016, 2009.

HOTZA, D. **Produção de pó de cobalto via redução de  $Co_3O_4$  por hidrogênio em leito fluidizado**. 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Florianópolis. 1991.

JAVANBAKHT, M.; SALAHINEJAD, E.; HADIANFARD, M. J. "The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels." *Powder technology*, v. 289, pp. 37-43, February 2016.

KIM, J.; KANG, S. WC platelet formation via high-energy ball mill. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 2014; 47; 108-112.

KARSOKAS FILHO, N.; BRITO, S. L. M.; GUIMARÃES, L. K. e ROSSETO, C. M. **Influência de paramentos como: distribuição e tamanho de partículas e pressão de compactação na porosidade de compactos a verde de aço inoxidável para fabricação de filtros**. S/D.

KURLOV, A. S., GUSEV, A. I., Tungsten carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals, Springer Ser. Mater. Sci, v. 184, p. 34-6, 2013.

KUMAR, A., SINGH, K., & PANDEY, O. P. "Sintering behavior of nanostructured WC-Co composite." *Ceramics International* v. 37, n. 4, p. 1415-1422, May 2011.

LASHEEN, M. R., EL-SHERIF, I. Y., TAWFIK, M. E., EL-WAKEEL, S. T., & EL-SHAHAT, M. F., "Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution", *Materials Research Bulletin*, v. 80, pp. 344-350, August 2016.

LI, Y. D., LI, L. Q., LIAO, H. W., & WANG, H. R., "Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction", *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 10, p. 2675-2677, 1999.

LOBERTO, A. **Efeito da adição de boro e da atmosfera de sinterização na densificação e nas propriedades mecânicas da liga Fe-0,3%C produzida por metalurgia do pó.** 2012. 140f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Faculdade de Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2012.

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

McCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v.32, p.36-50, 1999.

MGGEARY, R. K.; Mechanical packing of spherical particles. *Journal of the American Ceramic Society*, v.44, n.10, p.513-522, 1961.

MOISSAN, H. Preparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. *Compt Rend*, v. 116, p. 1225-27, 1893

MORDOR INTELLIGENCE. Pie Chart- Powder Metallurgy Market. Disponível em <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/powder-metallurgy-market>>.

Acessado em 06 de outubro de 2018.

NDLOVU, S. **The wear properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale.** Tese de Doutorado, Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Grades, Erlangen – Germany. 2009.

NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pó de ligas de ferro para aplicações automotivas.** 2005. 111f. Tese (Doutorado em Ciências de Tecnologia Nuclear – Materias) - Faculdade de Ciências de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PALMEIRA, A. A. **Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub> tetragonal estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2012.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of power sources**, v. 157, n. 1, p. 11-27, 2006.

PASTOR, H. 1996: Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. **Revue de Métallurgie**, v. 94, n. 12, p. 1537-1552, 1997.

PAPINI, J. P. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) – Faculdade de Ciências de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PELLAN, M. **Development of grain boundaries and phase boundaries in WCCo cemented carbides**. Tese de Doutorado, Université Grenoble Alpes, Grenoble – France. 2015.

PREISS, H.; MEYER, B.; OLSCHESKI, C. Preparation of molybdenum and tungsten carbides from solution derived precursors. *Journal of materials science*, v. 33, n. 3, p. 713-722, 1998.

POLLOCK, C. B.; STADELMAIER, H. H. The eta carbides in the Fe–W–C and Co–W–C systems. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 4, p. 767-770, 1970.

RIBAS, H. I. Resistencia ao desgaste abrasivo em metais duros sem cobalto. 1991.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

RIETVELD, H. M., "The rietveld method." *Physica Scripta*, v. 89, n. 9, p. 098002, August 2014.

SANDEROW, H. J. **Powder metallurgy methods and design**. **ASM handbook**, ASM International, 1998. v. 7, p. 23-24.

SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld. **Instituto de Química. Unesp**, 2006.

SCHWARZKOPF, P., KIEFFER, R. **Cemented carbides**. Macmillan, 1960.

SEVER, S. LIVIU, R. WC-Co Functional Gradient Materials. **8th International Conference Constantin Brăncuși**. University-Engineering Faculty. University's Day. Târgu Jiu. Romênia. May 24-26, 2002.

SIVAPRAHASAM, D.; CHANDRASEKAR, S. B.; SUNDARESAN, R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 25, n. 2, p. 144-152, 2007.

SMITH, K. D., *Metals Handbook - Diffraction Methods*, V. 10, p. 326-355, 1981.

SOLEIMANPOUR, A. M.; ABACHI, P.; SIMCHI, A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb) C and fracture toughness evaluation using different models. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 31, p. 141-146, 2012.

SU, W.; SUN, Y.; WANG, H.; ZHANG, X. E RUAN, J. Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 45, p. 80-85, 2014.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

UPADHYAYA, G. S. **Cemented tungsten carbides: production, properties and testing**. William Andrew, 1998.

UHRENIUS, B. Phase equilibria and the sintering of cemented Carbides. In: PROC. OF POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS. PM 94 Vol.2 Les Vlis: Les Editions de Physique, 1994. p.1443-1450.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Tungsten**. Disponível em <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/mcs-2018-tungs.pdf>>. Acessado em: 26 de janeiro de 2019.

WEBSTER, P. J. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 32, n. 6, p. 1221-1231, 1971.

XIAO, T., HANIF, A., YORK, A. P., SLOAN, J., & GREEN, M. L. "Study on preparation of high surface area tungsten carbides and phase transition during the carburisation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 14, pp. 3522-3529, June 2002.

XIAOLIANG, S.; HUA, Y.; GANGQIN, S.; XINGLONG, D.; ZHEN, X. e WEIFENG, Z. Research on ultrafine WC-10Co cemented carbide with high properties. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 21, n. 4, p. 154-157, 2006.

YAO Z, STIGLICH J.J., SUDARSHAN T.S. Nano-grained tungsten carbide–cobalt (WC/Co). **Mater Modif.** v.1, n. 27,1991.

ZHANG, F. L.; WANG C. Y.; ZHU M. Nanostructured WC/Co composite Powder Prepared By high energy Ball Milling. **Scripta Materialia**, v.49, p.1123-1128, 2004.

ZHENGUI, Y.; STIGLICH, J. J.; SUDARSHAN, T. S. Nano-grained Tungsten Carbide Cobalt (WC/Co). **Materials Modification, Inc**, v. 2929, 1998.