



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO COBALTO PELA
LIGA INVAR NO METAL DURO COM BASE EM
CARBETO DE TUNGSTÊNIO

ERIJANIO NONATO DA SILVA

NATAL- RN, 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO COBALTO PELA
LIGA INVAR NO METAL DURO COM BASE EM
CARBETO DE TUNGSTÊNIO

ERIJANIO NONATO DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**, orientado pelo Prof. Dr. Marcello Filgueira.

NATAL - RN

2020

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Erijanio Nonato da.

Estudo da substituição do cobalto pela liga Invar no metal duro com base em carbetos de tungstênio / Erijanio Nonato da Silva. - 2020.

118 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal, RN, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Filgueira.

Coorientador: Prof. Dr. Salete Martins Alves.

1. Metal duro - Dissertação. 2. WC-Co - Dissertação. 3. Spark Plasma Sintering - Dissertação. 4. Liga Invar - Dissertação. 5. Ligantes alternativos - Dissertação. I. Filgueira, Marcello. II. Alves, Salete Martins. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 669.018.25

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO COBALTO PELA LIGA
INVAR NO METAL DURO COM BASE EM CARBETO DE
TUNGSTÊNIO

ERIJANIO NONATO DA SILVA

Dissertação **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Banca Examinadora da Dissertação

Prof. Dr. Marcello Filgueira

Universidade Estadual do Norte Fluminense - Orientador

Prof. Dra. Salete Martins Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Coorientadora

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Avaliador Interno

Prof. Dra. Alessandra Agna Araújo dos Santos

Universidade Estadual do Norte Fluminense - Avaliador Externo

NATAL, 27 de janeiro de 2020.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha vó Raimunda Honorato da Silva (*in memoriam*) por todo seu amor a família.

Agradecimentos

À Deus por ter me dado forças e pelos livramentos em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe Janeide Nonata da Silva por ter me apoiado em todas as etapas da minha carreira.

Ao meu professor, orientador, amigo Marcello Filgueira pelos ensinamentos, recomendações e sugestões que ajudaram a desenvolver este trabalho.

Ao meu amigo e colega de trabalho João Dehon da Rocha Júnior o qual me incentivou a dar continuidade a minha carreira acadêmica me ajudando assim a ingressar no mestrado. Muito obrigado.

A todos que fazem parte do Grupo de Estudos em Materiais Avançados – GEMA pelo auxílio, apoio e ensinamentos compartilhados. Em especial aos colegas Joice Medeiros Borges Rosa, Rafael Delorence Lugon, Gabriel Matos Malafaia Aquino, Getúlio da Silva Abreu, Layzza Tardin da Silva Soffner e Alessandra Agna Araújo dos Santos.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF e a toda equipe que faz parte do Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV.

Ao técnico, Renan Guimarães, por sempre ser prestativo e ter paciência para resolver os dilemas do Laboratório das Prensas.

À Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA a qual fez parte da minha formação como engenheiro mecânico. Em especial a todos os professores que fazem parte do curso Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Campus Angicos, Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Campus Mossoró e Bacharelado em Engenharia Mecânica - Campus Mossoró.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN pela estrutura disponibilizada e a toda equipe que compõe o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM. Em especial aos professores Anderson Clayton Alves de Melo e Salete Martins Alves pela orientação e compartilhamento de conhecimento.

Ao Grupo de Estudos de Tribologia e Integridade Estrutural – GET. Em especial aos colegas Alexandre Augusto de Souza Medeiros, Francisco Alves Maia de Almeida

Júnior, Lenine Marques de Castro Silva e Maxwell Cavalcante Jácome pelas conversas descontraídas e conhecimentos compartilhados no laboratório.

Ao professor João Wanderley Rodrigues Pereira pelos ensinamentos e conselhos.

Ao meu amigo e colega de trabalho Gutemberg Ferreira Diniz pelos debates e discussões que me ajudaram a repensar conceitos e princípios de mundo, os quais me fizeram perceber novas formas de ver a vida acadêmica e cotidiana.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais – LMCME pelas análises realizadas e estrutura disponibilizadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta, muito obrigado!

Se eu tivesse oito horas para cortar uma árvore, passaria seis afiando meu machado.

Abraham Lincoln

Silva, E N. **Estudo da Substituição do cobalto pela liga invar no metal duro com base em carbeto de tungstênio.** 2020. 118 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2020.

Resumo

O cobalto é o ligante mais amplamente utilizado em metais duros à base de carbeto de tungstênio (WC) devido suas propriedades, principalmente a molhabilidade. Todavia, esse metal pode causar problemas de toxicidade, e, além disso possui alto custo de produção. Além do cobalto, o ferro e o níquel já são amplamente empregados em metais duros como ligantes. Diante disso, essa pesquisa visa analisar a liga Invar (Fe-36%Ni) como um ligante alternativo no WC via técnica de sinterização por corrente pulsada (“*Spark Plasma Sintering – SPS*”). As amostras foram sinterizadas com patamares isotérmicos de 1100, 1200 e 1300 °C. Amostras WC-Co foram sinterizadas com patamar de 1200 °C para comparação. Os resultados mostram que a microestrutura apresenta uma boa distribuição de WC e diminuição da porosidade com o aumento de temperatura de patamar isotérmico. Além disso, a fase η não foi encontrada nas amostras WC-Invar e WC-Co. A análise pontual de EDS revelou regiões de dissolução de elementos tanto no WC-Invar quanto para o WC-Co. Os ensaios de dilatométrica mostraram que o WC-Invar apresentou coeficiente de expansão térmica de $6,01 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que o WC-Co apresentou $6,23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A mais alta densificação alcançada no WC-Invar é de 98,9 %. O aumento do patamar isotérmico proporcionou o aumento da densificação, dureza, resistência à compressão diametral e módulo de elasticidade. O WC-Invar sinterizado a 1100 °C apresentou dureza de 1777 HV, superando metais duros WC-Co encontrados na literatura, e tenacidade à fratura de 15,6 MPa m^{1/2}. O WC-Invar sinterizado a 1300 °C apresentou a mais alta resistência a compressão diametral, 376 MPa, maior módulo de elasticidade, 990 GPa, e maior dureza, 1992 HV. Diante desses resultados, a liga Invar, produzida nessa pesquisa, proporcionou no metal duro WC-Invar em comparação com WC-Co desta pesquisa boas características microestruturais, baixa dilatação térmica, alta dureza combinada com tenacidade à fratura e mais alta resistência compressiva.

Palavras-chave: metal duro, WC-Co, *Spark Plasma Sintering*, liga Invar, ligantes alternativos.

Silva, E N. **Study of Substitution of Cobalt by the Invar Alloy in Tungsten Carbide based Hard metal.** 2020. 118 p. Master's Dissertation in Mechanical Engineering – Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2020.

Abstract

Cobalt is the most widely used binder in tungsten carbide (WC) -based hard metals due to its properties, mainly wettability. However, this metal can cause toxicity problems, and, in addition, it has a high production cost. In addition to cobalt, iron and nickel are already widely used in hard metals as binders. Therefore, this research aims to analyze the Invar alloy (Fe-36% Ni) as an alternative binder in the WC via the pulsed current sintering technique (“Spark Plasma Sintering - SPS”). The samples were sintered with isothermal levels of 1100, 1200 and 1300 °C. WC-Co samples were sintered at 1200 °C for comparison. The results show that the microstructure presents a good distribution of WC and a decrease in porosity with the increase of temperature. In addition, the η phase was not found in the WC-Invar and WC-Co samples. EDS analysis point revealed regions of element dissolution in both WC-Invar and WC-Co. The dilatometry tests showed that the WC-Invar showed a coefficient of thermal expansion of $6.01 \times 10^{-6} \text{ }^\circ \text{C}^{-1}$, while the WC-Co showed $6.23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ \text{C}^{-1}$. The highest densification achieved at WC-Invar is 98.9%. The increase in the isothermal level provided an increase in densification, hardness, resistance to diametrical compression and modulus of elasticity. The Invar WC sintered at 1100 ° C showed a hardness of 1777 HV, surpassing WC-Co hard metals found in the literature, and fracture toughness of 15.6 MPa m^{1/2}. The WC-Invar sintered at 1300 ° C showed the highest resistance to diametrical compression, 376 MPa, greater modulus of elasticity, 990 GPa, and greater hardness, 1992 HV. In view of these results, the Invar alloy, produced in this research, provided the carbide WC-Invar in comparison with WC-Co of this research with good microstructural characteristics, low thermal expansion, high hardness combined with fracture toughness and higher compressive strength.

Keywords: hard metal, WC-Co, Spark Plasma Sintering, Invar alloy, alternative binders.

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Microestrutura de metais duros (WC-ligante) sinterizados por diferentes processos	6
Figura 2 – Estrutura cristalina hexagonal compacta do WC. Em (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão. Em (b) Estrutura, algumas direções e planos basais.	9
Figura 3 – Diagrama binário W-C.....	11
Figura 4 – Tendência geral da dureza e tenacidade a fratura com a quantidade de Cobalto e tamanho de grão de WC.	13
Figura 5 – Relação entre a dureza e tenacidade a fratura em metais duros.	14
Figura 6 – Seção do Sistema Ternário W-Co-C cortada ao longo do plano WC-Co.....	18
Figura 7 – Seção vertical do diagrama de fases W-Co-C calculada em 10 %p Co.....	19
Figura 8 – Influência do Níquel no coeficiente de expansão térmica em ligas Fe-Ni.....	20
Figura 9 – Diagrama de fases Fe-Ni.....	21
Figura 10 – Seção isotérmica WC-Fe-Ni para uma temperatura de 1200 °C.....	23
Figura 11 – Seções de projeção de temperatura do sistema W-C-Fe-Ni.....	24
Figura 12 – Principais tipos de tensões na moagem. (a) Compressão entre esfera e parede. (b) Atrito. (c) Impacto com a esfera. (d) Colisão na parede. (e) Colisão entre partículas.	29
Figura 13 – Moagem de bolas atuando um vaso convencional.....	29
Figura 14 – Estágios da sinterização. (a) Primeiro estágio. (b) Segundo estágio ou estágio intermediário. (c) Terceiro estágio ou estágio final.....	32
Figura 15 – Curva de densificação durante os três estágios de sinterização.	32
Figura 16 – Mecanismos de transporte de matéria na formação do ‘neck’	34
Figura 17 – Esquema da evolução microestrutural durante a sinterização por fase líquida.....	35
Figura 18 – Os mecanismos de acomodação, formação de grãos e crescimento dos pescoços (‘necks’) durante a sinterização por fase líquida. (a) Contato plano (‘Contact flattening’). (b) Dissolução de pequenos grãos. (c) Ligação em estado sólido.....	36
Figura 19 – Esquema do processo SPS	38

Figura 20 – Fluxo de corrente pulsada através das partículas.	39
Figura 21 – Etapas no processo de sinterização.	40
Figura 22 – Exemplo de curva de processo de sinterização.	41
Figura 23 – Curva de deslocamento do pistão e variação de temperatura	42
Figura 24 – Difração de raios X do pó comercial de Carbetto de tungstênio.....	45
Figura 25 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Carbetto de tungstênio (WC) ...	46
Figura 26 – Difração de raios X do pó comercial de Cobalto.	47
Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Cobalto (Co)	48
Figura 28 – Preparação da liga Invar.....	49
Figura 29 – Preparação dos pós de WC-10%ligante	50
Figura 30 – Preparação dos sinterizados	51
Figura 31 – Matriz de grafite.....	53
Figura 32 – Dimensões da matriz de grafite.....	53
Figura 33 – Sinterização. (a) Matriz posicionada. (b) Pirômetro. (c) Matriz montada.	54
Figura 34 – Reator SPS	54
Figura 35 – Porta-Ferramenta.....	59
Figura 36 – Medição do desgaste.	60
Figura 37 – Difração de raios X dos pós de Ferro, Níquel e da liga Invar.....	64
Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Ferro (a), Níquel (b) e Invar (c).	65
Figura 39 – Mapeamento por EDS do pó da liga Fe-36%Ni (Invar)	66
Figura 40 – Difração de raios X dos pós de Carbetto de tungstênio e Cobalto após mistura....	67
Figura 41 – Comparação entre os pós de WC, Co e WC-Co.	68
Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura WC-Co.....	68
Figura 43 – Difração de raios X dos pós de carbetto de tungstênio e da liga Invar após mistura.	69
Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura WC-10%(Fe-Ni).....	70

Figura 45 – Micrografia do WC-10%Co sinterizado a 1200 °C.....	71
Figura 46 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1100 °C.....	71
Figura 47 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1200 °C.....	72
Figura 48 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1300 °C.....	72
Figura 49 – Microscopia Eletrônica de Varredura (elétrons retroespalhados) para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C (8000x)	73
Figura 50 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (8000x).....	74
Figura 51 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C (8000x).....	74
Figura 52 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C (2000x).....	75
Figura 53 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (2000x).....	76
Figura 54 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C (2000x).....	76
Figura 55 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (8000x).....	77
Figura 56 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (2000x).....	78
Figura 57 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C.	79
Figura 58 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C.	80
Figura 59 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C.	80
Figura 60 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C.	81
Figura 61 – Difração de raios X dos cermets WC-Invar.	81

Figura 62 – Difração de raios X do cermet WC-Co 1200 °C.....	83
Figura 64 – Análise pontual para a amostra WC-Co 1200 °C	86
Figura 65 – Curva de Variação Dimensional obtida do ensaio de dilatométrica.....	88
Figura 66 – Curvas de Temperatura e Deslocamento dos Pistões em função do tempo.....	89
Figura 67 – Análise da contração em função do patamar isotérmico.....	91
Figura 68 – Densidade Relativa obtida pela densidade geométrica.	93
Figura 69 – Densidade Relativa obtida pelo método de Arquimedes.	93
Figura 70 – Comportamento da dureza e tenacidade à fratura com o patamar isotérmico.	94
Figura 71 – Comparação da dureza e tenacidade à fratura com cermets WC-Co encontrados na literatura.....	95
Figura 72 – Comparação da dureza entre cermets desta pesquisa com metais duros WC-(Fe-Ni) encontrados na literatura.....	97
Figura 73 – Comparação da tenacidade à fratura K_{IC} entre cermets desta pesquisa com metais duros WC-(Fe-Ni) encontrados na literatura.	98
Figura 74 – Medição do desgaste obtido com o auxílio do microscópio.	98
Figura 75 – Comportamento do desgaste em função do número de passes.	99
Figura 76 – Resistência a compressão diametral em função do patamar isotérmico.	100
Figura 77 – Módulo de elasticidade com relação a temperatura de sinterização.	101

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Características do WC	8
Tabela 2 – Classificação por tamanho de grão de WC.....	12
Tabela 3 – Dureza e tenacidade a fratura de metais duros WC-Co sinterizados por SPS.....	14
Tabela 4 – Propriedades físicas do cobalto à temperatura ambiente.....	15
Tabela 5 – Mecanismos de transporte de material durante a sinterização.....	33
Tabela 7 – Densidade Teórica das misturas	52
Tabela 8 – Características da peça.....	59
Tabela 9 – Características do ensaio.....	60
Tabela 10 – Parâmetros adotados para difração de raios X.....	61
Tabela 11 – Tamanho de cristalito e microdeformação para os pós de ferro, níquel e Invar...	63
Tabela 12 – Tamanho médio de cristalito do WC: Comparação entre os pós WC-ligante misturado e WC-ligante sinterizados.....	83
Tabela 13 – Microdeformação do WC: Comparação entre os pós WC-ligante misturado e WC-ligante sinterizados.	84
Tabela 14 – Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-Invar 1200 °C.	85
Tabela 15 – Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-Co 1200 °C.	86

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivo Geral.....	2
1.1.1	Objetivos Específicos.....	2
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Metal duro.....	4
2.2	Metais Ligantes.....	15
2.3	Desenvolvimento de Ligantes Alternativos	25
2.4	Rota da Metalurgia do Pó	28
2.5	Sinterização Por Corrente Pulsada (<i>Spark Plasma Sintering – SPS</i> ²).....	37
3	Materiais e Métodos	44
3.1	Preparação das misturas (Invar – Fe36%Ni, WC-10%Invar e WC-10%Co)	44
3.2	Preparação das amostras	50
3.3	Preparação metalográfica.....	55
3.4	Medição de densificação.....	55
3.5	Medição da Dureza	56
3.6	Cálculo da Tenacidade à Fratura K_{IC}	57
3.7	Ensaio de Compressão Diametral	58
3.8	Desgaste em Torno Convencional	59
3.9	Análise microestrutural.....	60
3.10	Análise de fases por Difração de raios-X	61
3.11	Medição granulométrica	62
3.12	Dilatometria	62
4	Resultados e Discussões	63
4.1	Caracterização dos pós preparados	63
4.2	Análise de fases e microestrutural dos sinterizados.....	70
4.3	Coefficiente de Expansão Térmica dos Compósitos WC-Co e WC-Invar	87
4.4	Análise das Curvas de Temperatura e Deslocamentos dos Pistões	88
4.5	Influência do patamar isotérmico na densidade.....	92
4.6	Dureza e Tenacidade a fratura	93
4.7	Resistencia ao desgaste no ensaio de torneamento.....	98
4.8	Propriedades na compressão.....	100

5 Conclusão	102
6 Recomendações para Trabalhos Futuros	104
7 Referências	105

1 Introdução

Os processos de usinagem são realizados com o objetivo de obter peças com dimensões e formas específicas bem definidas, tolerância dimensional e acabamento adequados. Para isto, é necessário que a ferramenta possua propriedades adequadas, tais como: alta dureza, tenacidade e resistência ao desgaste (GUPTA, H.; GUPTA, R.; MITTAL, 2009; TRENT; WRIGHT, 2000). Atualmente, uma classe de materiais de grande importância no mercado são os metais duros, que além de possuírem alta dureza sobre uma ampla faixa de temperaturas, possuem alta condutividade térmica, alto módulo de elasticidade, e, são capazes de atingir velocidade de corte de 3 a 5 vezes maiores se comparados as ferramentas de aço-rápido (PETER; ROSSO, 2017). Essas características fazem com que essa classe de materiais englobe 75% das ferramentas de corte no mercado (ISHIDA; MORIGUCHI; IKEGAYA, 2011). Além disso, quase 65% da produção total de metal duro à base de carbeto de tungstênio está relacionada a produção de ferramentas de corte (GARCÍA et al., 2019).

Os metais duros, também chamados de carbeto cementado são formados por duas ou mais fases, de forma simples uma fase dura, que geralmente usa-se carbeto de tungstênio (WC) e uma fase ligante, tenaz, sendo o cobalto (Co) o metal mais utilizado por possuir excelentes propriedades de molhabilidade, adesão e propriedades mecânicas adequadas (JIANG; ZHUANG; LI, 2003). Os metais duros são fabricados através da rota da metalurgia do pó, que incorpora uma série de etapas, tais como: produção dos pós, mistura ou moagem de alta energia, compactação e sinterização. O processo de sinterização tem como objetivo densificar o metal duro e assim promover as devidas propriedades (UPADHYAYA., 2002; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Existem diversas técnicas de sinterização que são utilizadas para fabricação de metais duros WC-Co e cada uma destas com suas características próprias, algumas dessas técnicas podem ser citadas: sinterização por pressão à quente (HIP), sinterização em forno à vácuo, sinterização por fase líquida, dentre outras (PETER; ROSSO, 2017). Nessa pesquisa é empregado o método de sinterização por corrente pulsada (Spark Plasma Sintering – SPS), amplamente utilizado nas indústrias aeroespacial, biomédica, materiais com memória de forma e termoelétricos (KELLY; GRAEVE, 2014). Segundo Kelly e Graeve (2014) esse processo é de grande interesse para sinterização de materiais difíceis de serem sinterizados por processos convencionais, tais como sólidos covalentes resistentes a altas temperaturas e metais e cerâmicas nanocristalinos. Esse método tem a tendência de promover, nos sólidos

policristalinos, alta densificação e restringir o crescimento anormal de partícula resultando em melhores propriedades, sendo assim mais interessante do que os processos convencionais.

O sistema WC-Co é o mais empregado nessa classe de materiais, no entanto, o cobalto traz consigo algumas desvantagens, são elas: (1) alto custo de commodities, (2) quando liberado através do desgaste e corrosão dos componentes é amplamente responsável pelas doenças ocupacionais do pessoal de manutenção, e (3) baixa resistência à corrosão dos cermets de WC-Co (Kim HC et al., 2006a; KIM et al., 2006b; OHRINER et al., 1991). Isso fez com que diversas pesquisas tivessem sido realizadas no últimos anos com o intuito de se obter metais duros a base de WC com ligantes como o ferro e o níquel sendo utilizados de forma total ou parcial (JIA et al., 2007; RONG et al., 2012; WEI et al., 2012; LI et al., 2018; GAO et al., 2018; GAO et al., 2017). Além disso, é possível verificar nos últimos dez anos que o preço por tonelada do ferro e do níquel foram mais baixos do que o preço do cobalto, com o cobalto variando em torno de US\$ 90.000,00 à US\$ 20.000,00 dólares, atualmente em torno de US\$ 36.000,00, o Ferro entre US\$ 195,00 e US\$ 40,00, custando atualmente US\$ 85,00, e, o Níquel variando entre US\$ 50.000,00 e US\$ 8.000,00, atualmente custando em torno de US\$ 17.000,00 (TRADING ECONOMICS, 2019).

A partir dessa abordagem, essa pesquisa visa produzir via SPS o metal duro à base de WC utilizando a liga Invar (Fe-36%Ni) como ligante para assim comparar as propriedades mecânicas e microestruturais entre amostras WC-10%Invar e WC-10%Co.

1.1 Objetivo Geral

Essa pesquisa tem como principal objetivo verificar a viabilidade técnica, através da comparação com amostras WC-Co, da utilização da liga Invar (Fe - 36%Ni) como ligante no metal duro a base de WC utilizando a rota de sinterização SPS.

1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos dessa pesquisa consistem em:

- Investigar as propriedades das amostras WC-10%(Fe-Ni) sinterizadas em três temperaturas de patamar isotérmico (1100 °C, 1200 °C e 1300 °C) e das amostras WC-10%Co sinterizado à 1200 °C

- Avaliar a influência da moagem de alta energia (MAE) nos pós de Fe e Ni após a produção da liga Invar, verificando o tamanho de partícula, morfologia e fases formadas;
- Analisar as características dos pós misturados WC-10%Co e WC-10%Invar, verificando tamanho de partícula, morfologia e fases formadas na mistura;
- Estudar a influência das curvas características do processo de sinterização, tais como: curva de deslocamento dos pistões e curva de variação de temperatura, na densificação dos sinterizados;
- Avaliação microestrutural e química dos sinterizados, verificando a porosidade, o surgimento das fases, morfologia das partículas de WC e dissolução dos elementos;
- Investigar, e, comparar entre os sinterizados WC-Co e WC-Invar, as propriedades, tais como: dureza, tenacidade à fratura (K_{IC}), resistência à compressão diametral e módulo de elasticidade;
- Avaliar o coeficiente de expansão térmica para o WC-Co e WC-Invar sinterizados com patamar isotérmico de 1200 °C;
- Investigar a resistência ao desgaste obtida no ensaio de desgaste no torneamento e no ensaio de desgaste de pino sobre disco.

2 Revisão Bibliográfica

A partir deste tópico, uma breve pesquisa literária é apresentada referente ao estudo teórico e pesquisas realizadas que fundamentam o desenvolvimento dos metais duros.

2.1 Metal duro

Desenvolvidos na Alemanha por volta de 1920, pelo matemático Karl Schröter, os carbeto cementados ou metais duros surgiram com a ideia de substituir o dispendioso projeto de fios de diamantes por filamentos de tungstênio (Gutiérrez, 2002). Esse grupo de materiais sinterizados (WC-Co) possui excepcionais propriedades de altos níveis de dureza e resistência ao desgaste. O principal constituinte de metais duros pode consistir de finas partículas de carbeto de tungstênio ou outros carbeto como por exemplo, carbeto de titânio (TiC), carbeto de tântalo (TaC) e carbeto de nióbio (NbC), que são duros e frágeis, e um constituinte secundário, um metal ligante que pode ser por exemplo, cobalto, níquel ou ferro, que é relativamente mole e dúctil. Ambas fases ligante e dura podem, até certo ponto, ser modificadas a fim de alcançar certas propriedades finais desejadas (UPADHYAYA, 1998 e 2001; TORRES, 2009).

Os metais duros são amplamente usados em muitas aplicações industriais como ferramentas de corte para torneamento, furação, e fresamento devido sua única combinação de alta dureza, excelente resistência ao desgaste, e boa resistência a fratura. Contudo, o carbeto tradicional WC-Co com composição e microestrutura uniforme tem uma contradição entre suas propriedades. Sabe-se que o aumento da composição da fase dura resulta em excelente dureza e resistência ao desgaste, mas a tenacidade a fratura se torna relativamente fraca. De forma inversa, aumentando a composição da fase ligante resulta em excelente tenacidade, mas a dureza e resistência ao desgaste diminuem. Como um resultado, é difícil atender os requisitos ideais na indústria moderna, portanto, é necessário melhorar as propriedades que abrangem os metais duros (LI et al., 2018).

Apesar de serem chamados de metais, os metais duros constituem um grupo de materiais conhecidos como compósitos que associam duas fases, uma fase dura (carbeto) e uma metálica, a fase metálica é tenaz e envolve as partículas da fase dispersa dura. Se usam carbeto de tungstênio, titânio e nióbio como fase dura e os metais como o cobalto, ferro e níquel como fase ligante (GUTIERREZ, 2002). Segundo Andrén (2001), os carbeto cementados que tem como base outros elementos além do tungstênio, como por exemplo,

titânio e nitrogênio, são conhecidos como cermets (de 'cerâmica' e 'metal'). Uma possibilidade é incluir o termo metal duro para ambos, carbetos cementados ou cermets. Contudo, ambos tipos de material são desenvolvidos e produzidos pela indústria de carbetos cementados e, portanto, frequentemente 'carbetos cementados' é tomado para incluir cermets também.

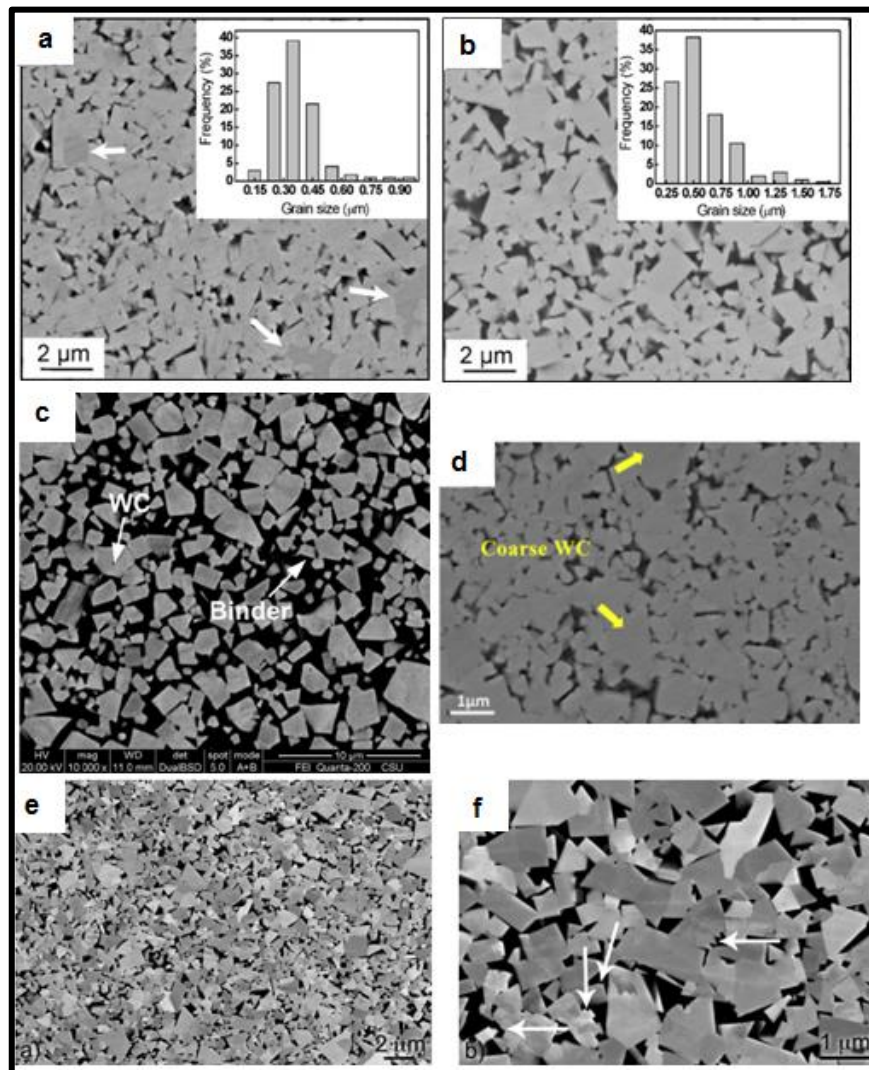
2.1.1 Microestrutura

A microestrutura de metais duros possui importância com relação a determinação de propriedades mecânicas do material. A morfologia e tamanho de grão do material sinterizado varia de forma significativa dependendo do tamanho de partícula de pó e distribuição de tamanho, composição, e com o processo de sinterização empregado. Diferentes parâmetros no processo de fabricação terão um efeito direto na evolução da microestrutura (YOUSFI, 2016). Na Figura 1 é mostrada as micrografias realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de amostras de metal duro sinterizadas por diferentes processos. Os grãos de WC aparecem com contraste claro e forma um 'esqueleto' contínuo, enquanto a fase ligante que consolida os grãos de WC e aparece com contraste escuro.

A microestrutura de metais duros consiste de grãos de WC embebidos em uma fase ligante, geralmente rica em Co. A análise de microestrutura e obtenção do diagrama de fases do WC-Co não é simples como outros materiais comumente estudados. A depender das propriedades desejadas outros elementos podem ser adicionados a fim de manipular a microestrutura como, por exemplo, os inibidores de crescimento de grão, os carbetos de cromo (Cr_3C_2) e de vanádio (VC) são alguns exemplos destes (Andrén, 2001).

A Figura 1 mostra as microestruturas de metais duros WC-Co sinterizados por alguns processos convencionais e SPS.

Figura 1 – Microestrutura de metais duros (WC-ligante) sinterizados por diferentes processos



Fonte: Adaptado de Wei et al. (2012), Gao et al. (2017), Li et al. (2017) e Yousfi (2016)

De acordo com Upadhyaya (1998), alguns fatores que influenciam diretamente nas propriedades de cermetes são:

- Composição química da fase dura e ligante: Alguns carbetos possuem maior dureza em comparação com outros. Alguns metais utilizados como ligante proporcionam melhor tenacidade que outros.
- Forma, tamanho e distribuição de partículas de WC: Em geral quanto menor e mais homogênea a distribuição do tamanho de WC, mais duro é o cermet;
- Excesso ou deficiência de carbono: Regiões na microestrutura que sofreram deficiência de carbono podem promover a formação de fases fragilizantes ou fase η (M_xC , com $M = (CoW)$ para WC-Co, $x = 3,6$ e 12) e com isso reduzir as propriedades. O excesso de carbono pode

promover grandes quantidades de grafite que também podem promover a queda de propriedades.

A Figura 1 (a) e (b) é um comparativo entre a microestrutura de um cermet WC-Co sinterizado via Sinterização por Corrente Pulsada (Spark Plasma Sintering – SPS) e um sinterizado via Pressão Isostática à Quente (Hot Isostatic Pressing – HIP). É possível verificar que as amostras sinterizadas via SPS tiveram menor tamanho médio de grão de WC (em torno de 0,35 microns numa faixa de 0,25-0,45 microns), porém, uma análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDX) mostra, indicado por flechas, que surgiu fase η no processo. Já para a amostra sinterizada via HIP o tamanho médio de grãos de WC foi maior (em torno de 0,50 microns e uma faixa de 0,3-0,7 microns), porém, sem o surgimento de fase η , que também foi analisada através de difração de raio-x para as duas amostras. Aparentemente, o processo SPS proporciona menor tamanho de grão (WEI et al., 2012).

A Figura 1 (c) apresenta uma microestrutura de uma amostra WC-Fe-Ni-Co, sinterizado à vácuo à uma temperatura de 1380 °C por 60 min, onde os grãos de WC atingiram a mais alta densificação nesse processo, menor porosidade e melhor distribuição de fase ligante, consequentemente apresenta melhores propriedades mecânicas (GAO et al., 2017).

Na Figura 1 (d) mostra a microestrutura de um carbetto cementado WC-Co sinterizado através do processo de sinterização por micro-ondas. A imagem por MEV demonstra os grãos de WC embebidos uma matriz ligante, e que, houve crescimento anormal de grãos de WC. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de cobre (Cu) no crescimento de grãos de WC (LI et al., 2018). Huang et al. (2017) encontrou resultados semelhantes sinterizando através de SPS, com uma temperatura de sinterização de 1250 °C metais duros WC-6Co, ou seja, grãos grosseiros de WC na microestrutura.

Além dos estudos realizados com WC-Co sinterizados por SPS, outros autores têm feito esforços no que se refere ao estudo de outros ligantes. Tarraste et al. (2016) sinterizaram metais duros WC-Fe à 1200 °C, e, fizeram comparações com WC-Co de outros autores. As microestruturas desses metais duros, utilizando o ferro como ligante, revelaram a formação de fase η e grãos de WC mais finos do que para WC-Co e metais duros WC-Fe sinterizados através de Sinterização por Fase Líquida (Liquid Phase Sintering- LPS).

Além da influência do processo de sinterização empregado, a temperatura de patamar é um dos parâmetros mais significativos no alcance das propriedades. Zhou et al. (2015),

empregaram SPS como o processo de sinterização, e verificaram a diminuição da porosidade, ou seja, aumento da densificação, com o aumento do patamar isotérmico. Além disso, uma temperatura limite onde se inicia o crescimento anormal de grãos de WC influenciando assim de forma indesejada nas propriedades do WC-6Co. Portanto, é possível verificar que a temperatura de patamar isotérmico no processo influencia de uma forma significativa na microestrutura do material, que possibilita a evolução de forma positiva da microestrutura e um ponto que pode influenciar de forma negativa nas propriedades.

2.1.2 Fase Dura WC

O carbetto de tungstênio é um material cerâmico, um composto refratário e que possui excelentes propriedades de alta dureza e resistência que são mantidos em altas temperaturas. Portanto, ótimo para aplicações que requerem tais propriedades, como por exemplo, pastilha de corte (MUKHOPADHYAY; BASU, 2010). Suas propriedades e algumas características podem ser resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do WC

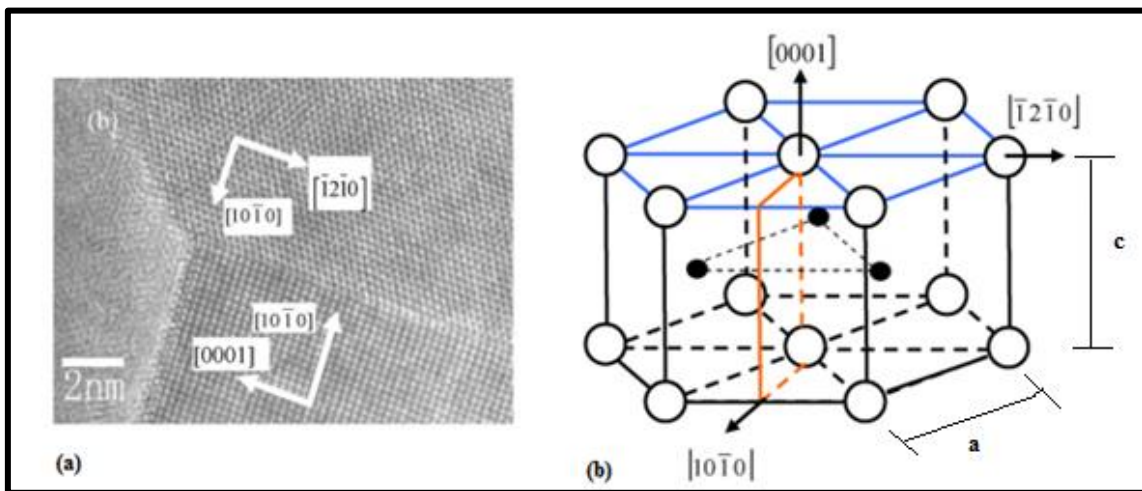
Propriedades do Carbetto de tungstênio (WC)		
Composto	WC	W ₂ C
Estrutura cristalina	Hexagonal	Hexagonal
Ponto de fusão (°C)	2800	3000
Densidade (g cm ⁻³)	15,6	17,3
Coefficiente de Expansão Térmica alfa (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5,2	8
Módulo de Elasticidade (GPa)	720	-
Dureza (GPa)	22	33
Tenacidade a Fratura, K _{1c} (MPa m ^{1/2})	5	-
Condutividade Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	29-121	-
Resistividade Elétrica (10 ⁻⁶ ohm cm)	17	-

Fonte: Adaptado de Mukhopadhyay e Basu (2010)

O carbetto de tungstênio (WC) possui uma estrutura cristalina hexagonal não centralizada simetricamente. Sua estrutura é altamente anisotrópica e sendo assim desenvolve forma de cristal anisotrópico durante seu crescimento (UPADHYAYA, 1998; e MERSOL; VAHDIEK, 1968). Como resultado de sua estrutura cristalina muitas das propriedades dos grãos de carbetto de tungstênio (WC) individual, incluindo dureza, são altamente anisotrópicos. Contudo, nenhuma anisotropia é observada nos materiais sinterizados devido à aleatória orientação das partículas de WC (NDLOVU, 2009).

A Figura 2 mostra o diagrama da estrutura cristalina do WC sinterizado. As orientações indicadas são mostradas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 2(a)). O plano basal do grão superior a direita na Figura 2 (a) é (0 0 0 1) e do grão inferior a direita é $(\bar{1} 2 \bar{1} 0)$. Essa análise foi realizada por Zhang et al. (2009), onde foram sinterizadas amostras de WC livres de ligante através de SPS, e, com isto, analisar a influência dos parâmetros de sinterização e composição de carbono na formação das fases.

Figura 2 – Estrutura cristalina hexagonal compacta do WC. Em (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão. Em (b) Estrutura, algumas direções e planos basais.



Fonte: Zhang et al. (2009)

A estrutura cristalina de WC, mostrada na Figura 2 (b), é a principal do sistema W-C podendo ser designada também como δ -WC, possui estrutura hexagonal simples com dois átomos por célula unitária: tungstênio nas coordenadas 0,0,0 e carbono em $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. O parâmetro de rede é $a = 2,906 \text{ \AA}$ (o espaço interplanar $(\bar{1} 2 \bar{1} 0)$ da Figura 2 (b)), $c = 2,8375 \text{ \AA}$ (o espaço interplanar (0 0 0 1) da Figura 2 (b)), e $c/a = 0,976$, tais resultados foram analisados por Kurlov e Gusev (2006). De acordo com Upadhyaya (1998), além da configuração de carbetos WC, o sistema binário W-C compõe também outras duas configurações de carbetos, são elas W_2C e o α - WC_{1-x} . Kurlov e Gusev (2006), puderam por meio do uso de difração de raio-X (XRD) identificar essas três configurações do carbetos de tungstênio com mais variações destas, e a variação do parâmetro de rede com a composição de carbono.

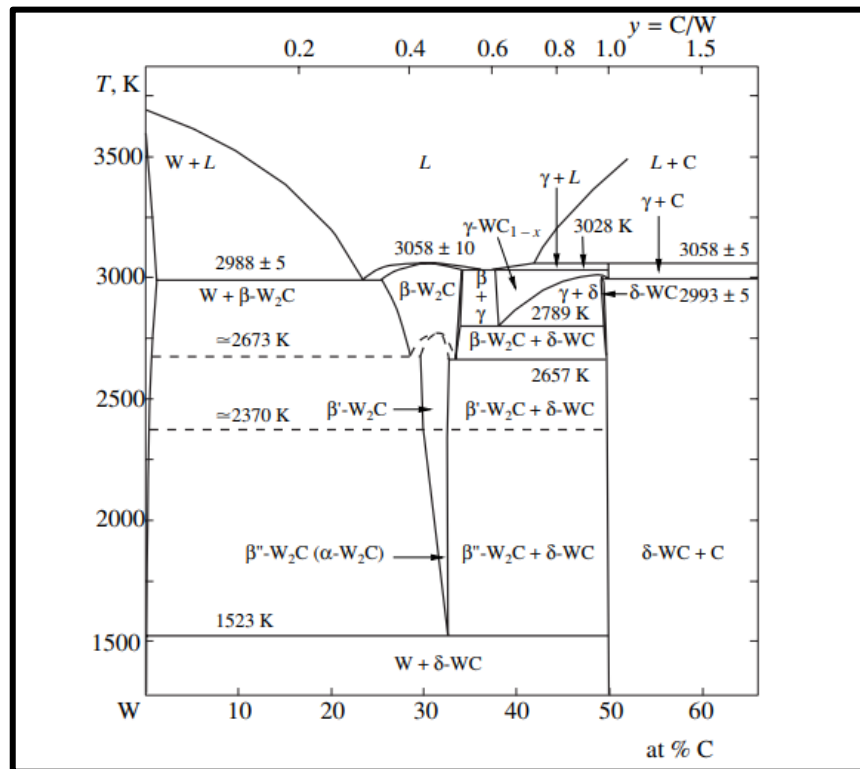
O crescimento de cristais anisotrópicos pode ser descrito como prismas triangulares planos com vértices truncados. Em metais duros técnicos, essa forma não é totalmente desenvolvida devido à coalescência e choque com outros cristais. Contudo, muitas das seções de cristais observadas através da seção polida podem facilmente ser interpretadas por essas

configurações de equilíbrio. Dois planos cristalográficos desempenham uma importante função na formação de interfaces de carbeto de tungstênio: o plano prismático $\{10\bar{1}0\}$ e o plano basal, que são facetas principais de cristais de WC. Cristais defeituosos também são observados em WC, mas a densidade é bastante baixa. Isso pode ser devido à deformação de cristais de WC durante a moagem, e particularmente devido a tensões residuais durante a sinterização, que são acompanhadas por deformação plástica (UPADHYAYA, 1998).

Na Figura 3 é mostrado o diagrama de fases de equilíbrio do sistema W – C. Esse sistema inclui duas fases, W_2C e WC, cada uma tendo suas modificações estruturais que são estáveis em certas temperaturas e faixas de concentração. A fase principal nesse sistema é o carbeto de tungstênio superior δ -WC (WC) com suas características comentadas anteriormente. O carbeto de tungstênio inferior β - W_2C (W_2C) foi verificado, através de estudos, que não existe em equilíbrio termodinâmico abaixo de 1523 K, abaixo da linha de decomposição em estado sólido. O carbeto de tungstênio inferior existe em três formas sendo elas β'' - W_2C (fase de baixa temperatura), β' - W_2C (fase de temperatura intermediária) e β - W_2C (γ - fase de alta temperatura) (UPADHYAYA, 1998; KURLOV; GUSEV, 2006; KURLOV; GUSEV, 2007).

Outra fase bastante estudada do sistema W – C é a fase de carbeto cúbico γ - WC_{1-x} que se entendia ser outra variação polimórfica do carbeto de tungstênio inferior, porém, todos os seus interstícios octaédricos na sua sub-rede HCP podem ser ocupados por átomos de carbono, resultando na ligação estequiométrica γ - $WC_{1,0}$, sendo mais correto considerá-lo como uma variação polimorfa cúbico do carbeto de tungstênio superior WC (KURLOV; GUSEV, 2006; KURLOV; GUSEV, 2007).

Figura 3 – Diagrama binário W-C.



Fonte: Kurlov e Gusev (2006)

Segundo Kurlov e Gusev (2007), o WC não é o carbeto mais duro nem o mais refratário, com ponto de fusão (~ 3060 K), se comparado com os carbetos não estequiométricos, sendo os carbetos dos grupos IVA e VA (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) com ligação na forma MC_y . O carbeto WC não é o mais duro desses compostos, tendo dureza de 18 – 22 GPa à 300 K, porém sua dureza varia muito pouco quando submetida a altas temperaturas, por exemplo, a diminuição da dureza numa faixa de 300 a 1200 – 1300 K é relativamente baixa. Além do mais, o carbeto de tungstênio possui o mais alto módulo de elasticidade e mais baixo coeficiente de expansão térmica se comparado com os outros carbetos formados por metais de transição. É possível concluir, a partir da análise do diagrama binário W-C, a quantidade ideal de carbono total para que não ocorra o surgimento de fases frágeis (W_2C), deve ser um pouco maior que 50% em percentual atômico, esse valor não deve ser muito excedido, pois, grafite também ser formado, o que é bastante indesejável a partir de um certo ponto.

2.1.3 Propriedades do metal duro

Desde os primeiros desenvolvimentos de metais duros onde foi possível analisar e constatar suas excelentes propriedades, que segundo Upadhyaya (1998) são dureza, resistência à ruptura transversal, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste.

Essas propriedades possuem forte dependência de uma série de fatores, sendo o tamanho de grão dos carbetos e composição química e estequiométrica os principais. O comportamento dos sinterizados é dependente da composição do material tais como tamanho de grãos dos carbetos, adições de carbetos cúbicos, fração de volume da fase ligante, composição de carbono e método de mistura ou moagem dos pós (PRAKASH, 2014).

O tamanho de grão de carbetos de tungstênio pode ser classificado de acordo com a Tabela 2.

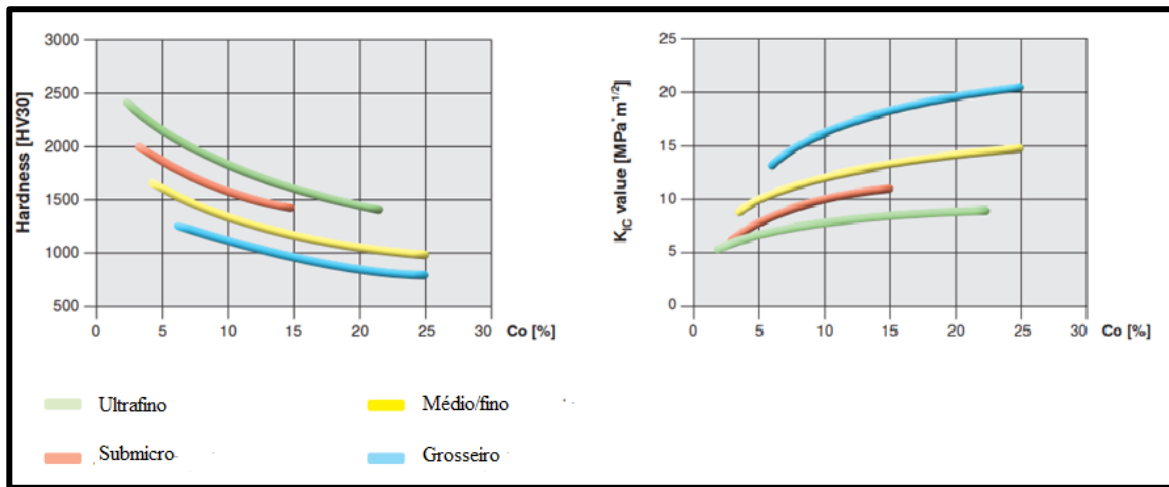
Tabela 2 – Classificação por tamanho de grão de WC

Classificação do Tamanho de Partícula de WC	
Tamanho médio de Partícula (μm)	Classificação
< 0,2	nano
0,2 < 0,5	ultrafino
0,5 < 0,8	Sub-micro
0,8 < 1,3	fino
1,3 < 2,5	médio
2,5 < 6,0	grosseiro
> 6,0	extra-grosseiro

Fonte: Adaptado de CERATIZIT (2015).

A Figura 4 mostra a tendência da dureza e tenacidade a fratura com o aumento da quantidade de ligante, de acordo com o tamanho de grão de WC. A tendência geral é que quanto menor o tamanho de grão dos carbetos, mais duro e menos tenaz é o metal duro, e, quanto maior a quantidade de ligante, mais tenaz e menos duro é o material.

Figura 4 – Tendência geral da dureza e tenacidade a fratura com a quantidade de Cobalto e tamanho de grão de WC.



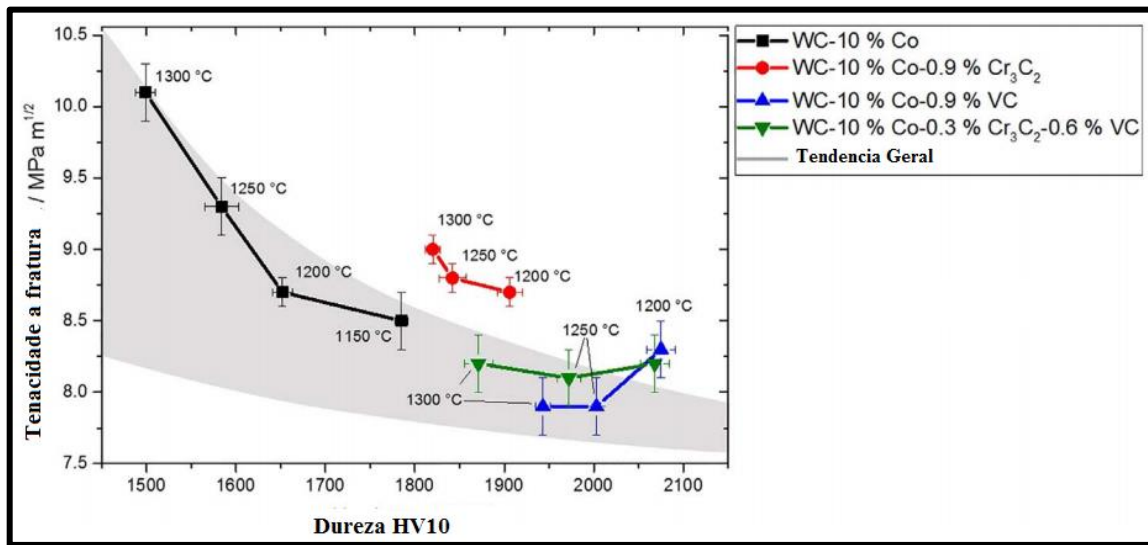
Fonte: Adaptado de CERATIZIT (2015).

Os metais duros podem ser encontrados em diversas composições. Porém o ligante mais usual é o Cobalto (Co), apesar do Níquel, Ferro e ligas de aço serem utilizados e estudados também, muitas vezes estes são utilizados com o objetivo de substituir o cobalto de forma parcial ou total, como poder visto nas contribuições de Santos, Skury e Silva (2017), Rong et al. (2012), Tarraste et al. (2018) e Gao et al. (2018).

Existe um enorme interesse no estudo de ligantes alternativos para melhora das propriedades dos metais duros. As alternativas mais promissoras para o alcance desse objetivo estão em ligas com base no sistema Ferro-Níquel-Cobalto, para substituição parcial e sistema Ferro-Níquel para substituição total, que alcancem propriedades equivalentes ou superiores aos metais duros convencionais (PRAKASH, 2014).

As propriedades dos cermets possuem relações entre elas, por exemplo, a dureza e tenacidade à fratura possuem relação inversa (como pode ser inferido a partir da Figura 4, ou seja, quando um metal duro possui alta dureza, sua tenacidade é relativamente baixa). Portanto, é de suma importância que se obtenha um material com boas combinações de propriedades. A Figura 5 apresenta um diagrama com resultados experimentais de metais duros WC-Co com diferentes composições obtidos por Pötschke et al. (2018), e, comparados com os valores apresentados por Schubert et al. (1998) onde mostram a tendência geral.

Figura 5 – Relação entre a dureza e tenacidade a fratura em metais duros.



Fonte: Adaptado de Pötschke et al. (2018).

A Tabela 3 mostra resultados de algumas contribuições nos últimos anos de metais duros, WC-10%ligante, sinterizados por SPS.

Tabela 3 – Dureza e tenacidade a fratura de metais duros WC-Co sinterizados por SPS.

Pressão (MPa)	Tamanho de WC (nm)	Dureza (HV)	Tenacidade à fratura (MPa m ^{1/2})	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de permanência (min)	Densidade Relativa %	Referência
de 10 a 30	100	1622	16,41	1350	7	98,91	Ghasali et al. (2019)
50	100	~1450	~1	1100	10	~98	Cha, Hong e Kim (2003)
60	200	~649	~8	1200	10	~94,5	Zhao et al. (2008)
60	200	~1127	~7	1100	10	~98,5	Zhao et al. (2008)
50	100	1325	12,97	1300	10	~99,5	Langa et al. (2018)
50	100	1440	12,95	1300	5	~98,5	Langa et al. (2018)
30-50	100	1834	-	1350	6	-	Rong et al. (2012)
30	60	~1936	~13	1300	2	~98,5	Kui et al. (2018)
40	400-500	~1675	~11,5	1200	10	98,5	Shi et al. (2008)
60	190	1707	12,1	1160	10	-	Wei et al. (2012)
60	280	1836	12,87	1180	10	99,72	Zhao et al. (2009)
60	470	1608	14	1180	10	99,93	Zhao et al. (2009)
60	750	1480	16,49	1180	10	88,86	Zhao et al. (2009)
50	163	1349	-	1450	10	96	Lee et al. (2015)

Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 3 mostra de uma forma geral que a dureza de metais duros WC-10%Co, sinterizados por SPS, situa-se numa faixa entre 649 – 1936 kgf/mm² e a tenacidade à fratura numa faixa entre 1 e 16,49 MPa m^{1/2}. Tais resultados servem como dados comparativos para trabalhos futuros. No entanto, diversos outros fatores ou métodos de preparação de amostras influenciam nos resultados. Porém, os parâmetros mais relevantes como temperatura de sinterização, tempo de permanência, pressão e tamanho de grão de carbetos são os mais relevantes no processo de sinterização (CINERT, 2018).

2.2 Metais Ligantes

2.2.1 Cobalto

O cobalto pode ser classificado como um metal crítico e estratégico devido suas aplicações na indústria relacionada à defesa e a dependência de sua importação por nações industrializadas. O cobalto abrange uma ampla faixa de aplicações de fabricação, sendo algumas delas: superligas resistentes ao calor, resistentes a corrosão e ligas resistentes ao desgaste, ligas magnéticas, ferramentas de aço rápido, e metais duros. Algumas ligas são usadas como implantes ortopédicos (DAVIS, 2000).

Na Tabela 4 é possível verificar as propriedades físicas do cobalto. Como alguns desses valores podem sofrer variação com a temperatura, é conveniente a fim de facilitar a compreensão apresentá-los à temperatura ambiente.

Tabela 4 – Propriedades físicas do cobalto à temperatura ambiente

Propriedades Físicas do Cobalto	
Densidade	8,85 g/cm ³ similar à do Níquel (8,902 g/cm ³)
Ponto de Curie	1121 °C que é bem maior do que do Ferro e Níquel
Ponto de Fusão	1493 °C
Ponto de Ebulição	3100 °C
Coefficiente de expansão térmica	13,8 µm/m.K (13,8.10 ⁻⁶ K ⁻¹ ou 13,8.10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
Calor específico	0,414 kJ/kg.K
Condutividade Térmica	69,04 W/m.K
Permeabilidade magnética	68 - 245

Fonte: Adaptado de Davis (2000).

O cobalto é um metal que possui duas modificações alotrópicas, uma na forma hexagonal compacta (HCP), ϵ , estável em temperaturas logo abaixo de 417 °C, e uma na forma cúbica de face-centrada (CFC), α , logo acima de 417 °C até 1493 °C, estável em altíssimas

temperaturas. Os relatos de reversão de cúbico para a forma hexagonal em temperaturas na região de transformação magnética (1100 – 1150 °C) nem sempre são confirmados, e é provável devido à presença de impurezas intersticiais (UPADHYAYA, 1998; BETTERIDGE, 1980; DAVIS, 2000).

A temperatura de transformação alotrópica depende criticamente da pureza e do fluxo de mudança de temperatura, mas para materiais de extrema pureza (em torno de 99,998 %) e lenta mudança de temperatura, a temperatura de transformação é 421,5 °C, e de acordo com outras fontes 417 °C. A mudança de energia livre associada com a transformação é baixa, em torno de 500 J/mol para $\epsilon \rightarrow \alpha$ e em torno de 360 J/mol para $\alpha \rightarrow \epsilon$. Em particular, o tamanho de grão afeta a estabilidade das duas formas alotrópicas, tamanhos mais ótimos de grãos favorecem a forma cúbica; portanto os pós de cobalto, ou evaporam em finos filmes ou fibras podem se retrair em estrutura cúbica essencialmente em temperatura normal. Ainda em um cobalto sólido normal sujeito a alguma deformação à quente ou a frio e subsequentemente recozido e resfriado lentamente a temperatura normal, a estrutura não será inteiramente hexagonal. Uma proporção da fase cúbica metaestável estará sempre presente (UPADHYAYA, 1998; BETTERIDGE, 1980).

2.2.1.1 Relações de fase no sistema W-Co-C

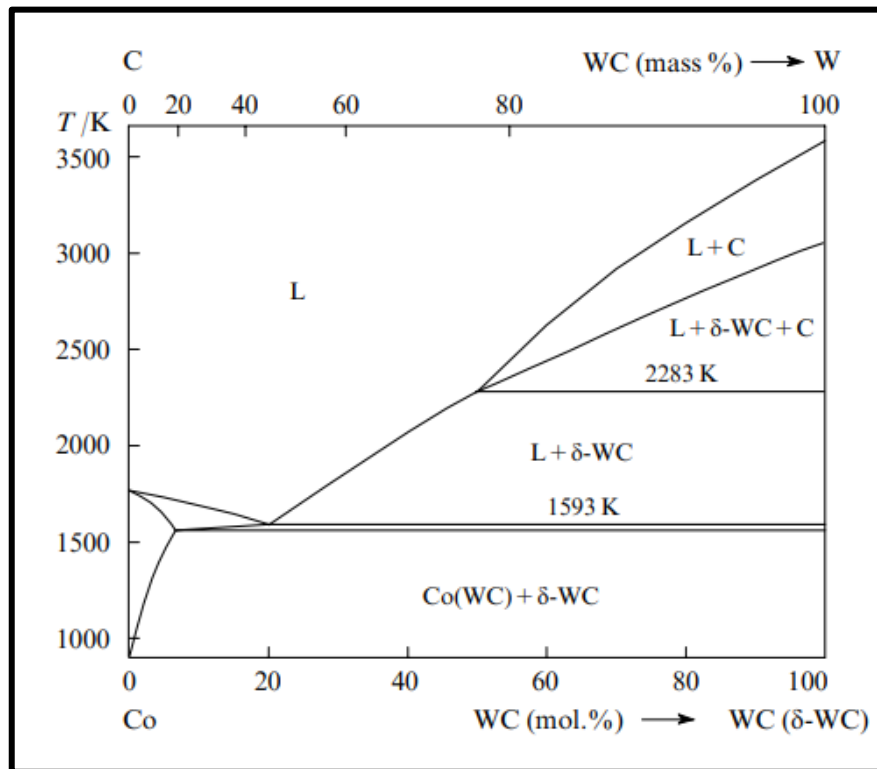
O sistema W-Co-C é considerado o mais importante para a produção de metais duros. Desde a criação dos metais duros, grandes esforços vêm sendo feitos para estabelecer as relações de fase nesse sistema. A abordagem inicial foi totalmente experimental, mas depois métodos que tem base na termodinâmica foram também combinados (UPADHYAYA, 1998). Apesar de existir diferentes quantidades de vários diagramas de fases apresentados até agora, algumas similaridades são comuns, são elas:

- Para composições correspondendo a uma razão atômica W/C próxima de 1, a fase WC, β (ligante) e líquida são estáveis;
- Em baixíssimas composições de carbono, uma fase frágil ternária η ocorre. Outras fases ternárias de W_2C serão estáveis somente em muito mais baixa composição de carbono ou em muito baixa composição de cobalto respectivamente;
- Na razão atômica W/C abaixo de 1, carbono primário precipitará e permanecerá em equilíbrio com WC e Co rico em fase β em ligas solidificadas;
- As duas fases WC- β existem somente em uma estreita faixa de concentração de carbono.

As fases no sistema ternário W-Co-C e suas propriedades vem sendo constantemente objeto de estudo de diversos autores, muitas vezes tendo como objetivo o aprimoramento das diferentes técnicas de obtenção destas. Dentre os primeiros trabalhos publicados se encontra a pesquisa de Rautala e Norton (1952) que através do uso de métodos como difração de raios-X, técnicas de metalografia e análise térmica puderam analisar as fases presentes nesse sistema. Nesse estudo foram formadas duas fases θ e κ , além da já conhecida fase η . Guillermet (1989), através do uso de modelos termodinâmicos, mais especificamente utilizando o método CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), pôde validar as propriedades termodinâmicas do sistema W-Co-C. Além disto, foi possível traçar algumas seções isotérmicas e isopléticas para determinadas composições de Cobalto desse sistema, e verificar as fases presentes. Uhrenius (1993), fez análises em amostras sinterizadas e estudou como frações volumétricas, das fases individuais, variam com composição e temperatura para algumas ligas W-Co-C com composições que correspondem a quantidades utilizadas na produção de metais duros. Zhou et al. (2016), baseado em resultados experimentais, utilizou uma modelagem termodinâmica, através da técnica CALPHAD, para traçar seções isopléticas e isotérmicas do sistema C-Co-Fe-Ni-W.

Na Figura 6 é mostrado o diagrama de fases pseudobinário WC-Co elaborado por Guillermet (1989).

Figura 6 – Seção do Sistema Ternário W-Co-C cortada ao longo do plano WC-Co.

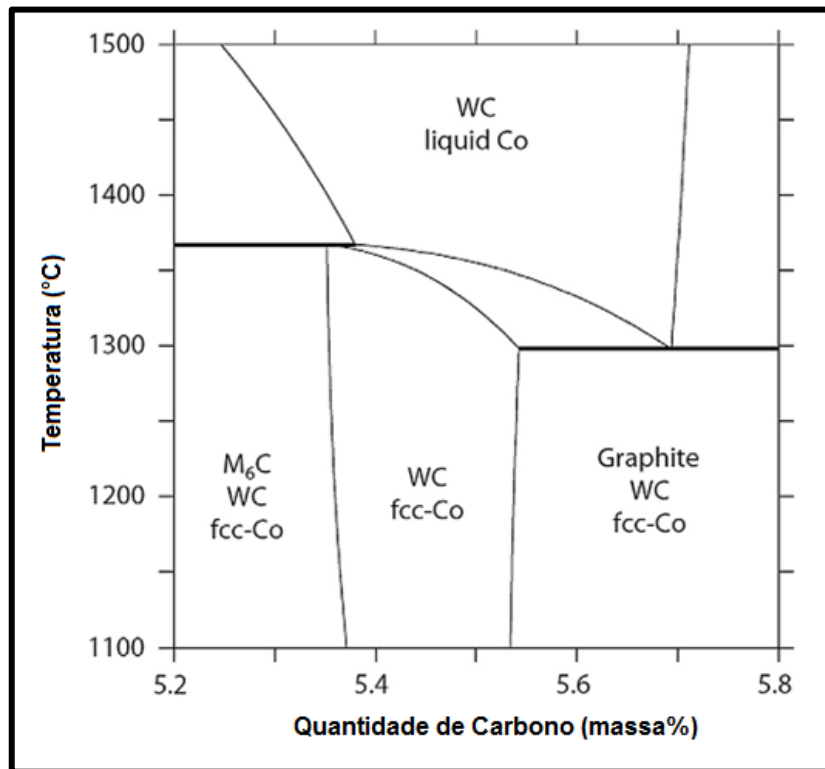


Fonte: Guillermet (1989).

Essa seção contém regiões de duas e três fases. Nesse sistema, a fase líquida surge em 1560 – 1593 K. A máxima solubilidade de WC em cobalto sólido não excede 6,7 % mol (ou 19,3 % em massa); quando a temperatura diminui à 1270 K, a solubilidade não excede 3 % em mol (9 % massa). A solução sólida de WC em Co(WC) é formada como um resultado da dissolução por difusão e surge quando a temperatura de sinterização do sistema WC-Co atinge 1420 – 1570 K. Uma parte do cobalto que não pertence à composição da solução sólida passa para a fase líquida que molha os grãos de carvão (KURLOV; GUSEV, 2007).

Na Figura 7 é possível verificar a seção vertical ou isoplética do sistema W-Co-C para 10%p de Co. Essas seções são construídas pela manutenção constante da composição de Cobalto em peso percentual, elas fornecem a informação de uso prático direto para seleção da composição de carbono do sistema, de tal forma que ou grafite ou nenhum M_6C possa ser formado durante a solidificação da mistura Líquido + WC. É importante notar a partir desse diagrama que a composição de carbono entre as linhas de transição irão consistir, logo após alcançar o equilíbrio de solidificação, de uma mistura de Co-CFC e WC, somente (GUILLERMET, 1989; PETERSSON, 2014).

Figura 7 – Seção vertical do diagrama de fases W-Co-C calculada em 10 %p Co.



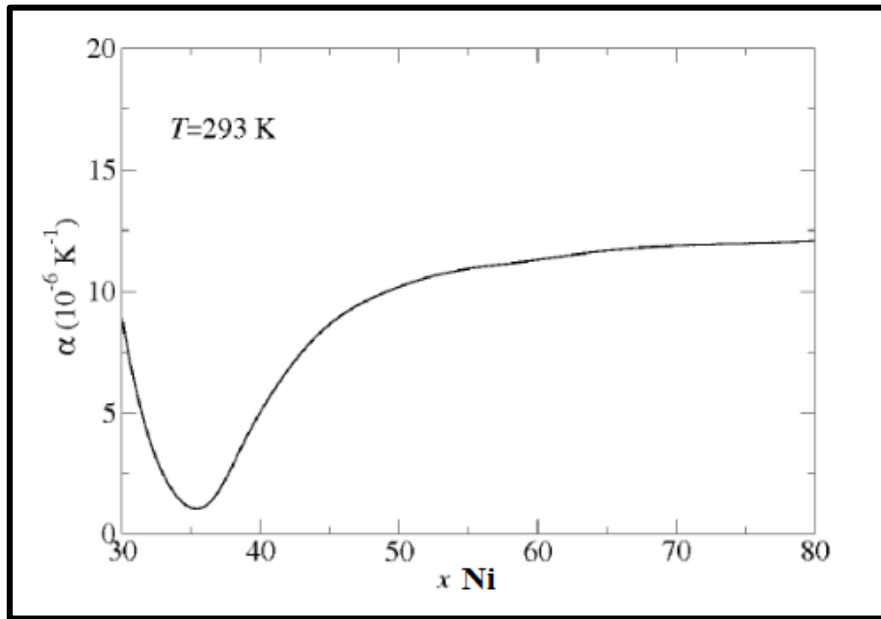
Fonte: Petersson (2004)

2.2.2 Liga Invar (Fe-36%Ni)

Descoberto por Guillaume em 1896, o Invar é uma liga de Fe-(35-36%)Ni que tem como principal característica o baixo coeficiente de expansão térmica. Outras propriedades, dependentes da temperatura, como a magnetização e resistividade elétrica são bastante estudados pois, estas apresentam significativas anormalidades (KURLYANDSKAYA et al., 2016).

O coeficiente de expansão térmica da liga Invar é fortemente influenciado pela composição da liga, microestrutura, tratamento térmico e/ou mecânico ao qual a liga pode ser submetida (LIU et al., 2016). O Ni é o principal elemento que influencia nas propriedades (Ver Figura 8). Outros elementos em quantidades bastante limitadas como C, Mn, P, S e Si podem estar presentes na liga Invar (DAVIS, 2000).

Figura 8 – Influência do Níquel no coeficiente de expansão térmica em ligas Fe-Ni.



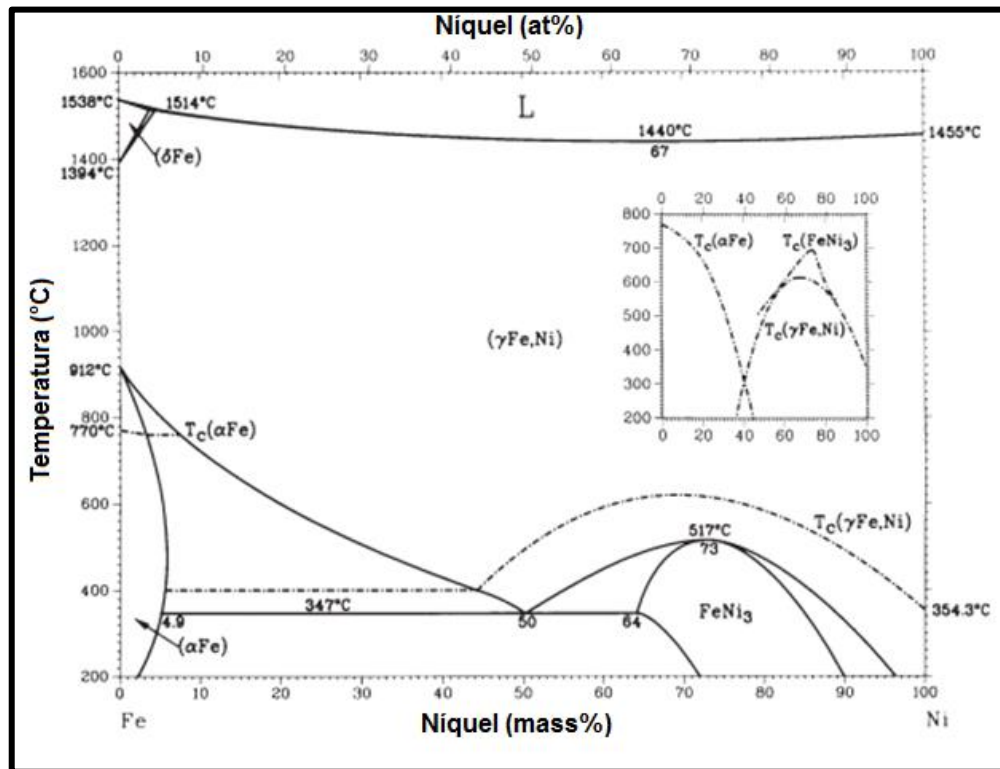
Fonte: Adaptado Liot (2009)

2.2.2.1 Sistema Fe-Ni

O sistema Ferro-Níquel é bastante estudado por diversos autores, as suas fases são encontradas utilizando métodos diversos de cálculo para comparação com dados experimentais encontrados por outros pesquisadores. Tais métodos são baseados nas energias de formação de fases, o método mais comum é o CALPHAD, no entanto, não é objetivo desta pesquisa se atentar a isso, mas, apresentar as principais fases que esse sistema apresenta com base em resultados recentes. A importância disso é se ter uma boa noção do que o ligante pode apresentar de fases e a influência dessas nas propriedades do material.

A Figura 9 apresenta o diagrama binário de ligas Ferro-Níquel.

Figura 9 – Diagrama de fases Fe-Ni.



Fonte: Adaptado Davis (2000).

As fases presentes neste sistema são: (1) a líquida, L; (2) Ferrita- δ (CCC), em altas temperaturas; (3) solução sólida de γ -(Fe,Ni) com estrutura CFC; (4) Ferrita- α (CCC), em baixas temperaturas; (5) o composto intermetálico FeNi₃ que se forma abaixo de 517 °C e possui uma faixa bem estendida de homogeneidade e a fase Fe₃Ni que pode ser encontrada na forma CFC ou CCC, com três tipos de ligação (estrutura do tipo L1₂, D0₃ e L2₁) (SWARTZENDRUBER; ITKIN; ALCOCK, 1992; CACCIAMANI et al., 2010; PANDYA; MEVADA; GAJJAR, 2016). É preciso notar a linha tracejada, ela delimita as fases γ -(Fe,Ni)_{paramagnética} (um pouco acima da linha) e γ -(Fe,Ni)_{ferromagnética} (entre a linha tracejada e a linha de transformação antes desta)

De acordo com o diagrama, na composição da liga Invar, Fe-36%Ni, a liga apresentará, uma temperatura de fusão em torno de 1500 °C. Abaixo da linha liquidus apresentará solução sólida de γ -(Fe,Ni) com estrutura CFC. Swartzendruber; Itkin; Alcock (1992), abaixo da primeira linha solvus, após a fase γ -(Fe,Ni), duas fases metaestáveis são encontradas, Ferrita- δ (CCC) + γ -(Fe,Ni), e abaixo da próxima linha γ -(Fe,Ni) + FeNi₃.

Segundo Shiga (1996) não existe uma definição clara do que seria o efeito invar, mas este engloba uma série de anomalias nas propriedades das ligas Fe-Ni, sendo a magnetização e

temperatura de Curie duas das características dessas ligas envolvidas neste efeito. No entanto, de acordo com Weiss (1963), para uma determinada proporção de Fe-Ni, o efeito invar tem como principal característica a diminuição do coeficiente de expansão térmica, podendo atingir valores próximos de zero.

As anomalias que levam ao efeito invar de baixo coeficiente de expansão térmica nas ligas ferro-níquel, foram encontradas apenas em composições na faixa de 30-40% de Níquel, mais fortemente a 36%. A razão pela qual o coeficiente de expansão térmica dessa liga ser baixíssimo é devido a interação entre a vibração do parâmetro de rede e o grau de liberdade magnética. Enquanto aumento de temperatura tende a expandir o material, a forte atração magnética entre os átomos tende a retrair, assim uma pequena expansão ocorre devido a força de vibração ser maior que a magnética, esse efeito pode ser chamado de magnetoestricção. No entanto, o efeito desaparece em torno da temperatura de Curie (AL-DABBAGH; AL-FALUJI; HASHIM, 2012).

2.2.3 Sistema W-C-Fe-Ni

O ferro apresenta, a temperatura ambiente, uma estrutura cúbica de corpo centrado, ou a fase ferrita- α . O ferro puro é mole e tenaz, assim como o níquel. Até 910 °C, pode dissolver pequenas quantidades de carbono, até 0,021 %C. A partir de 912 até 1400 °C, a fase predominante é a cúbica de face centrada, ou a fase austenita- γ , e essa consegue dissolver quantidades consideráveis de carbono (2,04% em 1146 °C) (FERNANDES; SENOS, 2011).

Segundo Fernandes e Senos (2011), um dos motivos que torna o ferro um metal alternativo ao cobalto como ligante, é a sua temperatura no ponto eutético (1143 °C), que é mais baixa do que a do cobalto (1320 °C). No entanto, o ferro dissolve pouca quantidade de WC nesta temperatura do que o cobalto na sua temperatura de eutético.

O sistema ternário composto por W-Fe-C foi estudado por alguns pesquisadores e algumas fases que podem ser encontradas, além das fases WC e Fe, podem ser classificadas em dois tipos: fase η cúbica e hexagonal $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. Os carbetos $(\text{FeW})_{12}\text{C}$, com uma enorme faixa estequiométrica W e Fe e $(\text{FeW})_6\text{C}$ com pequena faixa. Além destas, fase cementita $(\text{Fe,W})_3\text{C}$ também pode ser encontrada (FERNANDES; SENOS, 2011).

Alguns compostos encontrados no sistema W-Fe-C são do tipo M_xC , já mencionado anteriormente, sendo $\text{M} = (\text{FeW})$ e $x = 2, 3$ e 6 , e um da forma $\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$. Desses, os que

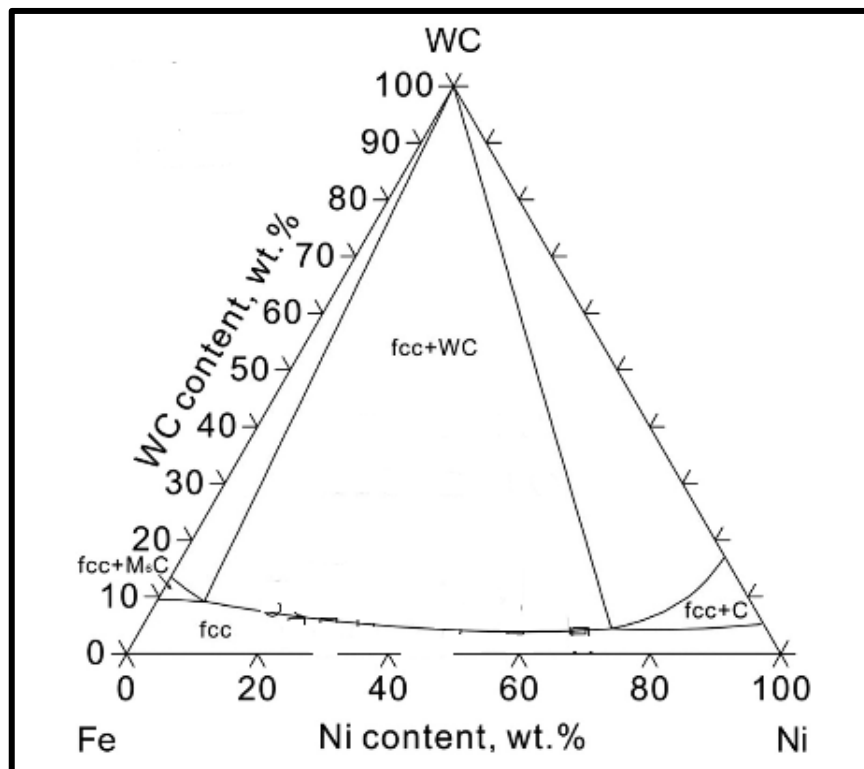
apresentam maiores valores de dureza, em uma ordem crescente são o M_6C , M_3C e o $Fe_{21}W_2C_6$. Tais compostos são frágeis e indesejáveis (LIU et al., 2014).

O Níquel é um dos mais versáteis e importante dos principais metais no âmbito industrial. É um elemento vital nos ferros fundidos, aços (mais notavelmente aços austeníticos contendo 8 a 35 %p Ni), e ligas não ferrosas. Ligas a base de níquel são usadas em aplicações que demandam resistência à corrosão e resistência ao calor. Ligas Ferro-Níquel são bastante desenvolvidas para aplicações que requerem controle de expansão térmica ou características magnéticas suaves. Níquel e/ou compostos de Níquel são também usados em cunhagem, baterias, catalisadores, cerâmicas, e supercondutores magnéticos (DAVIS, 2000).

Na Figura 10 é apresentada a seção isotérmica para o sistema WC-Fe-Ni a 1200 °C.

Esse diagrama revela que a fases deficientes de carbono (exemplo, M_6C), desaparecem quando uma composição estequiométrica de WC-(Fe-Ni) são empregadas (ZHOU et al., 2016).

Figura 10 – Seção isotérmica WC-Fe-Ni para uma temperatura de 1200 °C



Fonte: Adaptado de Zhou et al. (2016)

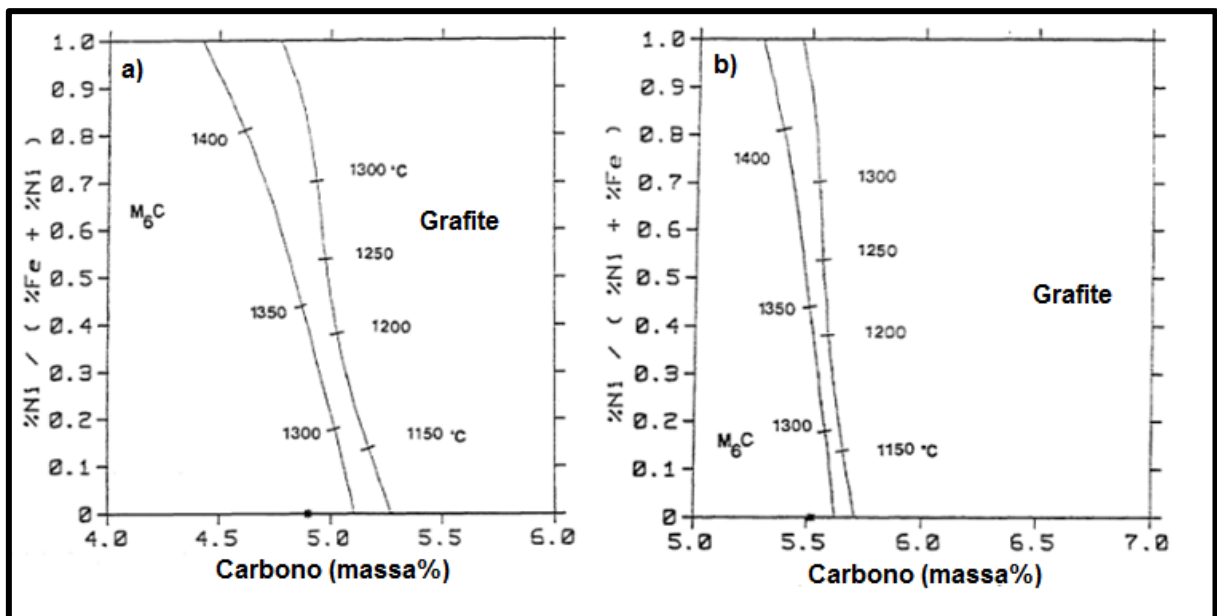
2.2.3.1 Janela de carbono no sistema W-C-Fe-Ni

Os metais duros que utilizam ligantes a base de ferro e níquel devem ter um rigoroso controle de composição, e a garantia de ausência de fase fragilizante, por exemplo do tipo M_6C .

Isso significa que na sinterização, ao se atingir as máximas temperaturas, a mistura de fases deve ser WC + líquido, e, ao se resfriar, garantir que não ocorra precipitação de grafite ou fase frágil, ou seja, que se tenham apenas fase WC e Fe-Ni (CFC). Para isso, é necessário entender e verificar, nos diagramas isopléticos, a região crítica de composição do carbono (FERNANDES; SENOS, 2011).

O diagrama do sistema W-C-Fe-Ni foi calculado e analisado por diversos autores. Entretanto, diagramas isopléticos e de projeção de temperatura, que mostram de forma mais clara a faixa de composição estequiométrica de Carbono, podem ser encontrados nos trabalhos de Guillermet (1987), onde apresenta para composições de Fe% + Ni% = 20 com razão Fe:Ni = 85:15 (ver Figura 11 (a)), e Fe% + Ni% = 10 com razão Fe:Ni = 50:50 (ver Figura 23(b)).

Figura 11 – Seções de projeção de temperatura do sistema W-C-Fe-Ni.



Fonte: Guillermet (1987)

Esses dois diagramas mostram que a diminuição da quantidade Fe + Ni aumenta a quantidade necessária de carbono para que possa ser evitada a formação de fase M_6C , porém a faixa de valores se estreita. Portanto, a partir da análise desses diagramas, é possível inferir que a liga WC-10% Invar, se encontra em um meio termo entre essas faixas de valores. Para fins de aproximação, o diagrama da Figura 11 (a) pode ser adotado para esta liga por se tratar de uma composição de 10% de liga Fe-Ni. A quantidade estequiométrica de carbono é ilustrada por um ponto preto no eixo horizontal do diagrama.

De acordo com Guillermet (1987), para se ter propriedades satisfatórias é necessário que ligas WC-Fe-Ni tenham quantidades de carbono livre um pouco mais elevadas do que a composição estequiométrica e a quantidade de Níquel aumentada para balancear o excesso de Carbono.

2.3 Desenvolvimento de Ligantes Alternativos

Diversas literaturas trazem pesquisas relevantes no campo de desenvolvimento de ligantes alternativos ao cobalto. É possível verificar que muito esforço tem sido feito para se obter ligantes baseados em ferro e níquel que possibilitem propriedades ótimas e superiores em cermets em comparação com o cobalto. Existem diversos trabalhos utilizando os mais variados processos e parâmetros (LIU et al., 2014; GAO et al., 2018; GAO et al., 2017; ROSA, 2019; TORRES, 2009; TARRASTE et al., 2016; PAN et al., 2019). O processo de sinterização empregado e características físico-químicas dos elementos são as duas vertentes que englobam todo esse conjunto de variáveis e parâmetros. Portanto, a busca por um ligante alternativo envolve o desenvolvimento de cermets das mais diversas formas, seja avaliando a partir do processo de sinterização, composição ou adição de elementos de liga ou dos parâmetros de processo.

O cobalto ainda é o elemento mais comum como ligante para o WC. O ferro e o níquel são as escolhas mais adequadas no que se refere a ligantes alternativos, pois possibilitam algumas propriedades das quais o cobalto não desempenha de forma significativa, por exemplo, em aplicações que exigem resistência a corrosão e oxidação o níquel é mais adequado (PRAKASH, 2014; TOLLER, 2015; e GARCÍA et al., 2019). O uso do ferro em cermets WC-Fe e WC-(Fe,Ni,Co) altera posição das linhas de transição de sólido-líquido afetando a sinterabilidade, com isso promovendo pequeno tamanho de WC na microestrutura, e além disso, pode até induzir o surgimento da fase martensítica, sendo assim, principalmente por inibir o crescimento de WC, o ferro melhora a dureza dos cermets (LIU et al., 2014 e GARCÍA et al., 2019).

O ferro e o níquel trazem ótimas vantagens, como citado anteriormente, entretanto podem proporcionar alguns problemas também. A adição de ferro reduz a faixa ótima de carbono livre (“janela de carbono”) dificultando o ajuste da quantidade de carbono livre que pode impedir a formação de η ou de quantidades significativas de grafite. Cermets WC-Ni possuem uma forte tendência ao crescimento anormal de WC devido a maior solubilidade no

W se comparado a cermets WC-Co. Portanto, cermets WC-Ni geralmente apresentam propriedades mecânicas inferiores à de cermets WC-Co. (GARCÍA et al., 2019).

Pesquisas recentes têm mostrados bons resultados de cermets com ligante a base ferro e níquel. A partir daqui, são apresentadas algumas pesquisas recentes concentradas no estudo de ligante alternativos.

Santos (2013) estudou a viabilidade da utilização do aço 316 L como ligante alternativo ao cobalto com o uso de WC como fase dura. As amostras foram processadas através da rota de metalurgia do pó com a utilização da sinterização a vácuo empregando 1200, 1300 e 1400 °C como temperaturas de patamar isotérmico. Os resultados levaram a conclusão de que os cermets WC-316 L não apresentaram a precipitação de fase η ou carbetos frágeis, enquanto que o WC-3%Co é muito susceptível a formação dessas fases. As amostras WC-316 L sinterizadas a 1400 °C apresentaram valores de dureza altos compatíveis com cermets WC-Co. No entanto, o estudo da inserção de inibidores de crescimento de grão, avaliação da tenacidade e resistência ao desgaste são sugeridos para avaliar de forma mais intensa a utilização do aço 316 L. Portanto, esse estudo não apresenta uma profundidade na análise da viabilidade do uso do aço 316 L.

Chang e Chen (2014) desenvolveram cermets WC-15%Co e WC-15%(50%Fe,50%Ni) através de sinterização à vácuo. Na comparação entre os dois tipos de cermets foi possível verificar ótimas propriedades nas amostras WC-(Fe-Ni). A mais alta temperatura empregada, 1400 °C, proporcionou a mais alta densificação, dureza, tenacidade à fratura e resistência à corrosão dos cermets WC-(Fe-Ni).

Santos (2017), de forma mais profunda do que Santos (2013), avaliou o desempenho e propriedades microestruturais de cermets WC-316L e WC-(Fe-Ni) com adição de cromo no ligante ferro-níquel. Os resultados mostraram que o uso do aço 316L como ligante é inviável devido à complexidade dessa liga que faz com que se formem carbeto de cromo, carbeto de ferro e fase η em cermets, principalmente pela ação do cromo que é um elemento altamente reativo a formação de carbetos. A partir disso, a segunda parcela desse trabalho foi analisar o teor máximo de cromo que pode ser inserido no metal duro sem que haja formação de fases fragilizantes e obteve-se um valor de 4%.

Gao et al., (2017) analisaram cermets WC-(Fe-Ni-Co) sinterizados no forno à vácuo. Essa pesquisa mostrou que variáveis como temperatura de patamar e tempo de permanência

durante o processo de sinterização são fatores cruciais no alcance das ótimas propriedades. Quanto maiores a temperatura e o tempo, maior será o crescimento do WC. A temperatura que proporcionou as melhores propriedades foi de 1380 °C durante 60 min. O tamanho médio de WC é de 1,37 microns e porosidade de 0,41 %. A difração de raios x não revelou a formação de fase η em nenhuma condição de sinterização.

Os pesquisadores GAO et al., (2018) estudaram a influência da variação da razão Fe/Ni em amostras WC-20%(Fe,Ni,Co) mantendo constante a quantidade de cobalto em todos os casos. Seus resultados mostraram que o aumento da razão Fe/Ni promoveu mudança de estrutura cristalina do ligante de CFC para CCC. Além disso, partículas mais arredondadas de WC na microestrutura foram obtidas, o tamanho médio diminuiu e a distribuição de WC foi mais homogênea.

Fernandes et al. (2018) produziram amostras WC-10%(AISI304) com adição controlada de carbono e WC-12%Co através da rota convencional de metalurgia do pó, utilizado Sinterização por Pressão Isostática à quente (HIP). Alguns resultados alcançados nesta pesquisa que podem ser destacados são: para o WC-(AISI304) foram dureza (1691 kgf/mm²), maior do que para o WC-Co (1430 kgf/mm²), tenacidade à fratura (7,8 MPa m^{1/2}), menor do que para o WC-Co (12 MPa m^{1/2}), e, coeficiente de expansão térmica ($6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) menor do que para o WC-Co ($7 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$). Suas propriedades mecânicas se encontram na faixa dos cermets na literatura. Porém, ainda é muito difícil obter um metal duro com ligante alternativo que possua tenacidade à fratura superior aos cermets com ligante cobalto.

Pan et al. (2019) sinterizaram por SPS, com temperatura de patamar isotérmico de 1050 °C, compósitos WC-Fe variando a quantidade do ligante ferro. Os compósitos com composições de WC-30%Fe, WC-50%Fe e WC-70%Fe apresentaram fase η Fe₃W₃C, que foi consistente com os cálculos termodinâmicos realizados. Portanto, altas quantidades de ferro podem promover a formação de fase η , tendo em vista que a janela de carbono fica mais estreita quando esse elemento aumenta em cermets WC-liga.

A busca de ligantes alternativos que possam substituir de forma eficiente o cobalto ainda é um desafio, e, como foi apresentado nesta seção, diversas pesquisas foram incessantemente realizadas. Diante do exposto, tem-se como inovação nesta pesquisa o emprego da liga Invar (Fe-36%Ni), produzida via moagem de alta energia, como ligante alternativo ao cobalto e assim analisar a sua viabilidade em relação ao cobalto. As comparações

entre esses dois ligante é feita com base na análise das propriedades mecânica e microestruturais.

2.4 Rota da Metalurgia do Pó

Os metais duros são fabricados através da rota de metalurgia do pó, que de acordo com Morais (2012) consiste, de uma forma geral, nas seguintes etapas:

- Produção dos pós – Moagem;
- Mistura e homogeneização;
- Compactação;
- Sinterização.

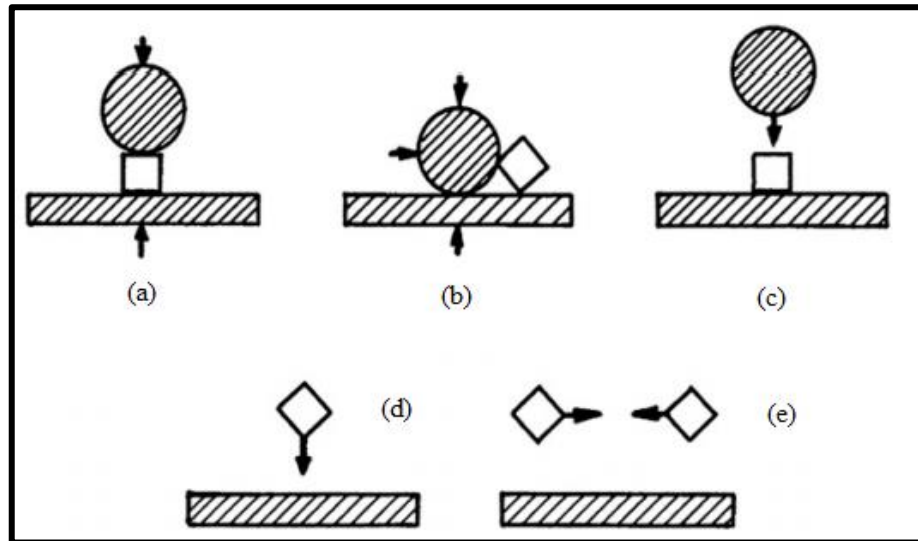
2.4.1 Moagem de alta energia

A moagem consiste no princípio de provocar tensões nas partículas, e com isso o surgimento de trincas através do movimento de um moinho, podendo ser utilizado nesse processo um moinho do tipo *attritor* ou de bolas resistentes ao desgaste, e com isso a quebra das partículas (THÜMMLER e OBERACKER, 1993). De acordo com Balaz (2008), ela pode ser usada para criar partículas de um certo tamanho e forma, para aumentar a área de superfície e induzir defeitos em sólidos dos quais possuem a necessidade de passar por operações subsequentes. A moagem não somente aumenta a área de superficial de sólidos, mas promove o aumento da proporção de regiões de alta atividade na superfície.

O fenômeno geral durante a redução do tamanho no estado sólido é baseado na mecânica da fratura, ou seja, nucleação de trincas, seguida pela propagação de trincas e fratura, em que novas superfícies são formadas. A diminuição do tamanho médio de partícula somente acontece quando esses processos ocorrem. A energia cinética é parcialmente transformada em energia mecânica. (THÜMMLER e OBERACKER, 1993).

Além das considerações energéticas, especialmente para a energia consumida por deformação plástica, a forma de ativação mecânica nesse processo é importante. As tensões principais aplicadas são decorrentes da compressão (da parede e da esfera na partícula), cisalhamento (entre a partícula com a parede e/ou esfera), impacto (da partícula com a esfera) e de colisão entre as partículas (THÜMMLER e OBERACKER, 1993; BALAZ, 2008). A Figura 6 ilustra esses fenômenos.

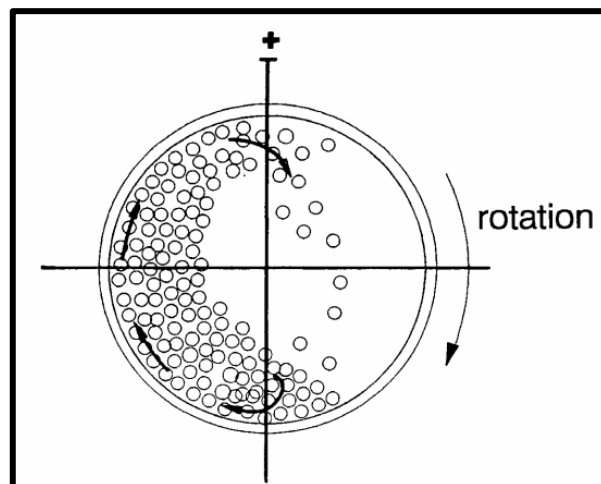
Figura 12 – Principais tipos de tensões na moagem. (a) Compressão entre esfera e parede. (b) Atrito. (c) Impacto com a esfera. (d) Colisão na parede. (e) Colisão entre partículas.



Fonte: Adaptado de Balaz (2008)

Uma máquina apropriada para proporcionar uma ótima mistura ou moagem é o moinho de alta energia do tipo rotativo/vibratório de bolas ou de esferas (que podem ser feitas de metal duro ou aço temperado). Um moinho desse tipo é um reservatório que contém em seu interior esferas de um material adequado, ou seja, com dureza suficiente para fraturar as partículas. O seu movimento é circular ou elíptico é proporcionado pela rotação de mecanismos de apoio de mola. O movimento em três dimensões envolve quatro fatores: a velocidade de vibração, a amplitude horizontal, a amplitude vertical e o ângulo de fase (BALAZ, 2008). Na Figura 7 é mostrada o esquema da câmara de moagem e seu movimento rotatório.

Figura 13 – Moagem de bolas atuando um vaso convencional.



Fonte: Thümmeler e Oberacker (1993)

De acordo com Gomes (1993), a mistura tem como objetivo misturar intimamente dois ou mais pós de composições diferentes e a homogeneização misturar intimamente pós de mesma composição nominal.

Após a etapa de mistura os pós são consolidados na compactação. A compactação é definida como sendo a propriedade das partículas ficarem o mais juntas e consistentes quando submetidas a pressão. Um dos métodos mais simples de compactação é a Prensagem Uniaxial a Frio que consiste em aplicar pressão uniaxial no aglomerado de pós e com isso compactá-lo, uma desvantagem desse processo é que a aplicação da pressão não é uniforme ao longo de toda a massa de pó. Um outro processo que compensa essa limitação é Prensagem Isostática à Frio que aplica pressão em todas as direções no compacto através de um gás pressurizado (MORAIS, 2012).

2.2.2 Sinterização

A sinterização é a última etapa utilizada na produção de peças por metalurgia do pó. Segundo Gomes (1993), a sinterização consiste no aquecimento dos compactados verdes a temperaturas elevadas, no entanto abaixo do ponto de fusão do metal ou do principal constituinte da liga considerada, sob condições controladas de tempo, temperatura e meio ambiente. O resultado é dado como corpos consolidados com propriedades de densidade, dureza e resistência mecânica.

De acordo com Moraes (2012) as temperaturas normalmente empregadas podem ser da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura do início da fusão do material. O processo de sinterização pode ocorrer no estado sólido ou ocorrer com a presença de fase líquida, neste último um dos componentes entra em fusão. A força motriz para a sinterização é a redução da superfície livre das partículas. Quanto maior a superfície específica, maior a tendência de sinterização. A temperatura fornece a energia de ativação necessária. Essa etapa é basicamente controlada pelo processo de difusão atômica. A sinterização exige um controle da atmosfera para proteger o compactado da oxidação, sendo assim pode ser feita à vácuo ou com o emprego de gases.

Segundo Thümmler e Oberacker (1993) durante a compactação, ou após esta etapa, as partículas adquirem formato irregular e com isso permitem maiores áreas de contatos entre si. Contudo, ainda se tem um material feito de partículas discretas. Durante a sinterização os contatos entre as partículas aumentam devido a formação de ligação entre os átomos ou íons. Isso leva a uma estabilidade geométrica. A sinterização pode ser acompanhada pela contração

(‘*shrinkage*’), levando a densificação, especialmente em pós finos, pós grosseiros podem sinterizar com estabilidade dimensional não muito perfeita se comparado com pós finos. Diante do exposto, a sinterização pode ser entendida como um fenômeno de ‘transporte de material termicamente ativado em uma massa de pó compacto poroso, diminuindo a superfície específica pelo crescimento dos contatos entre as partículas, diminuição do volume de poros pela contração e mudança na geometria destes.

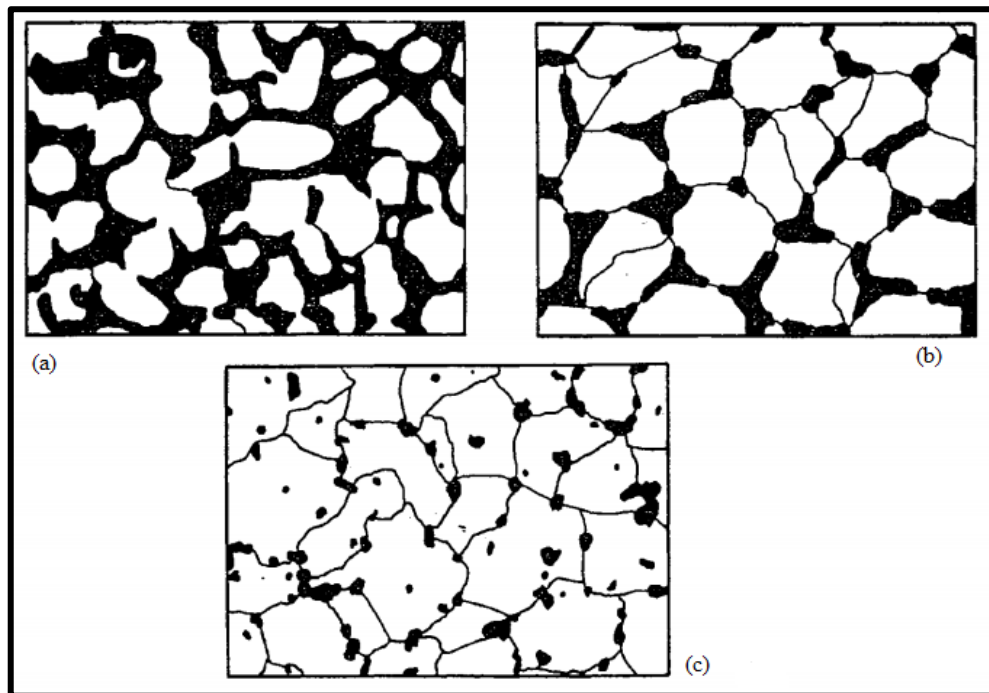
Ainda de acordo com Thümmler e Oberacker (1993); Kang (2005), o processo de sinterização pode ser subdividido em três estágios:

- Primeiro estágio (Figura 14 (a)): Formação de “pescoços” (‘necks’). Antes da sinterização, ou seja, no compactado, o contato entre as partículas existe na forma de microplanos, e, são pontos instáveis. O pescoço cresce de forma exponencial e nesses locais são formados contornos de grão.

- Estágio intermediário (Figura 14 (b)): Quando a razão x/a (ver Figura 16) excede um certo valor depois de um forte crescimento de pescoço, as partículas isoladas liberam sua identidade. Uma rede coerente de poros é formada e o crescimento de grão ocorre, que resulta em uma nova microestrutura.

- Estágio final (Figura 14 (c)): Entre 90 e 95% da densidade teórica, a proporção relativa de espaço de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados se tornam esferoidais. Em alguns casos, havendo gás, este fica preso sem a possibilidade de ser expulso, e com isso a alta densificação se torna impossível.

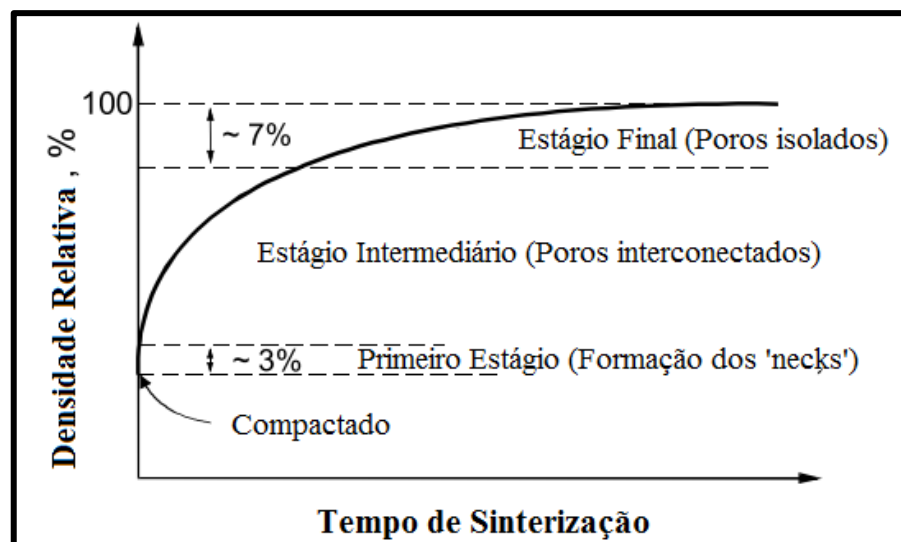
Figura 14 – Estágios da sinterização. (a) Primeiro estágio. (b) Segundo estágio ou estágio intermediário. (c) Terceiro estágio ou estágio final.



Fonte: Thümmler e Oberacker (1993)

De acordo com Kang (2005), a densificação, proveniente do fenômeno da sinterização, que ocorre nos estágios explanados anteriormente, pode ser esquematizada pela curva da Figura 15.

Figura 15 – Curva de densificação durante os três estágios de sinterização.



Fonte: Adaptado de Kang (2005)

Esses estágios e a consequente densificação ocorrem pela contribuição de alguns dos mecanismos de transporte de matéria. De acordo com Thümmeler e Oberacker (1993); Kang (2005), estes podem ter sua classificação resumida de acordo com a Tabela 4, apenas um não envolve o transporte de matéria que é o mecanismo de adesão. A Figura 16 ilustra os mecanismos de transporte de matéria que ocorrem na região de formação dos ‘necks’.

A difusão superficial ocorre via o movimento de átomos na superfície das partículas a partir de sua superfície até a superfície do ‘neck’ (ver Figura 10). Esse mecanismo ocorre provavelmente durante todo o processo de sinterização, especialmente em baixas temperaturas, nos pós finos e nos primeiros estágios de sinterização, quando a energia de superfície específica é ainda alta. A difusão superficial necessita de uma energia de ativação menor do que todos os tipos de mecanismo de difusão (THÜMMLER e OBERACKER,1993; KANG, 2005).

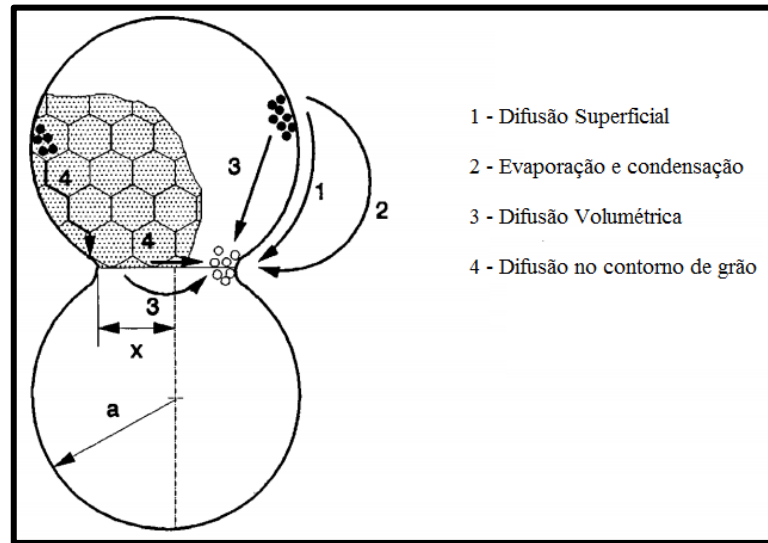
A difusão volumétrica é provavelmente dominante em muitos casos. Sua energia de ativação governa mais ou menos os mecanismos de difusão superficial e no contorno de grão em temperaturas mais altas e altas densidades de sinterizados quando as superfícies internas se tornam pequenas difusão (THÜMMLER e OBERACKER,1993).

Tabela 5 – Mecanismos de transporte de material durante a sinterização

Sem Transporte de matéria	Adesão		
Com Transporte de matéria	Difusão Superficial	Via Vacâncias Via Interstícios	Movimento Individual de átomos e íons
	Difusão Volumétrica		
	Difusão pelo contorno de grão		
	Vaporização e recondensação		
	Escoamento plástico		Movimento Coletivo
	Escoamento viscoso		
	Deslizamento no contorno de grão		
	Rotação de partícula		

Fonte: Adaptado de Thümmeler e Oberacker (1993)

Figura 16 – Mecanismos de transporte de matéria na formação do ‘neck’



Fonte: Adaptado de Thümmler e Oberacker (1993)

Até aqui foi apresentada, de forma resumida, uma breve explanação sobre os mecanismos que ocorrem na sinterização por fase sólida. Na próxima seção é apresentado brevemente algumas definições e conceitos sobre os mecanismos que ocorrem na sinterização por fase líquida.

2.4.3 Sinterização por fase líquida

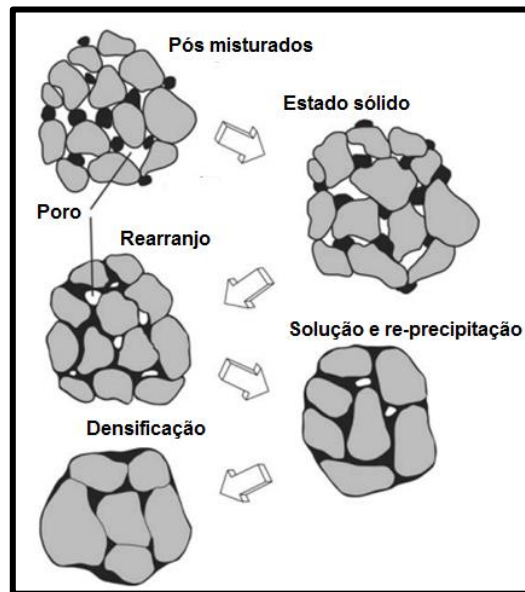
De acordo com Morais (2012) e Upadhyaya (2002), a sinterização em presença de fase líquida ocorre nas ligas metálicas que possuem uma ampla faixa de solidificação. Um dos componentes atinge a fusão, pois a temperatura empregada é sempre maior do que a temperatura de fusão deste (que se encontra em menor quantidade). A presença de fase líquida é usada para melhorar a densificação.

De acordo com German, Suri e Park (2009), durante o processo de sinterização, a microestrutura é alcançada em uma série de estágios (ver Figura 17). Os grãos do material de maior ponto de fusão sofrem sinterização no estado sólido durante o aquecimento. Dependendo das relações de solubilidade entre o elemento sólido e líquido, diferentes evoluções microestruturais são possíveis. A situação mais comum é o elemento líquido “molhar” o sólido. Nesse caso, o líquido formado penetra entre os grãos sólidos, dissolve as ligações feitas por difusão, e induz o rearranjo dos grãos. Além disso, por causa da solubilidade do sólido no líquido, o líquido fornece o fluxo de transporte responsável para o crescimento dos grãos e densificação. A energia de superfície associada com os poros leva ao desaparecimento destes,

enquanto existe um crescimento progressivo da microestrutura e ligação para aumentar a rigidez.

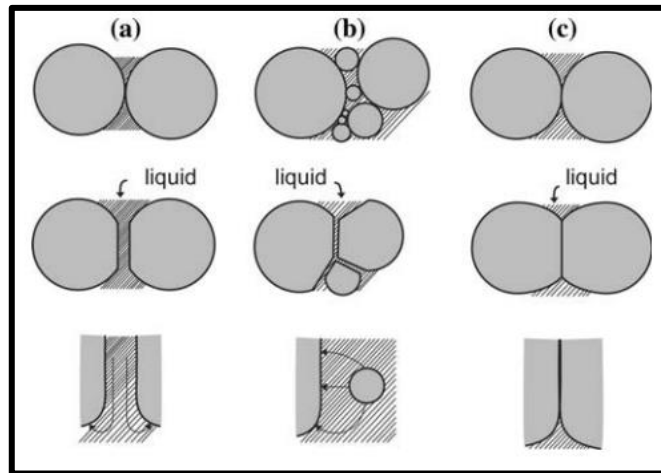
Segundo Kang (2005), quando um material é submetido a esse tipo de sinterização, a sua densidade é consideravelmente alta, e, o crescimento de grãos acontece como no caso da sinterização por fase sólida. Frequentemente, a microestrutura desses sinterizados exibem crescimento anormal de grãos. De acordo com Kang (2005); German, Suri e Park (2009), a densificação do material envolve três mecanismos, a Figura 18 ilustra cada um destes.

Figura 17 – Esquema da evolução microestrutural durante a sinterização por fase líquida.



Fonte: German, Suri e Park (2009)

Figura 18 – Os mecanismos de acomodação, formação de grãos e crescimento dos pescoços (‘necks’) durante a sinterização por fase líquida. (a) Contato plano (‘Contact flattening’). (b) Dissolução de pequenos grãos. (c) Ligação em estado sólido.



Fonte: German, Suri e Park (2009)

German, Suri e Park (2009) descrevem esses três mecanismos da seguinte forma:

- Contato plano (‘contact flattening’): Uma força compressiva nos contatos dos grãos a partir do ‘molhamento’ da fase líquida força a junção dos grãos. Essa tensão de capilaridade causa dissolução preferencial de sólidos em pontos de contato com re-precipitação em regiões distantes do contato;
- Dissolução de pequenos grãos: Esse mecanismo envolve dissolução de pequenos grãos com re-precipitação em grandes grãos. Pequenos grãos desaparecem enquanto grandes grãos crescem e se acomodam. A difusão na fase líquida é o mecanismo de controle de transporte (ver Figura 18 (b)). Esse mecanismo não envolve contração (‘shrinkage’), logo não explica a densificação, exceto aquela onde se tem acomodação dos grãos que permite melhor empacotamento do sólido;
- Ligação em estado sólido: O terceiro mecanismo envolve crescimento do contato entre os grãos por difusão ao longo do contorno ‘molhado’ pelo líquido (ver Figura 18 (c)). A zona de contato amplia para mudar a forma do grão com contração simultânea de grãos.

Na próxima seção é apresentada uma breve discussão sobre a sinterização por corrente pulsada (Spark Plasma Sintering – SPS) e como os mecanismos de sinterização estão relacionados neste processo.

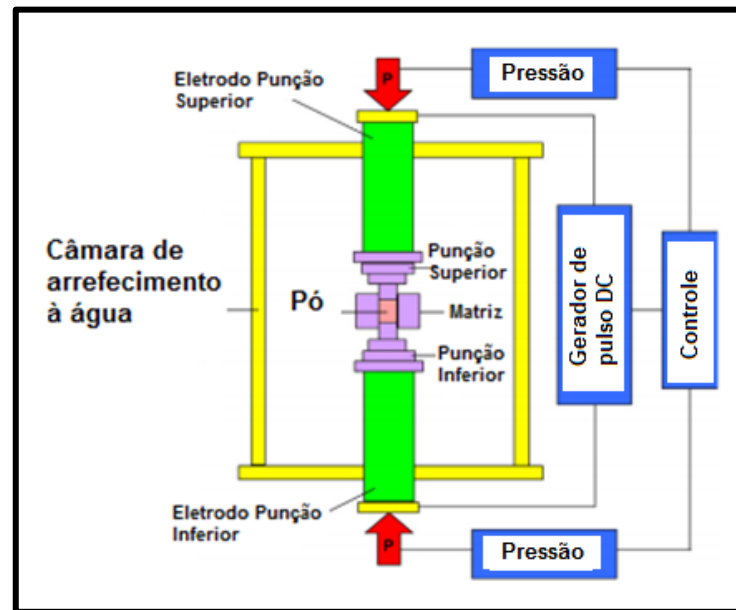
2.5 Sinterização Por Corrente Pulsada (*Spark Plasma Sintering – SPS*)

A técnica de Sinterização por Corrente Pulsada (*Spark Plasma Sintering – SPS*) consiste em submeter os pós a pressão entre dois punções de maneira uniaxial e ao mesmo tempo fornecer uma determinada corrente elétrica em um circuito de alta potência, colocado em uma atmosfera controlada. Quando a corrente passa através da matriz e o pó dentro desta, a resistência interna produz calor pelo efeito Joule, resultando em uma rápida consolidação dos pós. A técnica é também conhecida por outros nomes, como técnica de sinterização por campo ativado e sinterização por corrente pulsada, mas SPS permanece sendo a designação mais comumente utilizada. Os argumentos para diferentes nomes são frequentemente baseados em diferenças na corrente ou voltagem aplicada (corrente contínua, corrente alternada, corrente pulsada, corrente de batimento, alta/baixa voltagem, ou combinações). Algumas revisões na técnica SPS têm sido publicadas recentemente e contém mais detalhes extensivos no processo (GRAEVE e KELLY, 2015; GUILLON et al, 2014; ZHANG et al, 2014).

Segundo Suarez et al. (2013), a técnica é considerada como um método de sinterização rápida em que o aquecimento do pó não é somente distribuído sobre o volume do compacto do pó homogeneamente em uma escala macroscópica, mas além disso o aquecimento do pó é dissipado exatamente nas localizações em uma escala microscópica, onde a energia é necessária para provocar a sinterização, isto é, nos contatos das partículas do pó (ver Figura 20). Por essa razão esse processo favorece menor crescimento de grão e suprime a decomposição do pó.

Na Figura 19 está esquematizado o processo de sinterização SPS. Zhang et al. (2014), estudou o fenômeno da ocorrência da faísca no processo e analisou a microestrutura de amostras sinterizadas por esse processo, mostrando as evidências da existência de plasma no processo. O surgimento de faíscas entre os pistões possibilitou provar a existência também de faíscas entre os espaços das partículas dos pós, já que estes locais recebem de forma mais concentrada a corrente. A microestrutura de amostras sinterizadas através de SPS pôde revelar mudança de forma das partículas, o que não foi visto em estudos utilizando HP e HIP no mesmo material, ou seja, a formação de ‘necks’ observada por esses autores não é explicada somente pelos mecanismos de sinterização que ocorrem nesses métodos mais convencionais. Portanto, mesmo sinterizando a uma temperatura mais baixa do que a do ponto de fusão do material, demonstrando que existe fusão nas lacunas entre as partículas onde altas temperaturas são atingidas devido ao efeito da descarga elétrica gerada nesse local.

Figura 19 – Esquema do processo SPS



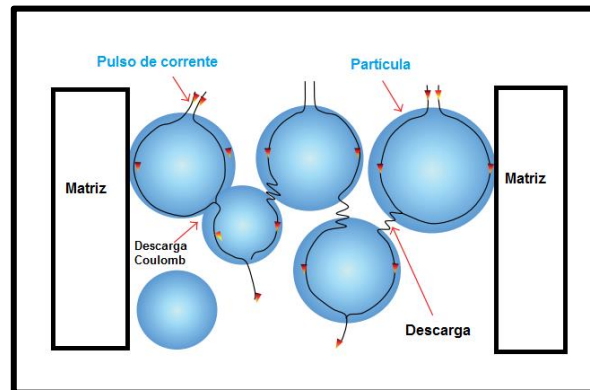
Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2014)

O reator de sinterização (ver Figura 19) é assistido por uma prensa uniaxial hidráulica, eletrodos nos pistões, câmara de arrefecimento à água, controle de atmosfera, unidade exaustora de vácuo, gerador de pulso DC, temperatura, e medidores de pressão. O material em pó é colocado numa matriz cilíndrica e pressionado entre as matrizes e punção. Na pressão e pulso energizado, a temperatura atinge altíssimos valores de forma rápida, resultando na produção de um sinterizado de alta qualidade em poucos minutos. A pressão é transferida para os dois cilindros que são também usados simultaneamente como eletrodos. Tudo é construído dentro de uma câmara de arrefecimento de água à vácuo. O gerador de pulso produz corrente elétrica que flui através dos pistões de grafite, da amostra a ser sinterizada e particularmente através da matriz de grafite. Portanto, a matriz e os punções são fabricados de um material com ótimas propriedades de condutividade elétrica, que deve ser adequado para resistir a altas temperaturas e pressões. O material mais comumente escolhido para isso é o grafite e carbeto de tungstênio. O carregamento mecânico é independente da geração de calor e pode ser constante ou variável durante o processo de sinterização. A corrente elétrica pode ser pulsada DC (Direct Current) ou não-pulsada (SUAREZ et al., 2013; SAHEB et al., 2012; CINERT, 2018).

Segundo Saheb et al. (2012) a descarga DC pode gerar a faísca e, conseqüente, plasma, pressão de impacto por faísca, aquecimento por efeito Joule, e um efeito de difusão por campo elétrico. No SPS, a sinterização é assistida pelo pulso de voltagem on-off DC comparado com a sinterização convencional por pressão à quente convencional. De acordo com Saheb et al.

(2012) e Suarez et al. (2013) quando a descarga por faísca surge em uma lacuna ou no ponto de contato entre as partículas de um material, um estado de alta-temperatura local da ordem de 10000 °C é gerado momentaneamente resultando na evaporação e fusão na superfície das partículas do pó, e pescoços (“necks”) são formados ao redor da área de contato entre as partículas. A aplicação de pressão auxilia no fluxo de deformação plástica do material. A Figura 20 ilustra o fluxo de corrente pulsada DC através das partículas.

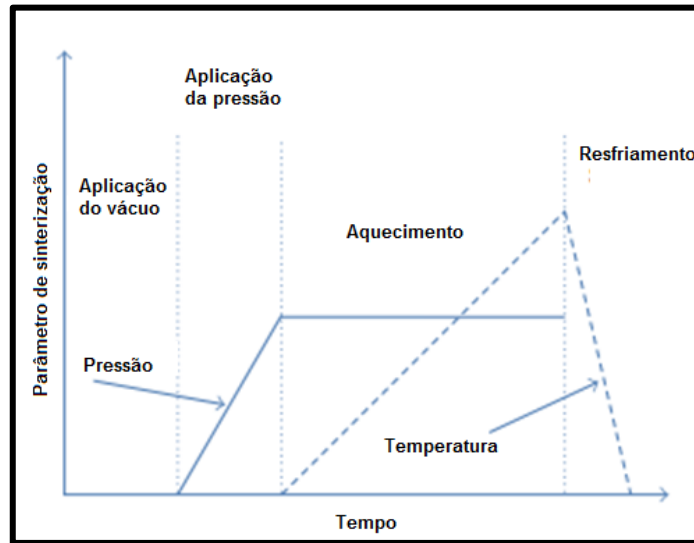
Figura 20 – Fluxo de corrente pulsada através das partículas.



Fonte: Adaptado de Saheb et al. (2012)

O controle da temperatura de sinterização é possível através da configuração da manutenção com o tempo, taxa de aquecimento (variação da temperatura com o tempo), duração do pulso, e corrente de pulso e voltagem (SAHEB et al., 2012). Frequentemente, o SPS é realizado em quatro principais estágios como mostrado na Figura 21. Liu et al. (2018), sinterizaram metais duros utilizando uma curva dessa configuração e como parâmetro utilizou a temperatura de sinterização, demonstrando cada etapa.

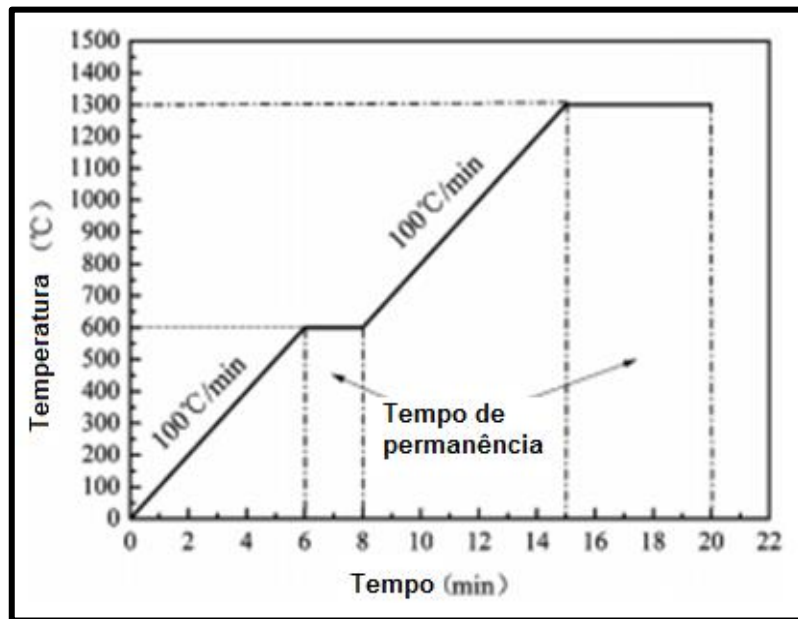
Figura 21 – Etapas no processo de sinterização.



Fonte: Adaptado de Saheb et al. (2012)

O primeiro estágio é feito para remover gases e criar o vácuo. No segundo estágio é aplicada a pressão e seguindo para o terceiro estágio a amostra é aquecida por resistência e finalmente o resfriamento no quarto estágio (SAHEB et al., 2012). Liu et al. (2018) utilizou uma curva demonstrando apenas do tipo do terceiro estágio, aquecimento, onde nesse estágio o aquecimento ocorreu numa razão de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$ geralmente é o parâmetro adotado), na transição do segundo para o terceiro estágio manteve a amostra numa determinada temperatura em um intervalo de tempo. Segundo Suarez et al. (2013) a razão de aquecimento depende da geometria da amostra, sua condutividade térmica e propriedades elétricas, e do fornecimento de eletricidade ao pó. Altas taxas de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ podem ser atingidos em alguns casos. A Figura 15 mostra a curva utilizada por Liu et al. (2018).

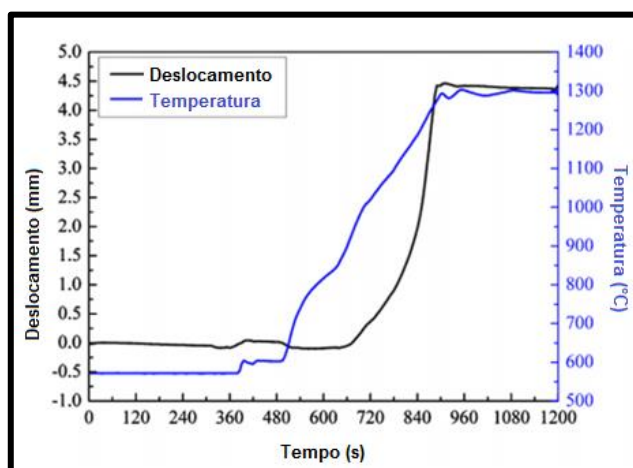
Figura 22 – Exemplo de curva de processo de sinterização.



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2018)

Na Figura 23 é mostrada um exemplo de curva de deslocamento do pistão em função do tempo fornecida no processo e que mostra informações importantes a respeito da densificação do material. Segundo Tang et al. (2017) a curva de deslocamento é basicamente descrita da seguinte forma: os pós compactados se contraem com o aumento da força e da temperatura e a distância entre as partículas de pós são reduzidas e se inicia um rearranjo entre elas, em que reduz diretamente a quantidade e tamanho dos poros. O fluxo de contração pode ser descrito como a derivada da curva de deslocamento. De acordo com os resultados descritos por Liu et al. (2018) e Tang et al. (2017) nos momentos iniciais ocorre uma expansão do compacto, o que faz com que a curva mostre um deslocamento muito pequeno e em seguida quando atinge determinada temperatura, uma rápida contração se inicia. De acordo com Tang et al. (2017) a contração pode ser atribuída a deformação plástica, rearranjo das partículas bem como difusão superficial e no contorno de grão.

Figura 23 – Curva de deslocamento do pistão e variação de temperatura



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2018)

2.5.1 Desenvolvimentos de pesquisas usando SPS

Como já discutido em seções anteriores, as propriedades do material possuem forte influência da microestrutura resultante do processo. A temperatura de sinterização, processo empregado, tempo de permanência, distribuição de tamanho de partícula, pressão e composição do metal ligante, são parâmetros essenciais para o resultado da microestrutura. Nessa seção é discutido alguns resultados de trabalhos que empregaram o processo de sinterização por SPS, demonstrando o comportamento do material após o processo.

Existem diversos trabalhos que visam o estudo da utilização de ligantes alternativos ao Cobalto, tanto utilizando SPS como método de sinterização, quanto outros métodos convencionais. Um destes é o trabalho de Rong et al. (2012), que utilizando SPS, fabricou metais duros, utilizando carbeto de tungstênio como a matriz dura e Níquel como ligante e comparou as propriedades com metais duros WC-Co. As principais observações feitas foram as seguintes:

- As amostras WC-Ni, para a mesma fração de ligante, tiveram menor densificação, o que ocorre devido a existência de micro-poros;
- A dureza das amostras WC-Ni é maior do que para as amostras WC-Co;
- Valores em torno de 10% muda o modo de fratura ao longo da matriz ligante.

Outra pesquisa que apresenta uma análise de metais duros com ligante alternativo foi a de Ghasali et al. (2019), que utilizou silício, verificou uma dureza de WC-Si maior do que para WC-Co, devido a formação de uma fase WSi_2 que pode proporcionar isso.

Langa et al. (2018) sinterizaram através de SPS amostras de WC-Co com substituição parcial de Co por ZrO_2 e Y_2O_3 . Os resultados de alta densificação alcançados pela ótima combinação desses elementos proporcionaram melhorias significativas nas propriedades de dureza e tenacidade à fratura.

Além de pesquisas como as citadas anteriormente, alguns autores analisaram o comportamento das propriedades de metais duros WC-Co, sinterizados por SPS, com a variação da composição de ligante. É o caso de Kui et al. (2018), que fabricou amostras WC-Co, para composições que variam entre 4 e 14% de cobalto. Suas principais observações foram:

- O método SPS proporciona melhor compatibilidade química entre os elementos, e, se comparado a outros processos convencionais, o aumento de fase ligante não induz o surgimento de fases deficientes de carbono;

- O aumento de ligante proporciona aumento de tenacidade a fratura e diminuição da dureza;

- A densidade e tamanho de grão aumentam com o aumento de fase ligante;

Outros autores puderam comparar o método SPS com métodos convencionais. Um destes trabalhos que podem ser encontrados é o de Wei et al. (2012), onde comparam amostras WC-Co fabricadas por SPS com amostras feitas por HIP. Os principais pontos entre essas amostras são:

- Amostras fabricadas por SPS possuem maior dureza do que amostras sinterizadas por HIP, porém menor tenacidade a fratura e resistência a ruptura transversal;

- As amostras sinterizadas por SPS, nos parâmetros empregados, apresentaram fases deficientes de carbono;

Outras pesquisas como a de Garbiec e Siwak (2019), puderam verificar em metais duros WC-Co, o surgimento de fase deficiente de carbono, porém em amostras WC-6%Co, ou seja, com quantidades reativamente baixas de ligante, o que segundo Kui et al. (2018) é uma das causas do surgimento desse tipo de fase.

Diante dessas discussões é possível verificar que o método de sinterização por corrente pulsada se mostra bastante eficiente, e por isso é amplamente empregado para sinterização de metais duros, principalmente quando se deseja estudar ligantes alternativos.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os métodos experimentais utilizados para o processamento e caracterização dos pós e amostras sinterizadas.

3.1 Preparação das misturas (Invar – Fe36%Ni, WC-10%Invar e WC-10%Co)

Os processos de moagem e mistura dos elementos foram realizados no moinho vibratório de alta energia do tipo SPEX 8000. A pesagem é feita na balança Semi-Analítica Modelo Gehaka BG440.

A Tabela 6 exhibe as características fornecidas pelos fabricantes dos pós comerciais utilizados nesta pesquisa.

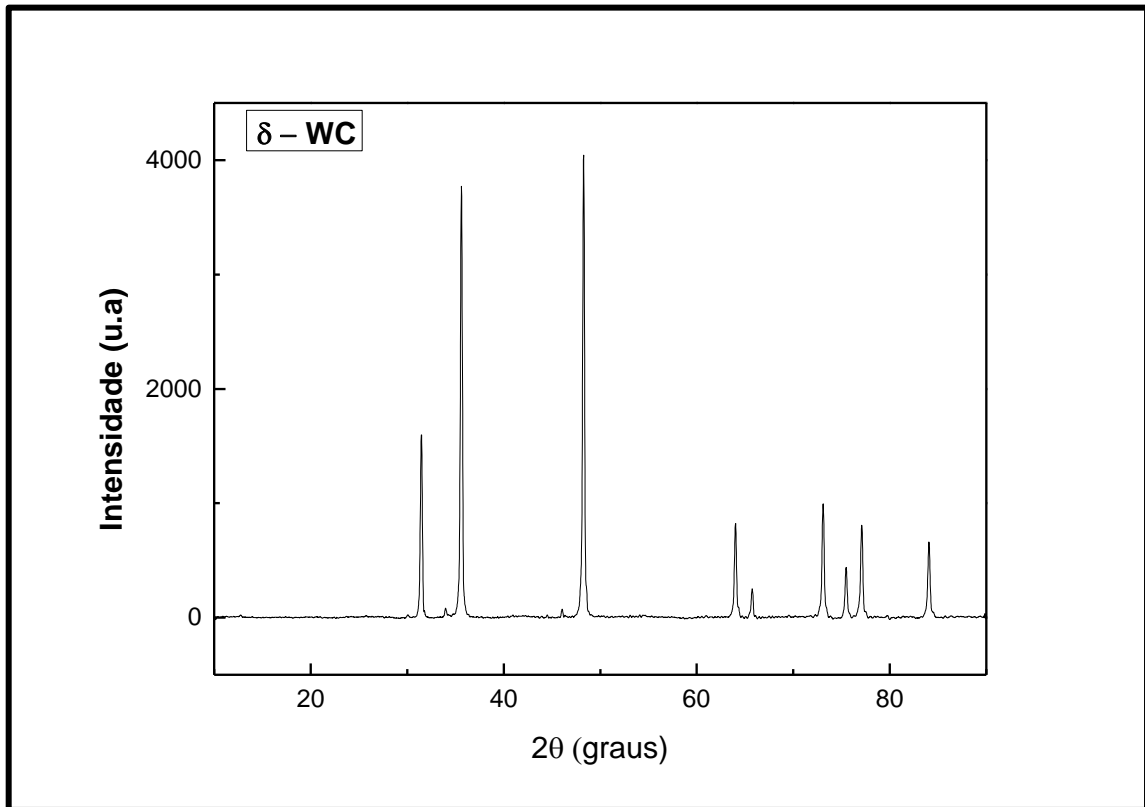
Tabela 6 – Especificações dos pós comerciais

Material	Fornecedor	Especificações
Carbeto de Tungstênio (WC)	Shanghai Xinglu Chemical	Pureza: 99,9% Tamanho de partícula: 400-500 nm
Cobalto (Co)	Umicore – Cobalt & Speciality Materials	Pó atomizado, esférico a irregular Tamanho de Partícula < 1,2 µm Pureza: 99,5% Co
Ferro (Fe)	Metalpó	Pó atomizado, esférico a irregular Tamanho médio de Partícula: 50 µm
Níquel (Ni)	Metalpó	Pó atomizado, esférico a irregular Tamanho médio de Partícula: 59 µm

Fonte: Elaborada pelo autor

A análise de difração de raios X do de Carbeto de tungstênio (WC) é mostrada na Figura 24. É possível verificar que, de acordo com os picos mais intensos apresentados no padrão, o pó é majoritariamente composto pela fase cristalina δ -WC (HC – Hexagonal Compacta).

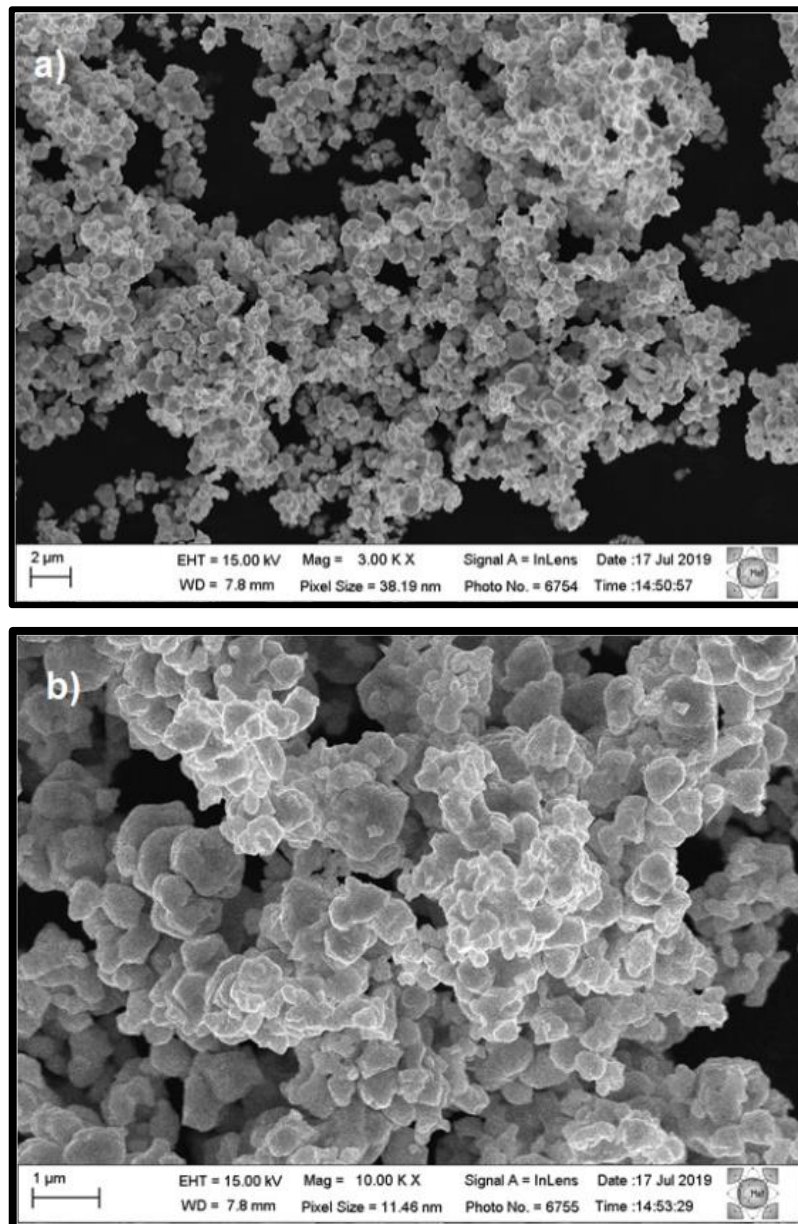
Figura 24 – Difração de raios X do pó comercial de Carbeto de tungstênio.



Fonte Elaborada pelo autor

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós de Carbeto de tungstênio (Figura 25) mostra que a forma e tamanho das partículas somente foram possíveis de serem vistas a partir de elevadas ampliações. Isso confirma a informação já citada anteriormente, da faixa de tamanho de partícula, onde a classe de tamanho de partícula dos pós de WC é ultrafina. Pode ser verificado também que as partículas possuem formato irregular.

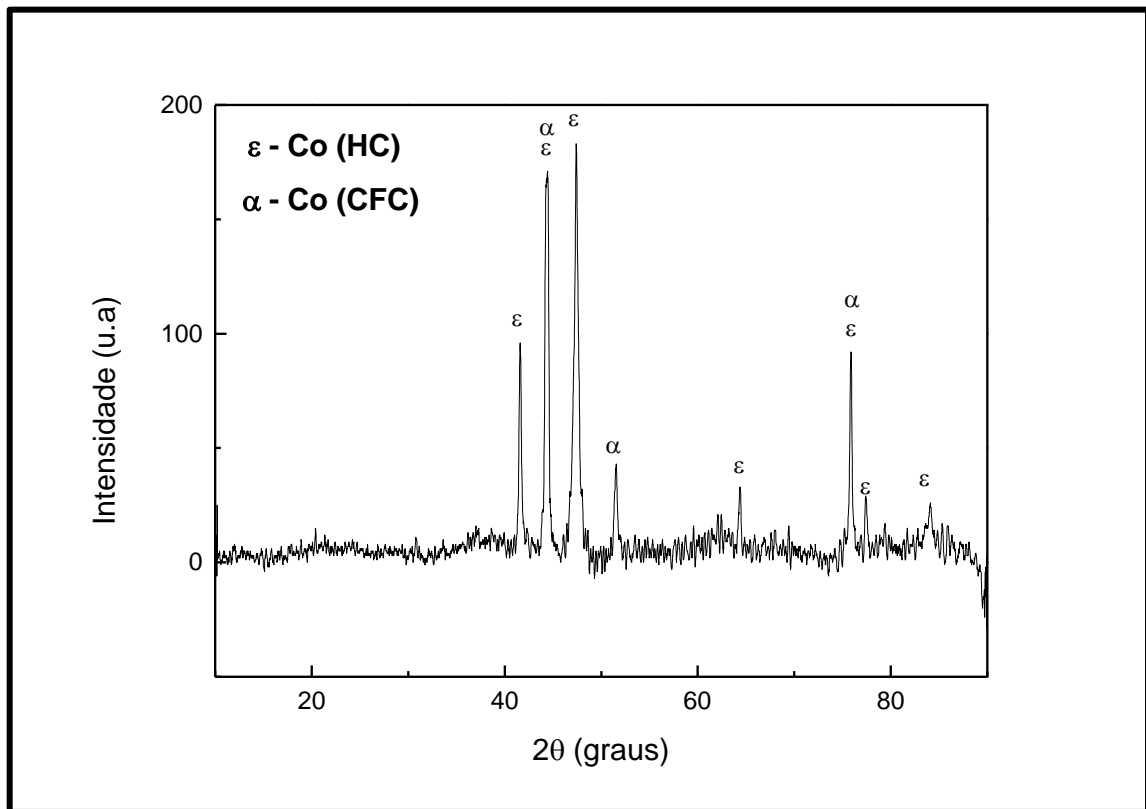
Figura 25 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Carbeto de tungstênio (WC)



Fonte Elaborada pelo autor.

A análise de difração de raios x realizada no pó de Cobalto (Co) é mostrada na Figura 26. Os picos que se apresentam no padrão mostram que o cobalto é composto apenas por duas fases, Cobalto com estrutura cúbica de face centrada (α -Co) e estrutura Hexagonal Compacta (ϵ -Co). Este último é a fase majoritária.

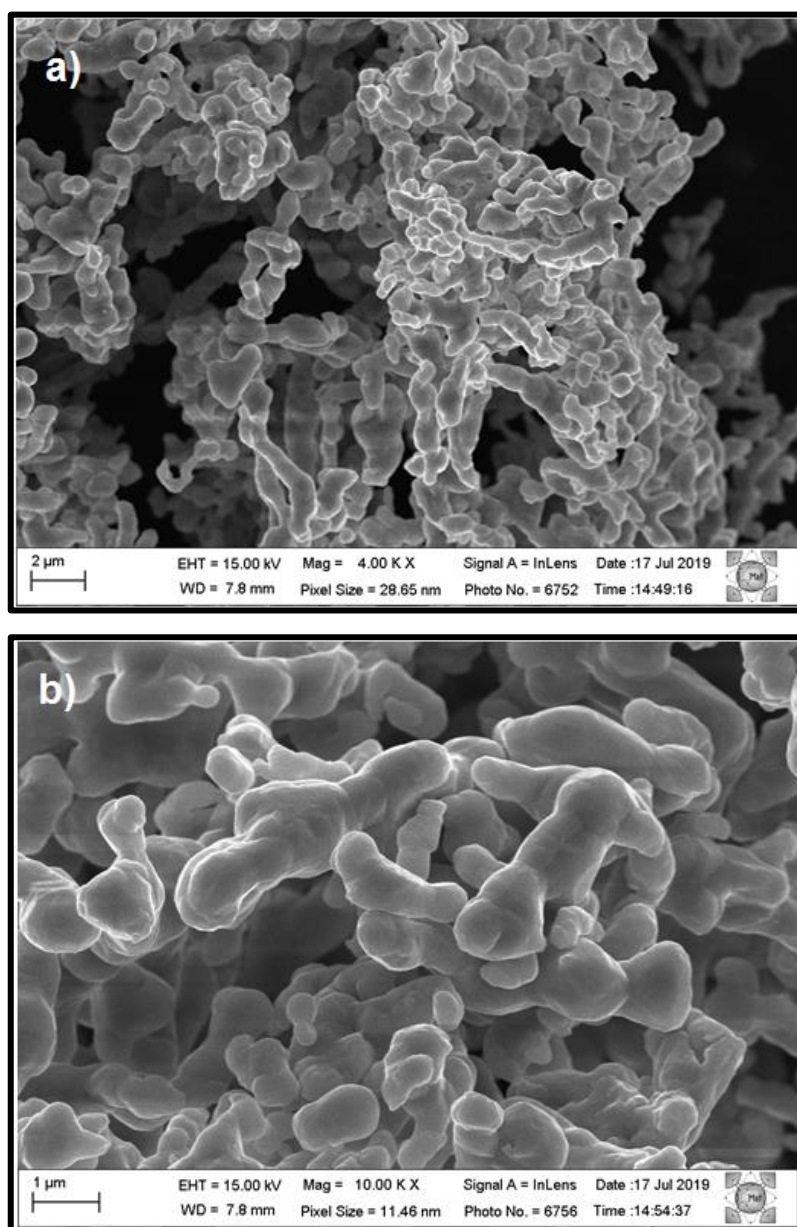
Figura 26 – Difração de raios X do pó comercial de Cobalto.



Fonte Elaborada pelo autor.

A microscopia eletrônica de varredura realizada no pó de Cobalto é mostrada na Figura 27. No que se refere ao tamanho e forma das partículas, é possível verificar que essas duas características puderam ser observadas somente quando grandes ampliações foram feitas. Os pós de Cobalto possuem tamanho da ordem de escala ultrafina e sua forma irregular alongada.

Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Cobalto (Co)



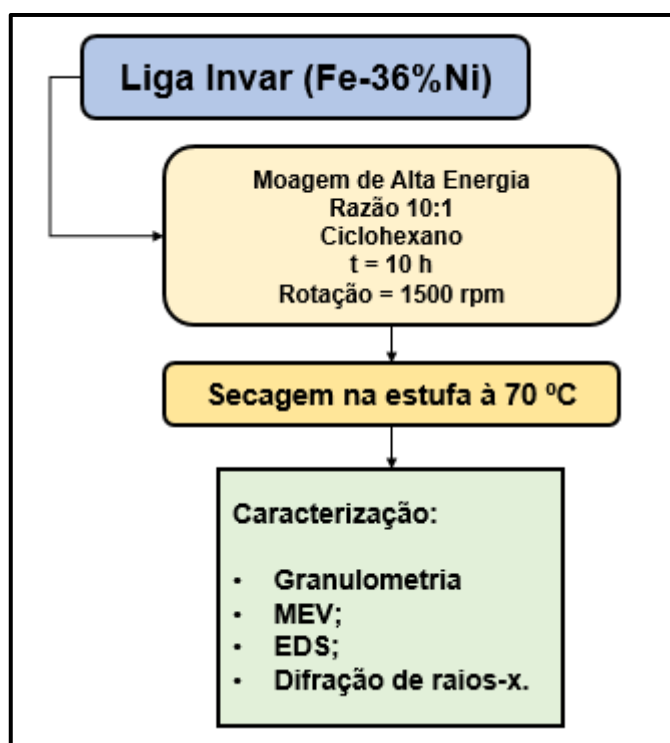
Fonte Elaborada pelo autor.

Antes de realizar a mistura WC-10%Invar, é necessário produzir a liga Invar. Para isso, é necessária a realização da moagem de alta energia (MAE) do ferro e níquel na proporção Fe-36%Ni, o fluxograma da Figura 28 ilustra essa etapa. Os parâmetros foram definidos com base nos ótimos resultados alcançados por Araújo (2018) que preparou misturas semelhantes e obteve como melhor tempo de moagem o intervalo de 10 horas.

O pó do ligante alternativo foi preparado com 6,4 g de ferro e 3,6 g de níquel de modo a totalizar 10 g. A moagem foi feita com jarra de aço inox 316L e bolas de aço Cr52000 para evitar contaminação da liga. A razão bola:massa é de 10:1, sendo, portanto, utilizado 100 g de

bolas. O volume preenchido foi de 75 % do volume interno da jarra sendo esse o limite. O ciclohexano (C_6H_{12}), fornecido pela Neon Comercial, foi utilizado como meio de proteção para evitar oxidação e demasiado aumento de temperatura dos elementos durante o processo.

Figura 28 – Preparação da liga Invar



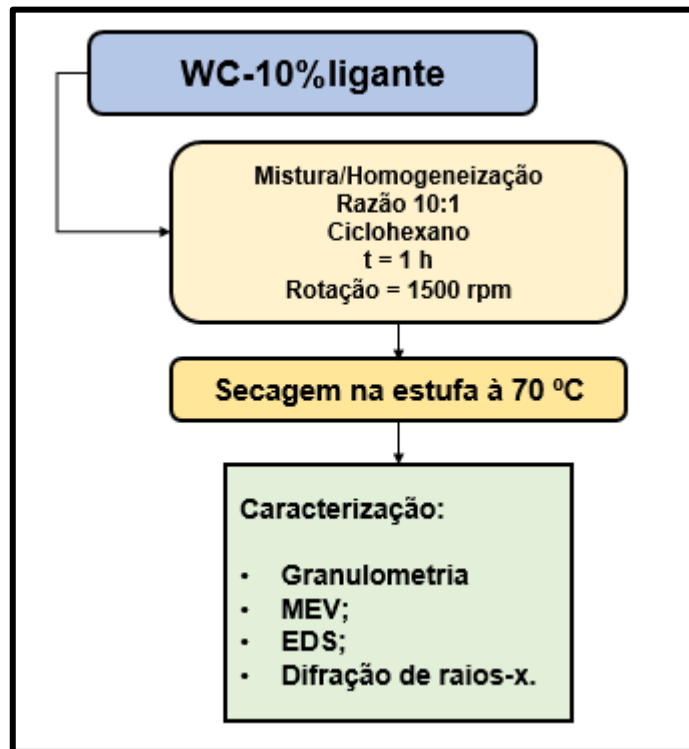
Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo total de moagem foi de 10 horas mais paradas realizadas a cada 30 min para resfriamento por 15 min. A secagem foi feita na estufa Olidef cz linea à 70 °C.

3.1.1 Mistura dos pós (WC-10%Invar e WC-10%Co)

Os pós de carbetto de tungstênio e liga foram misturados na proporção de WC-10%ligante, sendo uma mistura/homogeneização com liga Invar e a outra com ligante cobalto. A mistura é realizada na jarra e bolas de metal duro nos mesmos parâmetros da etapa anterior, porém com um tempo de 1 hora, com parada em 30 min para resfriamento por 15 min. Todos os materiais utilizados são limpos com álcool isopropílico entre a mudança de mistura de um ligante para o outro para evitar contaminação. A Figura 25 resume o fluxograma desta etapa.

Figura 29 – Preparação dos pós de WC-10%ligante

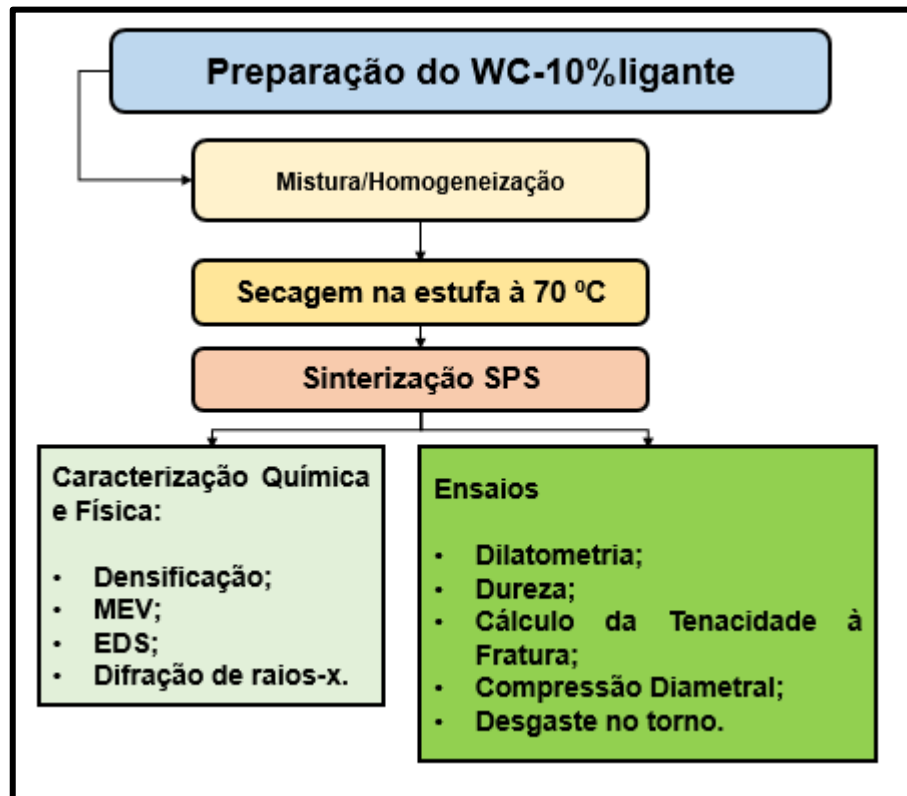


Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 Preparação das amostras

O fluxograma da rota geral de preparação dos sinterizados é mostrado na Figura 30. As amostras são obtidas desde a mistura dos pós até a sinterização e limpeza.

Figura 30 – Preparação dos sinterizados



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.1 Sinterização por Corrente Pulsada (Spark Plasma Sintering)

Nesta etapa os pós oriundos da mistura passam por três etapas:

- Pesagem;
- Montagem na matriz (Ver Figura 33);
- Sinterização SPS.

Os parâmetros de sinterização são baseados nos valores encontrados na literatura. Optou-se por adotar os valores utilizados por Rosa (2019) por ter proporcionado bons resultados nos cermets. Os parâmetros são listados abaixo:

- Temperaturas de permanência (Patamar Isotérmico): 1100 – 1200 – 1300 °C (para as amostras WC-10%(Fe-Ni)) e 1200 °C (Para as amostras WC-Co);
- Taxa de aquecimento de 65 °C/min;
- Pressão de 35 MPa;

Para esse procedimento é necessária a pesagem da quantidade de pós estimada por amostra. A partir da densidade de cada elemento e volume desejado, é possível, com a utilização da regra das misturas (German, 1992), calcular a densidade teórica e a massa da mistura. A Equação 1 é utilizada para realizar esse procedimento.

$$\rho_{mistura} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{V_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

A Tabela 7 mostra os valores de densidade dos elementos e a densidade teórica da mistura calculada pela Equação 1.

Tabela 7 – Densidade Teórica das misturas

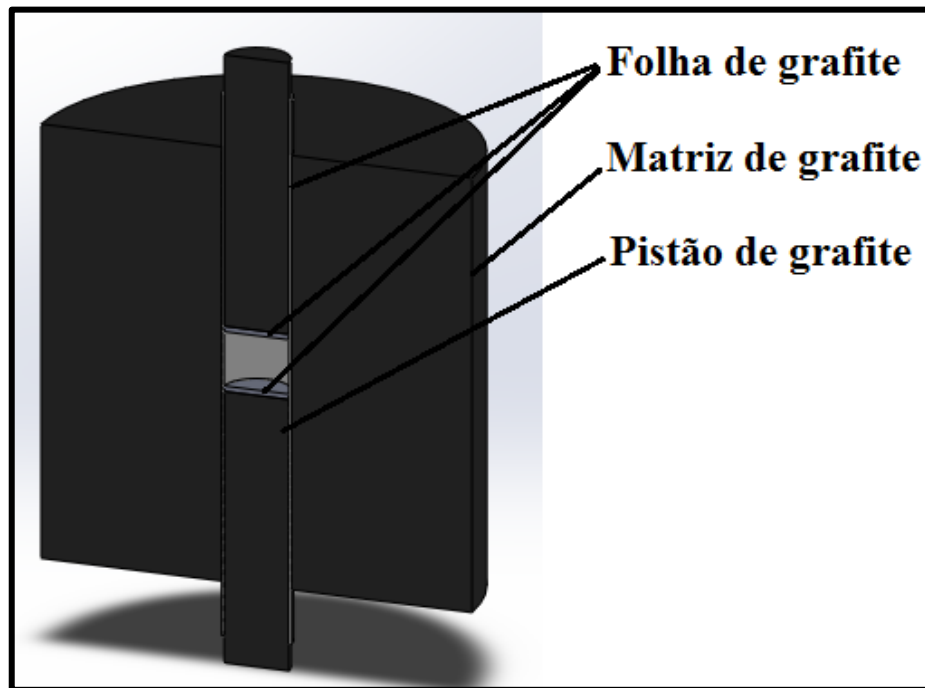
Material	Densidade (g/cm³)	Mistura	Densidade Teórica (g/cm³)
WC	15,63	Invar (Fe36%Ni)	8,21
Fe	7,87	WC-10%Invar	14,33
Ni	8,902	WC-10%Co	14,52
Co	8,85	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram desenvolvidos dois grupos de amostras, os quais se dividem entre o grupo I (5 mm de diâmetro e 3 mm de altura), que são amostras para caracterização de fases e microestrutural, e o grupo II (5 mm de diâmetro e 5 mm de altura), que são amostras para os ensaios mecânicos. Para o WC-Invar foram desenvolvidas 6 amostras para o grupo I e 12 amostras do grupo II. Para o WC-Co foram desenvolvidas 2 amostras para o grupo I e 4 amostras do grupo II. Portanto, utilizando a regra das misturas, Equação 1, e que durante o processo de preparação dos pós ocorre uma perda de 20%, estima-se que 33 gramas de carbeto de tungstênio (WC), 2,7 gramas de Invar e 1 grama de cobalto são utilizados para produzir as amostras.

Para a sinterização, os pós são colocados na matriz. A matriz é montada conforme a Figura 31.

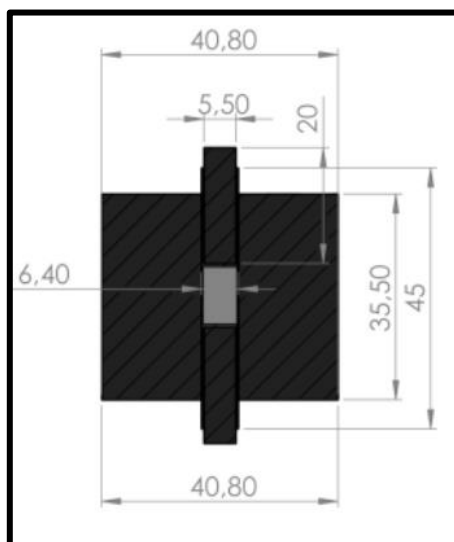
Figura 31 – Matriz de grafite



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 32 mostra a vista em corte da matriz de grafite. As dimensões de diâmetro e comprimento dos pistões e do furo da matriz são estimadas com relação as dimensões desejadas da amostra.

Figura 32 – Dimensões da matriz de grafite

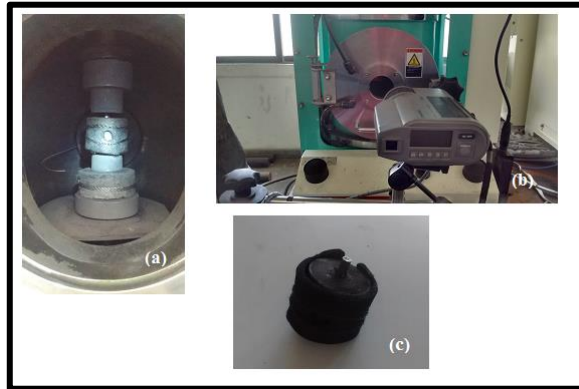


Fonte: Elaborada pelo autor.

A matriz, envolvida com a manta térmica, é mostrada na Figura 33 (c). Após a montagem da matriz, ela é posicionada na sinterizadora (ver Figura 32 (a)). A máquina de sinterização é a DR SINTER LAB JR – Modelo SPS 211 LX (Ver Figura 34). O

posicionamento deve ser feito de forma cuidadosa, a fim de evitar a quebra dos pistões durante o processo, o conjunto deve ficar o mais alinhado possível.

Figura 33 – Sinterização. (a) Matriz posicionada. (b) Pirômetro. (c) Matriz montada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após isso a máquina é acionada e o processo se inicia. O pirômetro é posicionado em direção a matriz (Ver Figura 32 (b)).

Figura 34 – Reator SPS



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Limpeza das amostras

Após a sinterização, é necessário remover as rebarbas nas amostras e o grafite que se aprisiona no material. Os passos para a limpeza das amostras são listados abaixo:

- Esmerilhamento;
- Lixamento;
- Limpeza na máquina de ultrassom.

As amostras são esmerilhadas para remoção das rebarbas de forma que suas superfícies se tornem mais uniformes. Após isto, são lixadas com lixas 80, 100 e 220 de forma que se

remova o grafite excessivo. Mesmo após o lixamento, ainda resta grafite em pequenas quantidades é necessária a remoção com a utilização da máquina de ultrassom. As amostras são colocadas em “banho maria” imersas em água destilada e permanecem por 40 min no ultrassom. Após esta etapa, são secadas na estufa à 70 °C por 40 min.

3.3 Preparação metalográfica

As amostras destinadas à caracterização microestrutural e química são preparadas de acordo com as etapas listadas abaixo:

- Embutimento à quente;
- Lixamento 1 (Lixa 80 e 100);
- Lixamento 2 (Lixa diamantada 40 μm);
- Polimento 1 (Lixa 10 μm);
- Polimento 2 (pasta diamantada 1 μm);
- Polimento 3 (pasta diamantada 0,6 μm);
- Limpeza em ultrassom;

3.4 Medição de densificação

A densificação é um termo que se refere a porcentagem da densidade experimental, pós-sinterização, atingida do valor teórico calculado pela regra das misturas (ver Equação 1). Essa característica influencia diretamente nas propriedades mecânicas do material. A densidade experimental é obtida de duas formas, pela medição geométrica e o método de Arquimedes para monólitos porosos.

A medição da densidade geométrica segue as seguintes etapas:

- 1) Medição das dimensões do corpo de prova;
- 2) Pesagem (massa seca, m_c em gramas);
- 3) Cálculo da densidade pela Equação 2;

$$\rho = \frac{m_c}{V} \quad (2)$$

Onde:

m_c : Massa Seca (g)

V: Volume (cm³)

A determinação da densidade pelo método de Arquimedes segue as seguintes etapas:

- 1) Pesagem na balança de precisão (massa seca, m_C em gramas);
- 2) Determinação da massa aparente através do aparato;
- 3) Determinação da massa úmida. A amostra é colocada em um béquer com a água submetida a uma temperatura de 150 °C por um tempo de 45 min, e, com isso tendo tempo suficiente para penetrar nos poros.
- 4) Pesagem da amostra “molhada” na balança;
- 5) Cálculo da densidade de Arquimedes (MAZALI, 2009) (Equação 3).

$$\rho = \left(\frac{m_C}{m_U - m_A} \right) \rho_{H_2O} \quad (3)$$

Onde:

m_C : Massa do compacto seca (g);

m_U : Massa Úmida (g);

m_A : Massa Aparente (g);

ρ_{H_2O} : Densidade da água a temperatura ambiente.

A densificação é calculada através da Equação 4. Também chamada de densidade relativa esta possui a unidade em porcentagem.

$$\rho\% = \left(\frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórico}} \right) 100 \quad (4)$$

A duas medições de densidade são realizadas com o objetivo de verificar as diferenças entre ambas, e, a que possa fornecer um resultado mais preciso do comportamento de densificação do sinterizado. A densidade de Arquimedes considera-se os poros superficiais enquanto que a densidade geométrica considera a porosidade em toda amostra.

3.5 Medição da Dureza

O teste adotado para a medição de dureza é o teste de dureza Vickers. O teste é realizado com um penetrador de diamante, que possui uma base piramidal quadrada com ângulo entre as faces de 136°.

A carga de 30 kgf é aplicada por um período de tempo de 10 segundos. Após isto, as amostras são levadas até o microscópio para medição das diagonais. Todos os requisitos do ensaio são seguidos de acordo com a norma ASTM E140-12b e ASTM E-92-82. A dureza é determinada a partir da Equação 5.

$$HV = \frac{P * \text{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \quad (5)$$

Em que:

P: Carga aplicada;

A: Ângulo entre as faces do penetrador;

d: Diagonal média da penetração $\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)$.

3.6 Cálculo da Tenacidade à Fratura K_{IC}

A tenacidade à fratura é uma propriedade muito importante que diz respeito a resistência à propagação de trincas no material quando submetido a tensões críticas. Ferramentas de corte são submetidas a impactos sucessivos devido à natureza do processo de usinagem, portanto, devem possuir boa tenacidade.

O cálculo da tenacidade à fratura K_{IC} feito neste trabalho utiliza a carga submetida no ensaio de dureza, o valor da dureza e a soma das trincas nos vértices da penetração. O valor dessa propriedade diz respeito ao quão resistente o material é a propagação de trincas Ghasali et al. (2019).

A tenacidade a fratura K_{IC} é obtida através a Equação 6 (ISO 28079:2009).

$$K_{IC} = 0,0028 \sqrt{\frac{HV * P}{\Sigma l}} \quad (6)$$

Onde:

K_{IC} : Tenacidade a Fratura (MPa.m^{1/2});

HV: Dureza Vickers (MPa);

P: Carga de penetração (N);

$\sum l$: Somatório do comprimento das trincas.

3.7 Ensaio de Compressão Diametral

A resistência a compressão dos sinterizados foi determinada através do ensaio de compressão diametral Brazilian Disc. O corpo de prova é submetido a uma carga de compressão na direção radial, ou seja, sua posição durante o ensaio é como a de um disco com as faces perpendiculares a superfície horizontal.

Este ensaio é indicado para materiais cerâmicos ou frágeis e materiais com dureza elevada. Uma das formas de se executar este ensaio é submetendo o corpo de prova a um carregamento sendo aplicado por dois pratos, sendo que o inferior é estático e o superior é movido pela máquina de ensaio (LI; LAI; LIU, 2019).

A tensão compressiva máxima média, ou tensão de resistência, neste tipo de ensaio pode ser estimada de uma forma analítica pela Equação 7 ASTM (2016).

$$\sigma_t = \frac{2P_{m\acute{a}x}}{\pi t D} \quad (7)$$

Onde:

σ_t : Resistência a compressão (MPa);

$P_{m\acute{a}x}$: Carga máxima durante o ensaio (N);

t: Espessura do corpo de prova (mm);

D: Diâmetro do corpo de prova (mm).

De acordo com Li, Lai e Liu (2019), uma boa aproximação para o módulo de elasticidade no ensaio de compressão diametral pode ser feita pela Equação 8.

$$E = \frac{1}{2} \frac{\sigma_t}{\varepsilon_{0,5}} \quad (8)$$

Onde:

E : Módulo de Elasticidade em GPa;

$\varepsilon_{0,5}$: Deformação correspondente a metade da resistência a compressão diametral.

A máquina utilizada para realizar o ensaio é uma máquina Instron modelo 5582. A máquina registra a força e o deslocamento até o rompimento do corpo de prova. A velocidade de ensaio adotada é de 1 mm/min.

3.8 Desgaste em Torno Convencional

O ensaio de desgaste das amostras foi realizado através do torneamento cilíndrico no aço AISI 4140. O torno utilizado para este teste é o modelo ROMI TORMAX 20A disponível no Laboratório das prensas do Setor de Materiais Super Duros – SMSD/UENF. As amostras são fixadas em um porta-amostra (porta-ferramenta adaptado) de aço 1040 (Ver Figura 35).

Figura 35 – Porta-Ferramenta



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise do desgaste e os parâmetros empregados foram adotados conforme recomenda a norma ISO-3685. O ensaio é realizado a seco, o objetivo é submeter o material as condições mais severas a fim de proporcionar o alcance do critério de vida mais rapidamente. A Tabela 8 resume os parâmetros e característica da peça. A Tabela 9 resume os parâmetros e condições de ensaio adotados para este teste.

Tabela 8 – Características da peça

Peça	
Material	Aço AISI 4140
Comprimento usinado (mm)	250
Diâmetro (mm)	150

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Características do ensaio

Parâmetros de ensaio	
Velocidade de Corte (m/min)	100
Avanço (mm/rot)	0,6
Profundidade de Corte (mm)	0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

O desgaste foi medido a cada passe com o auxílio do microscópio DAITE – modelo BW-400X, fixado no torno sempre na mesma posição (ver Figura 36).

Figura 36 – Medição do desgaste.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.9 Análise microestrutural

A análise macroestrutural é feita em dois tipos de microscopia, ótica Confocal (laser), onde foi utilizado o Microscópio Confocal Olympus, e a eletrônica de varredura (MEV). No primeiro método verificamos a porosidade superficial e distribuição de poros, para isso utilizou-se o software ImageJ para destacar os poros processando a imagem pelas cores escuras mais intensas e assim facilitar a visualização da porosidade. No segundo, o objetivo é analisar a morfologia dos grãos de WC, verificar sua homogeneidade e analisar se houve o aparecimento de fases deficientes de carbono.

A microscopia eletrônica de varredura é realizada no equipamento FEG-ZEISS, o qual também faz análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), essa sendo feita para verificar, através de mapeamento, a distribuição dos elementos em regiões estratégicas na microestrutura.

A medição de tamanho de WC na microestrutura é realizada nas imagens de MEV com o auxílio do software ImageJ. O método de medição é feito medindo cada partícula e calculando a média dessas medições, obtendo assim um valor de diâmetro médio.

3.10 Análise de fases por Difração de raios-X

A difração de raios-x tem como objetivo verificar as fases cristalinas formadas no material, e, com isso, comparar esses resultados com os diagramas de fases em ligas, e assim fazer uma associação. Essa análise foi feita nos pós iniciais e nos pós resultantes da mistura (WC-ligante) e moagem (Invar – Fe36%Ni). Para isso, o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, situado no departamento de materiais (DEMAT) da UFRN. A Tabela 11 resume os parâmetros utilizados e características da máquina. Os pós foram analisados com faixa de varredura de $10 \leq 2\theta \leq 90$.

Tabela 10 – Parâmetros adotados para difração de raios X.

Condições de medição			
Tubo de raios X		Varredura	
Radiação	Cu-K α	Faixa de Varredura (graus)	$10 \leq 2\theta \leq 120$
Voltagem (kV)	40	Passo (graus)	0,02
Corrente (mA)	30	Velocidade de varredura (graus/min)	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

A interpretação qualitativa dos difratogramas fornecidos na análise é feita através da comparação com as fichas PDF2003, do banco de dados no software Panalytical X'pert HighScore Plus 2.0a, e as fichas obtidas no banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) através do acesso pela Capes. Os difratogramas foram tratados no software para que pudessem ser interpretados e comparados.

3.10.1 Tamanho médio de cristalito e microdeformação

A partir da obtenção e análise dos difratogramas do pó de Invar, é possível determinar o tamanho médio de cristalito e a microdeformação. Essa informação fornece uma associação da formação de solução sólida na MAE com a diminuição do tamanho médio de cristalito e aumento da microdeformação. A análise foi feita calculando para os pós de ferro e níquel e para a liga Invar oriunda da MAE. A Equação 9 apresenta a equação de Scherrer utilizada para o cálculo do tamanho médio de cristalito (Cullity, 1956; Monshi et al., 2012).

$$t = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos(\theta)} \quad (9)$$

Onde:

t é o tamanho médio de cristalito;

β é a largura da meia altura do pico de maior intensidade, em radianos;

λ é o comprimento de onda do elemento que gerou a emissão da radiação;

K é a constante de proporcionalidade, que pode ser adotada como 0,91;

θ é o ângulo onde ocorreu o pico de maior intensidade, em radianos

A microdeformação é obtida através da Equação 10 (Nekouei et al, 2018; Maia, 2005 apud Delhes et al, 1982).

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4} \cot(\theta) \quad (10)$$

Onde:

$\beta_G = \beta$ é largura da meia altura do pico de maior intensidade, em radianos.

3.11 Medição granulométrica

A medição do tamanho médio das partículas dos pós moídos (liga Invar) e dos pós misturados (WC-ligante) foi realizada no equipamento CILAS 1064. A medida é feita no modo líquido, podendo medir partículas na faixa de 0,04 – 500 μm .

3.12 Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi utilizado com o objetivo de obter as informações acerca do comportamento de dilatação das amostras WC-10%Invar e WC-10%Co, ambas sinterizados com patamar isotérmico de 1200 °C. A principal propriedade obtida nessa análise é o coeficiente de expansão térmica (CET). O equipamento mede a variação dimensional da amostra em função da temperatura e do tempo. Os parâmetros empregados foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura máxima 800 °C.

O dilatômetro utilizado é o NETZSCH DIL 402 C que permite a utilização de uma atmosfera de argônio. Toda estrutura e o equipamento é disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME).

4 Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações químicas e mecânicas das amostras, bem como também a caracterização dos pós. Esta apresentação se inicia com as curvas de temperatura, pressão e deslocamento dos pistões durante os processos de sinterização. Após isto, é brevemente apresentado a densificação dos sinterizados. Em seguida, as propriedades mecânicas em função da temperatura de sinterização são apresentadas.

4.1 Caracterização dos pós preparados

Nesta seção são apresentadas as análises físicas e químicas dos pós misturados (WC-Co e WC-(Fe-Ni)), e da moagem da liga Invar (Fe-36%Ni).

4.1.1 Análise da liga Invar

A Figura 37 mostra os difratogramas dos pós de ferro, níquel e da liga Invar (Fe36%Ni). Os difratogramas referentes ao ferro e o níquel mostram que os pós são constituídos majoritariamente por fases desses elementos, não mostrando picos característicos de impurezas ou fases de óxidos. A partir da comparação das fichas do ICSD com os difratogramas dos elementos é possível verificar que o Ferro apresenta fase com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e o Níquel apresenta fase com estrutura cristalina cúbica de face centrada.

É possível verificar, a partir da análise dos picos do padrão para a liga Invar, que o processo de moagem promoveu a formação da solução sólida Fe-Ni. Isso pode ser explicado pela boa solubilidade que esses dois elementos possuem entre si, pois sua semelhança estrutural e atômica são duas razões para isto. Além disso, o alargamento dos picos demonstra que houve o possível refinamento das partículas e o deslocamento dos picos do ferro para novas posições angulares demonstram que houve a dissolução do níquel no ferro, resultados semelhantes foram verificados por Rosa (2019) e Araújo (2018).

Os resultados de tamanho de cristalito e microdeformação são exibidos na Tabela 11.

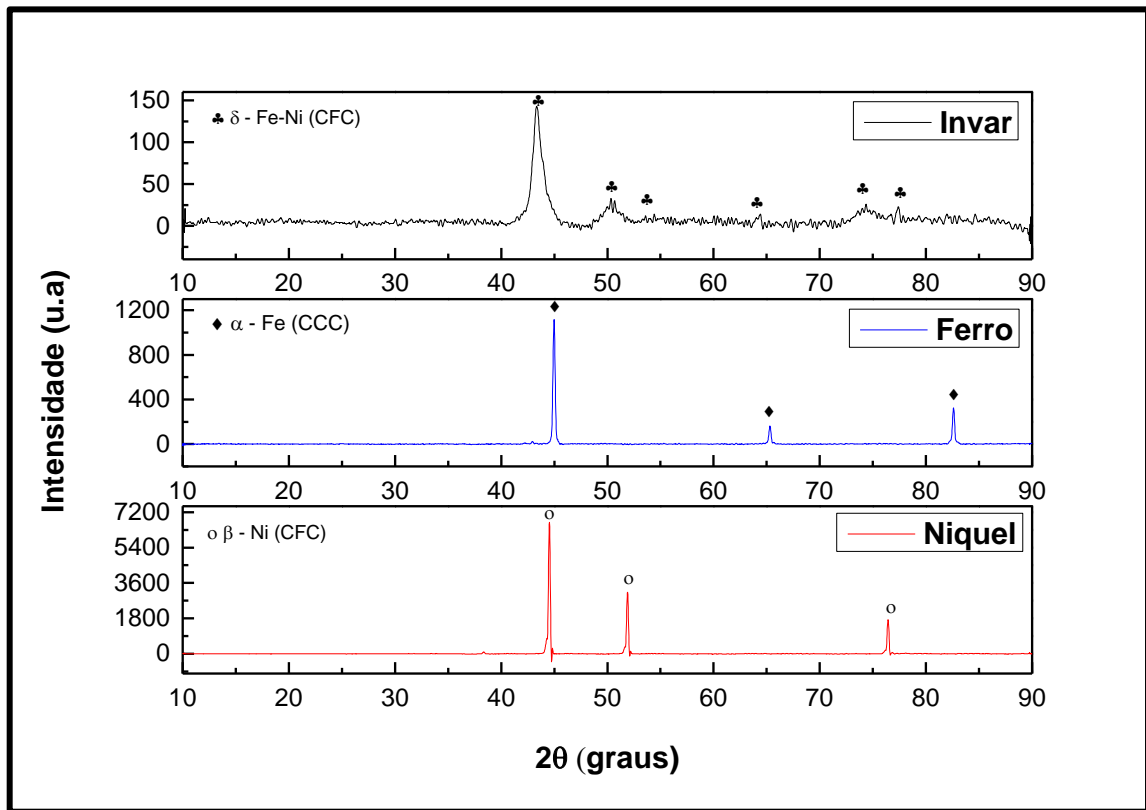
Tabela 11 – Tamanho de cristalito e microdeformação para os pós de ferro, níquel e Invar.

	Tamanho médio de cristalito t (Å)	Microdeformação (%)
Ferro	27,8638823	0,003288213
Níquel	32,87709127	0,002813398
Invar	17,99908644	0,005287358

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise dos resultados da Tabela 11, é possível verificar que o pó da liga Invar apresenta menor tamanho médio de cristalito em comparação com os valores dos pós comerciais de ferro e níquel. Além disso, houve aumento da microdeformação. Portanto, a partir disso é possível concluir que houve a formação de solução sólida de Fe-Ni na liga Invar. Tal resultado foi verificado também por Araújo (2018).

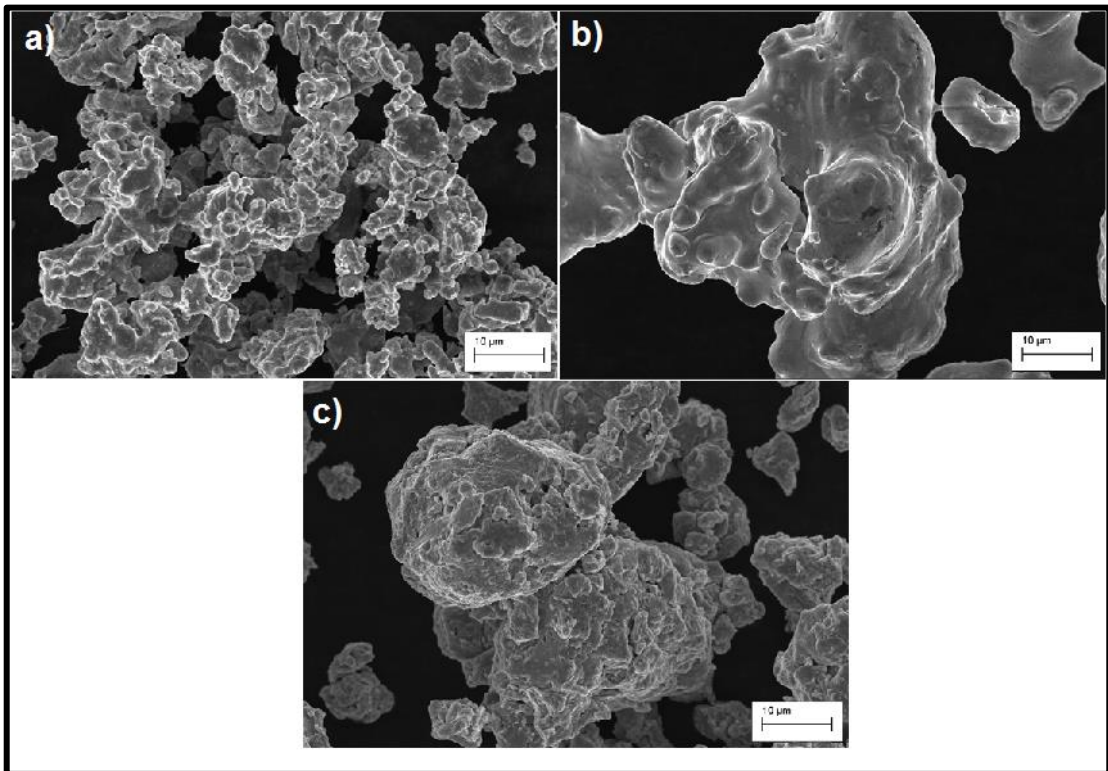
Figura 37 – Difração de raios X dos pós de Ferro, Níquel e da liga Invar



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 38 mostra as imagens obtidas por MEV dos pós de ferro, níquel e Invar. As partículas de ferro possuem uma forma granulométrica irregular e fina, e que se aglomeram, o que ocorre devido sua energia específica de superfície, é possível também verificar que seu tamanho se encontra na escala de unidades de micron. As partículas de níquel possuem granulometria mais grosseira do que as de ferro, sendo, portanto, seu tamanho de partícula bem maior, e, na escala de dezenas de micron. Após a moagem da composição de Fe-36%Ni, temos as partículas do pó da liga Invar com morfologia irregular e tamanho médio de $26,9 \mu\text{m}$. Essas partículas se constituem de aglomerados de Fe e Ni de forma grosseira, como é possível verificar pela ampliação e escala utilizada na obtenção da imagem. Portanto é possível afirmar que os fenômenos de 'micro-forjamento' (mudança na forma), fratura e aglomeração das partículas ocorreram durante o processo de moagem de alta energia.

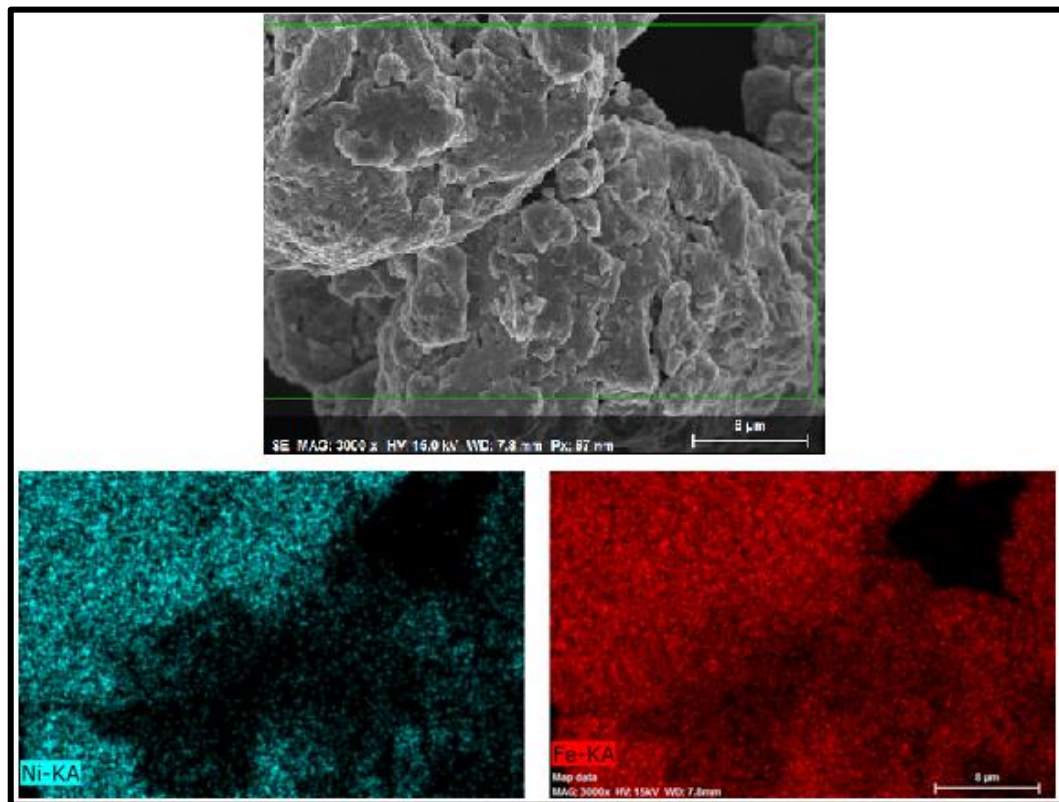
Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Ferro (a), Níquel (b) e Invar (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O mapeamento EDS realizado no aglomerado de duas partículas do pó da liga Fe-36%Ni é mostrado na Figura 39. É possível verificar que os elementos estão distribuídos de forma uniforme na partícula aglomerada, isso confirma os fenômenos já mencionados que ocorreram durante a moagem e que o processo foi capaz de fraturar e dissolver as partículas de Níquel, que são mais grosseiras do que as de Ferro, no Ferro. Além disso, esse mapa confirma a solução sólida formada Fe-Ni verificada no difratograma.

Figura 39 – Mapeamento por EDS do pó da liga Fe-36%Ni (Invar)

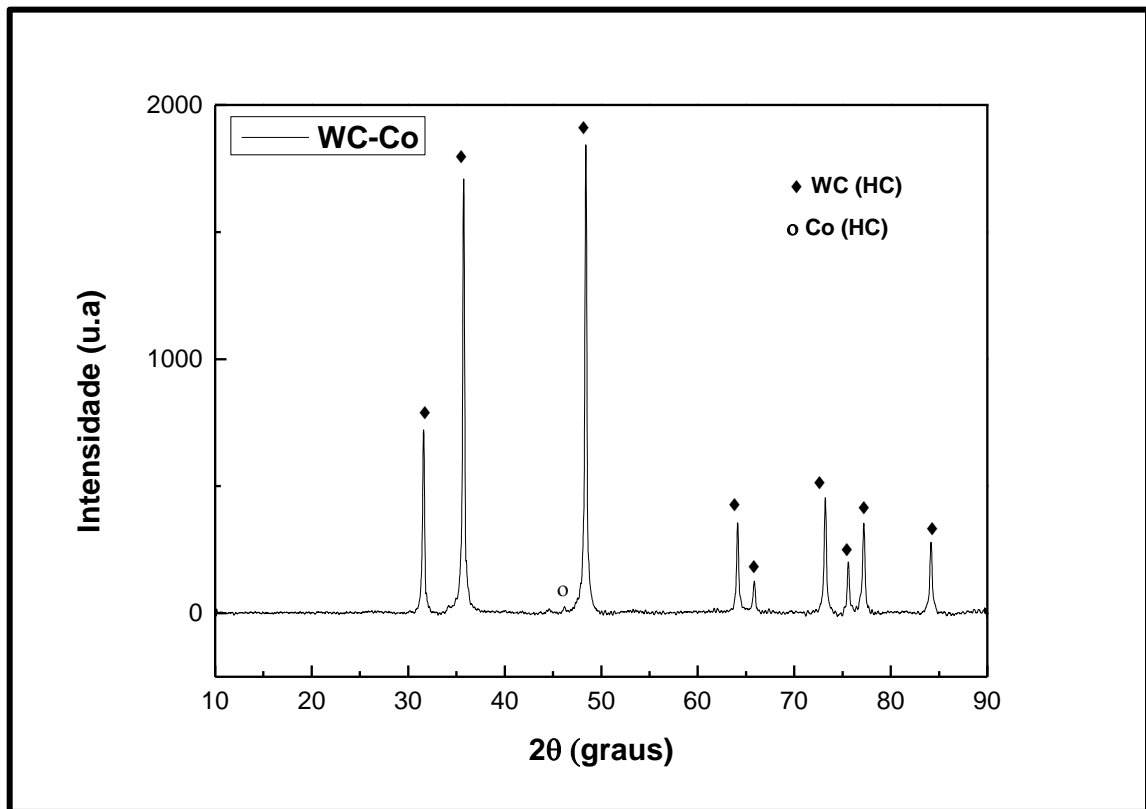


Fonte: Elaborada pelo autor

4.1.2 Análise dos pós de WC-10%Co

O difratograma da mistura de pós de WC e Co é exibido na Figura 40. Como é possível verificar, os picos mais intensos de WC são exibidos e um pico pouco intenso em aproximadamente $46,12^\circ$ de Co (cfc), resultados semelhantes foram alcançados por Enayati, Aryanpour e Ebnonnasir (2009) e Song, Raihanuzzaman e Hong (2014). Não aparecem picos do composto W_2C , que pode surgir devido ao processo de obtenção do WC. Isso não significa que o W_2C não esteja presente, mas que ele possa estar presente em pequenas quantidades.

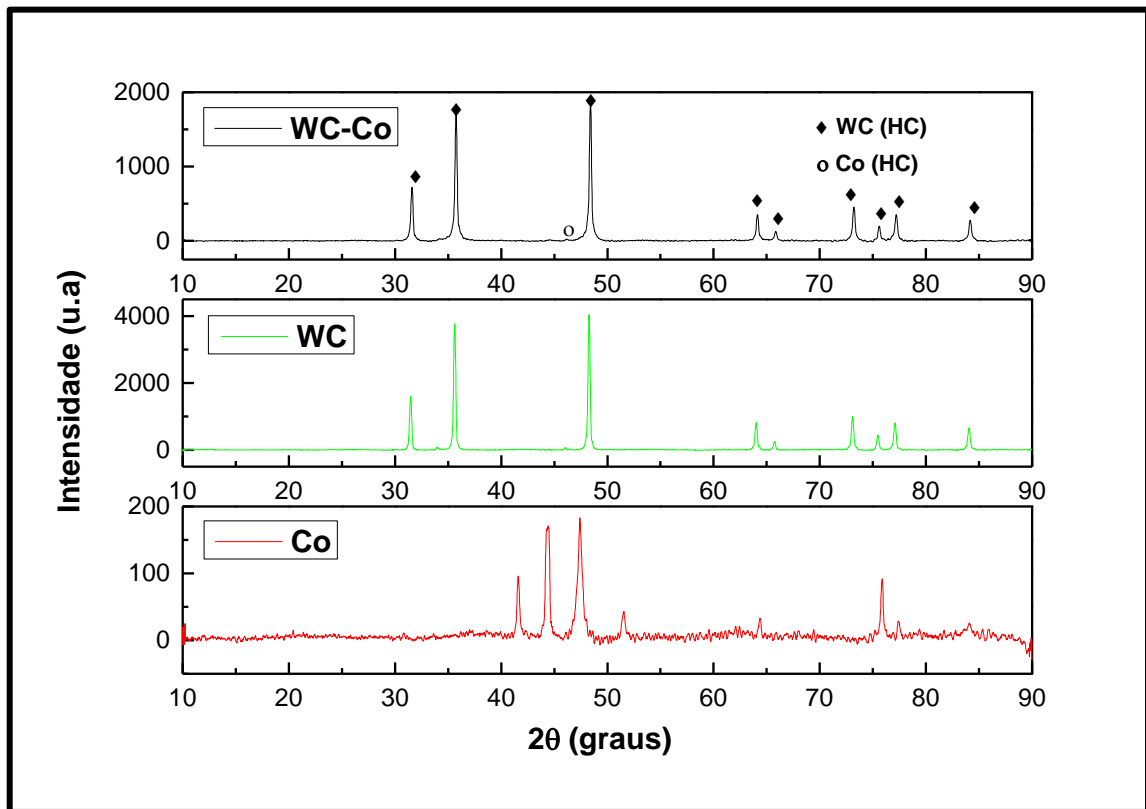
Figura 40 – Difração de raios X dos pós de Carbeto de tungstênio e Cobalto após mistura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 41 mostra a comparação entre os difratogramas dos pós de WC, Co e WC-Co. Os resultados mostram que os picos de carbeto de tungstênio antes da mistura são mais intensos do que os picos após o processo de mistura, além disso os picos de WC da mistura apresentam um pequeno alargamento. A diminuição e alargamento desses picos está associada com o refinamento no tamanho do cristalito do material e deformações microscópicas (RYU et al., 2017; MUTHURAJA; SENTHILVELAN, 2014; NOURI; HODGSON; WEN, 2011; FAJAR et al., 2010). Os picos de Cobalto que surgiram após a mistura são quase imperceptíveis e a razão disso é verificada a partir dessa figura, seus picos mais intensos são bem menores do que para o WC.

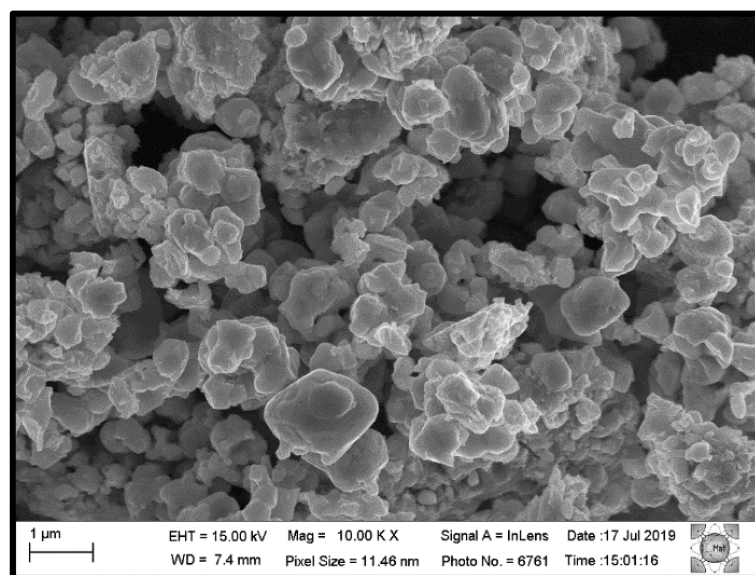
Figura 41 – Comparação entre os pós de WC, Co e WC-Co.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 42 mostra a morfologia da mistura WC-Co através do MEV. É possível verificar partículas com forma irregular e partículas um pouco alongadas, como já foi verificada com os pós de cobalto. O tamanho médio obtido foi de 3,18 μm .

Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura WC-Co.

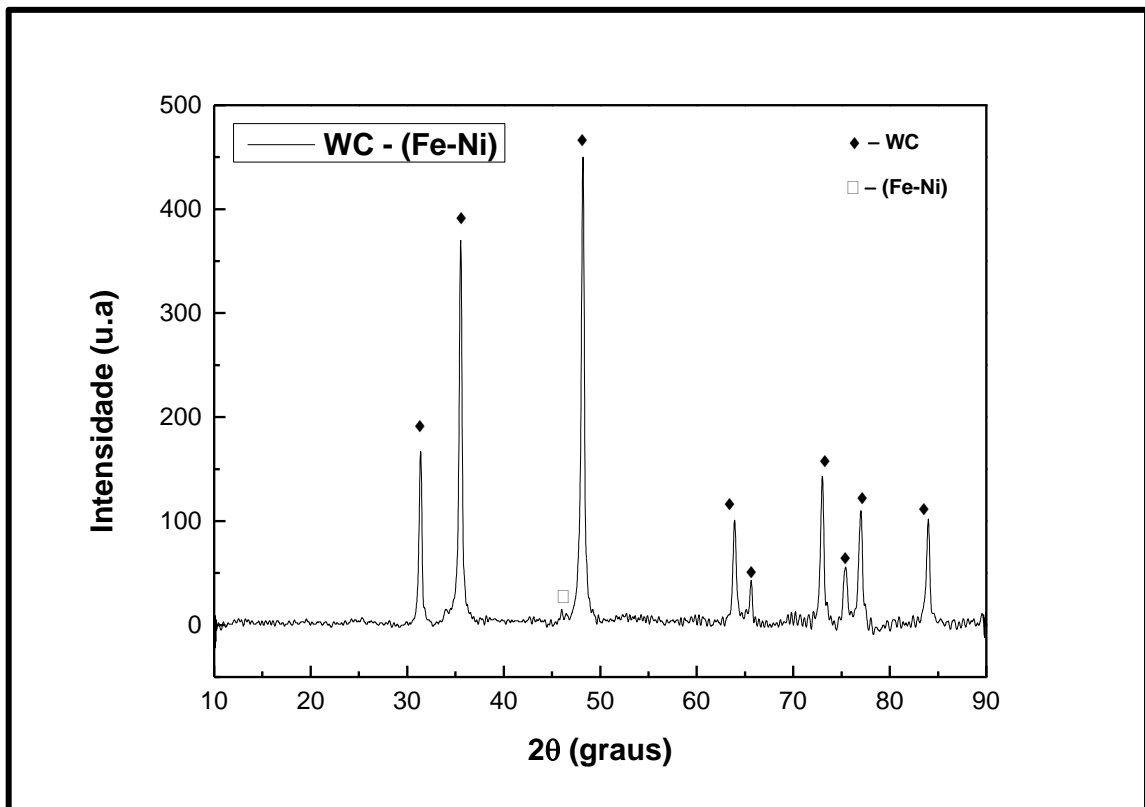


Fonte: Elaborada pelo autor

4.1.3 Análise dos pós de WC-10%(Fe-Ni)

A Figura 43 mostra o padrão de difração de raios – X para a mistura WC-10%(Fe-Ni). Não foi possível identificar alguma contaminação ou a presença de carbetos deficientes em carbono, como o W_2C .

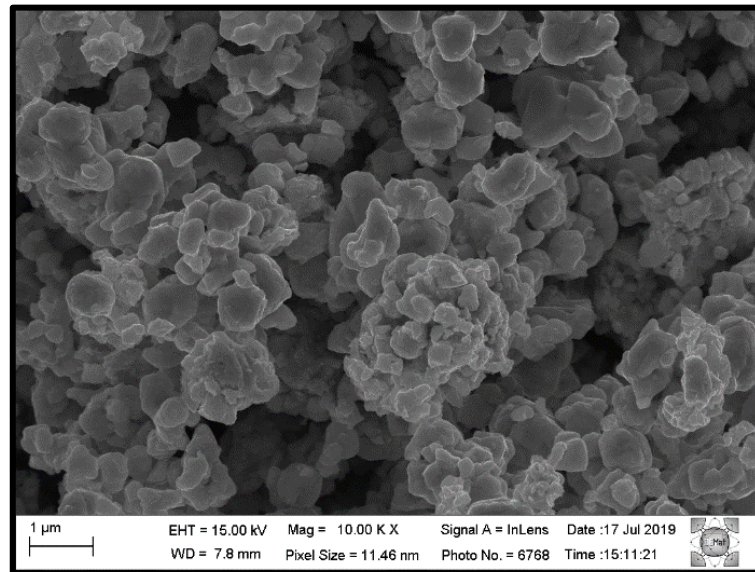
Figura 43 – Difração de raios X dos pós de carbetos de tungstênio e da liga Invar após mistura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 44 mostra a morfologia da mistura WC-10%(Fe-Ni). É possível verificar uma distribuição de tamanho de partícula pouco uniforme. No entanto, nota-se que o tamanho de partícula está na mesma escala das partículas de WC, isso mostra que houve para as partículas da liga Invar que ocorreram os fenômenos decorrentes do processo de mistura, refinando os pós. Além disso, o emprego da liga Invar não altera a morfologia da mistura WC-ligante e essa morfologia é semelhante a mistura WC-Co. O tamanho médio de partícula obtido foi de 2,98 μm .

Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura WC-10%(Fe-Ni).



Fonte: Elaborada pelo autor

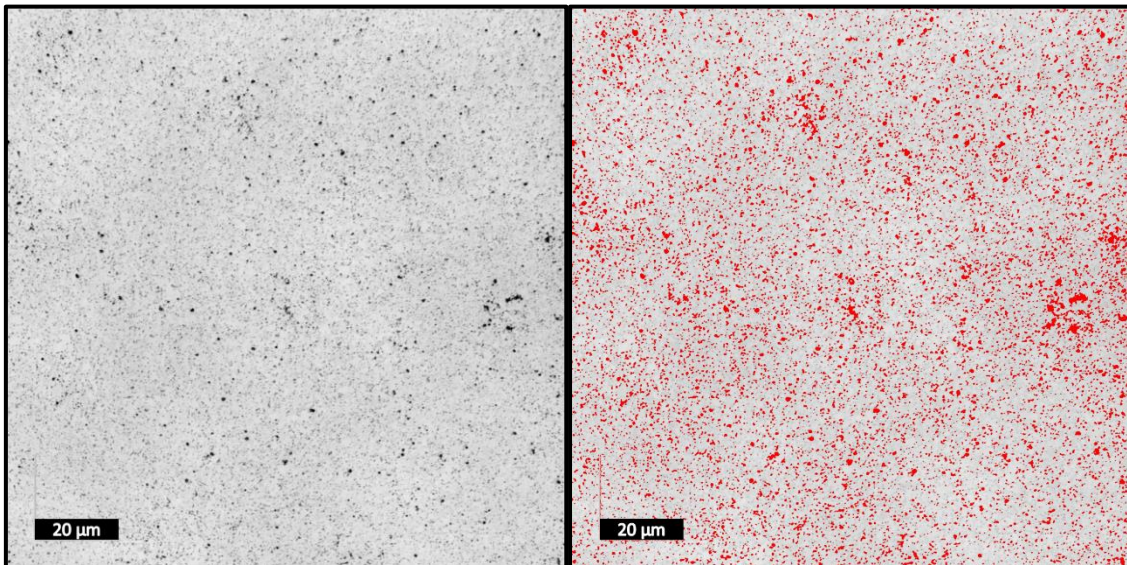
4.2 Análise de fases e microestrutural dos sinterizados

O comportamento mecânico das amostras sinterizadas sofre influência direta das suas propriedades microestruturais e químicas, logo, é necessária a análise da estrutura e das fases formadas. A porosidade, morfologia das partículas de WC, distribuição de tamanho de WC e fases são apresentadas e discutidas nessa seção.

As imagens superficiais, obtidas pela microscopia confocal a laser, para cada tipo de amostra são exibidas nas figuras seguintes para análise da distribuição de porosidade.

A superfície da amostra WC-Co é mostrada na Figura 45. Ao lado é mostrada a imagem processada destacando os poros. É possível verificar que a porosidade dessa amostra é bastante intensa, porém, se distribui uniformemente pela maior parte da superfície. Portanto, o sinterizado WC-Co possui uma elevada porosidade, mas se distribui de forma regular. A boa molhabilidade do cobalto promove essa distribuição regular da porosidade e boa densificação.

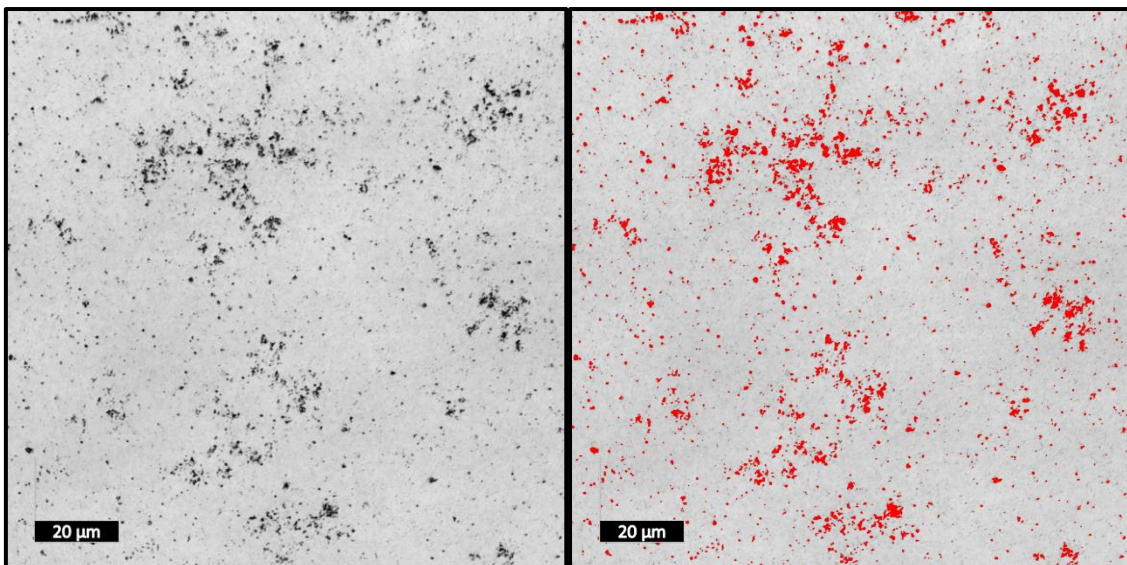
Figura 45 – Micrografia do WC-10%Co sinterizado a 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

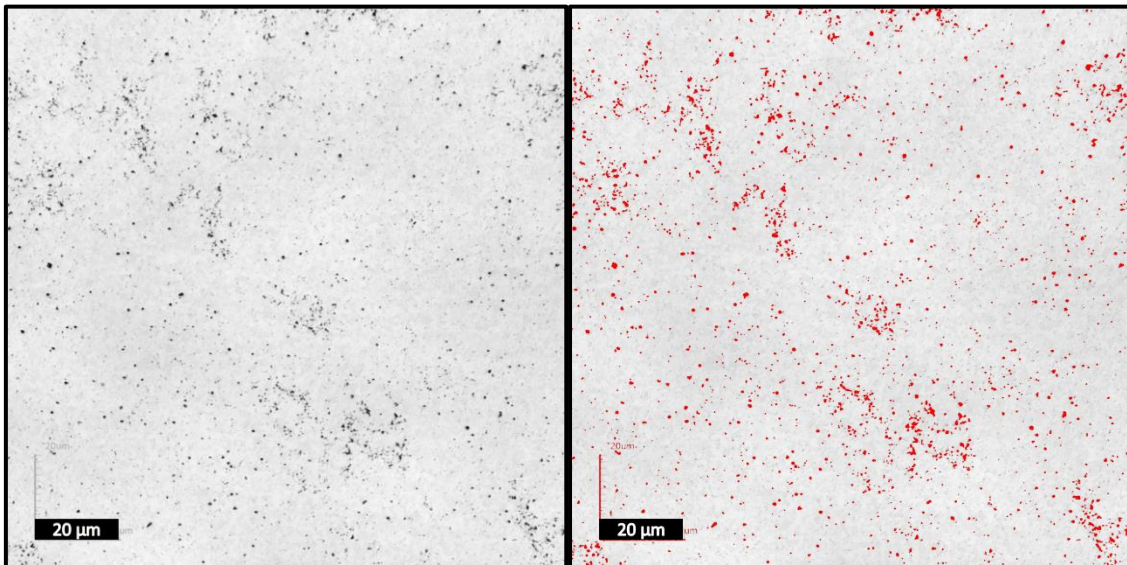
As Figuras 46, 47 e 48 mostram as superfícies das amostras WC-10%(Fe-Ni).

Figura 46 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1100 °C



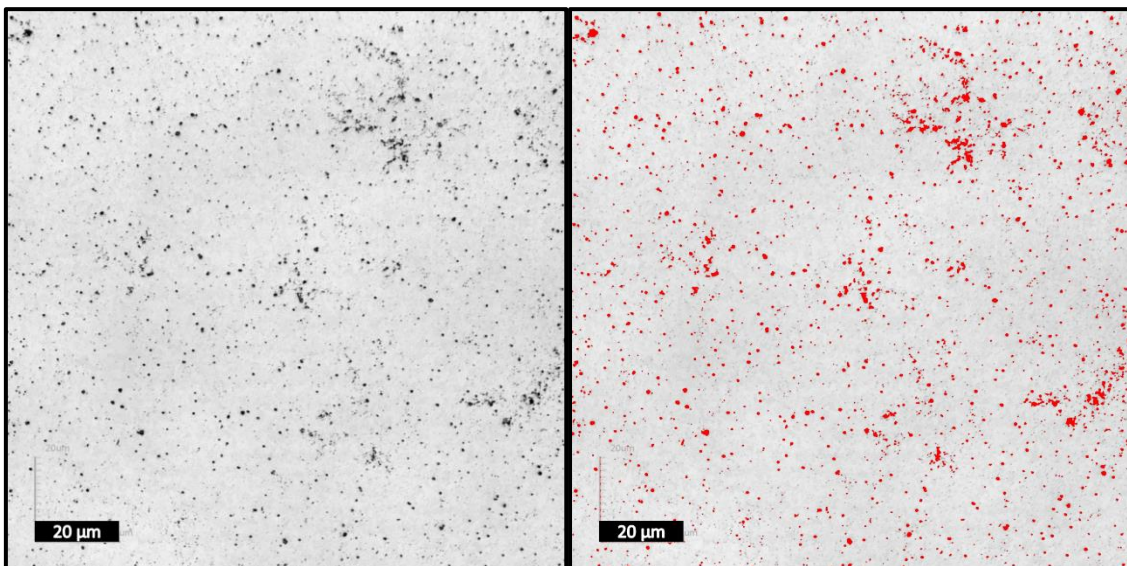
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 – Micrografia do WC-10%Invar sinterizado a 1300 °C

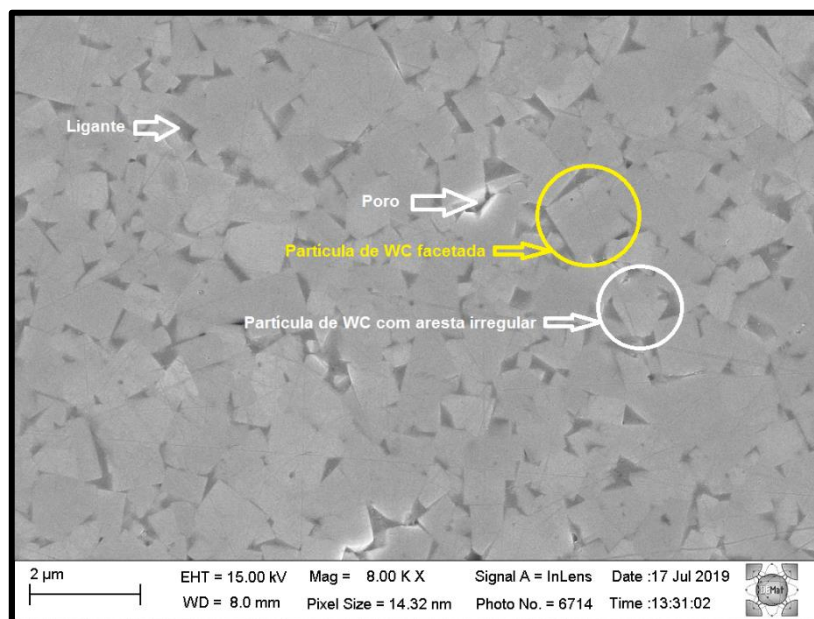


Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise das imagens de microscopia confocal a laser dos sinterizados WC-10%(Fe-Ni), é possível verificar que a porosidade superficial se distribui de forma irregular. Além disso, os poros diminuem com o aumento do patamar isotérmico, essa diminuição da porosidade ocorre porque o aumento de temperatura de sinterização promove maior força motriz para os efeitos de dissolução-re-precipitação e maior fluxo da fase ligante (GAO et al., 2017).

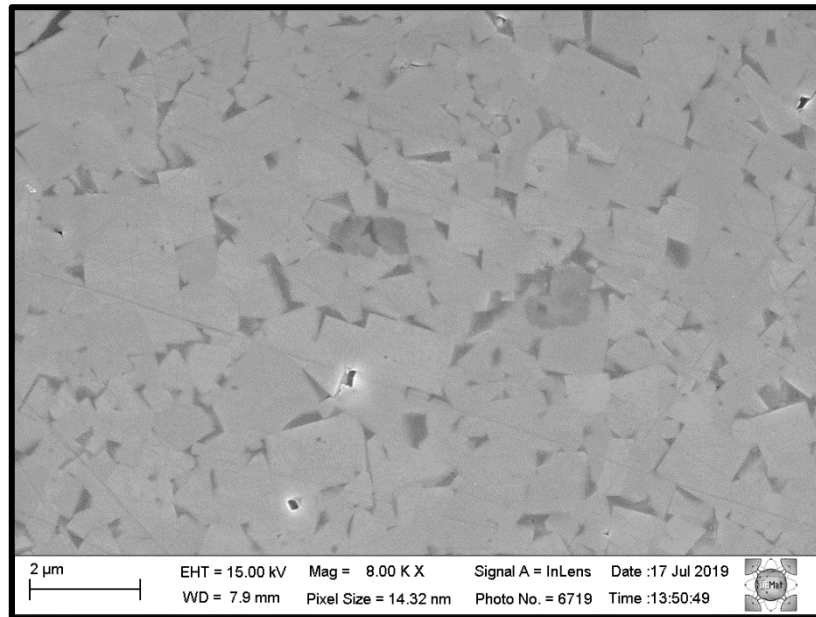
As Figuras 49, 50 e 51 exibem a microestrutura das amostras WC-(Fe-Ni) através da microscopia eletrônica de varredura. É possível verificar a distribuição das partículas de WC na matriz ligante. A maior parte das partículas de WC se apresentam com formato facetado e algumas com arestas arredondadas, que indica diferentes mecanismos de crescimento. De acordo com Teixeira (2016), a aresta arredondada ou com formato irregular em partículas de WC é um indicativo da dissolução desse elemento na matriz ligante. Durante o resfriamento pode ocorrer a re-precipitação na forma de WC ou outros carbeto frágéis, como fase η , que muitas vezes são indetectáveis. De acordo com Lay et al (2008) metais duros ricos em C promovem grãos de WC mais facetados, e grãos mais irregulares são decorrentes de composição rica em W. Portanto, é possível que aconteça o surgimento de fase η em regiões com partículas de WC irregulares. Além disso, foi possível verificar que houve o crescimento grãos de WC com tamanho mais acentuado, com o emprego do patamar isotérmico de 1300 °C, a explicação para isso se encontra no decorrer desta discussão.

Figura 49 – Microscopia Eletrônica de Varredura (elétrons retroespalhados) para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C (8000x)



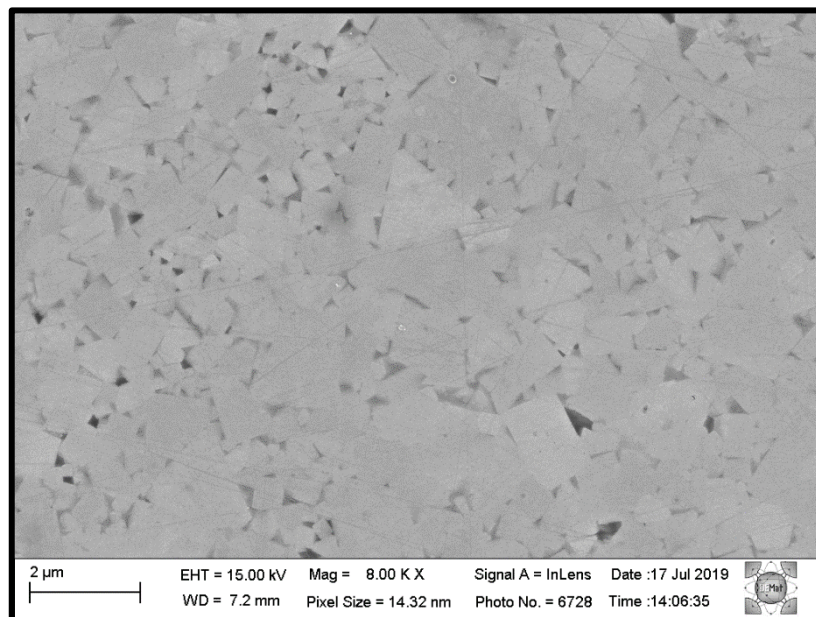
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (8000x)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 51 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C (8000x)

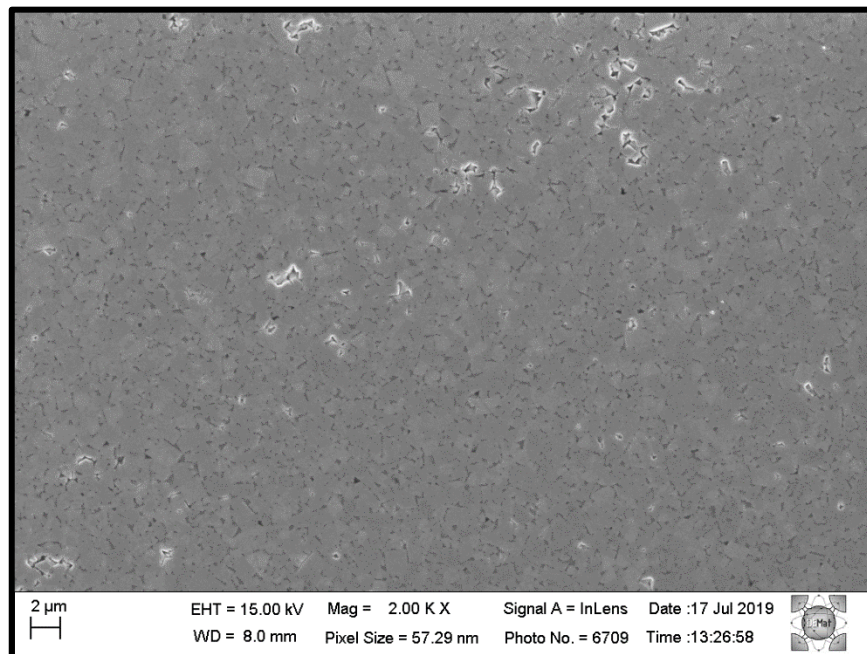


Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figuras 52, 53 e 54 mostram a microestrutura com uma ampliação mais baixa. A partir dessas imagens, verifica-se a diminuição da porosidade com o aumento do patamar isotérmico. Além do tamanho e distribuição dos poros, também se verifica a distribuição da matriz ligante, que não apresenta “lagos” de fase ligante, como já foi verificado em outras

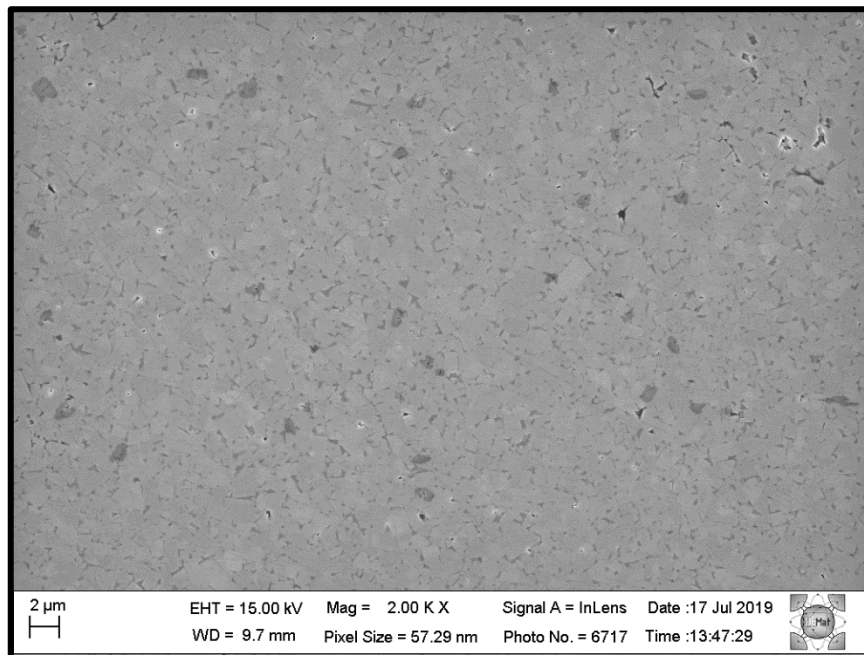
literaturas. Rosa (2019) e Santos (2017) sinterizaram, pelo o emprego de SPS, metais duros com ligante com Ferro e Níquel em sua composição, porém com WC grosseiro e verificaram regiões com bastante concentração de ligante e pouca quantidade de WC. A partir da análise microestrutural deste trabalho (Figuras 52, 53 e 54), verifica-se que sua microestrutura é formada com uma boa distribuição de partículas de WC na matriz ligante. Portanto, o WC e o metal ligante deste trabalho promoveram uma boa sinterização, distribuindo de forma satisfatória as partículas de WC pela matriz ligante, se comparado com os resultados de Rosa (2019) e Santos (2017).

Figura 52 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C (2000x)



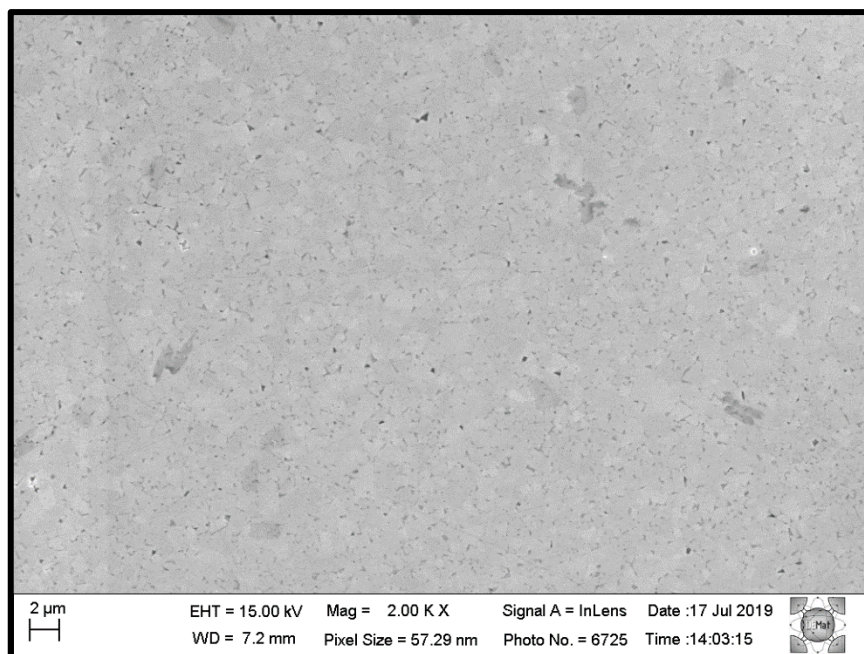
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (2000x)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C (2000x)



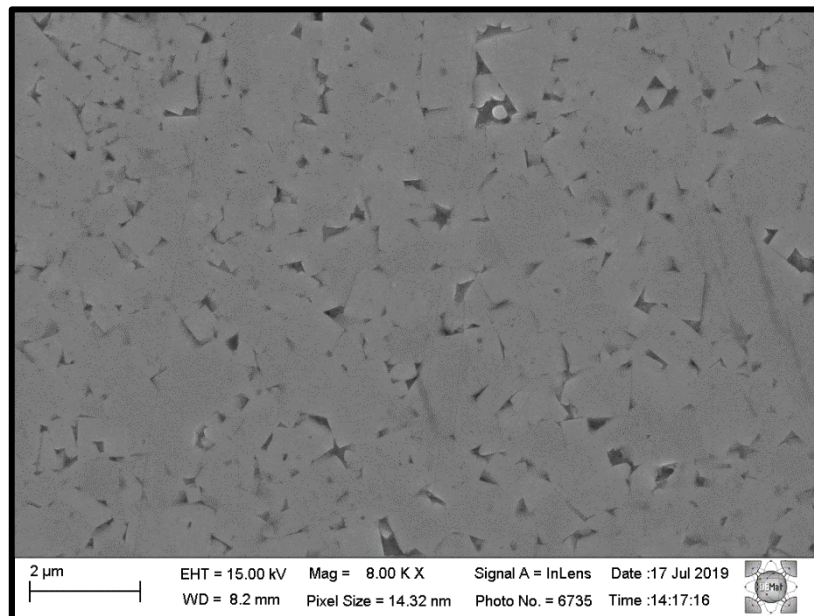
Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figuras 55 e 56 apresentam a microestrutura formada pelo metal duro WC-Co. De forma semelhante ao já visto nos metais duros WC-(Fe-Ni), o WC-Co apresentaram uma ótima

distribuição do WC e não apresentam “lagos” de ligante. No entanto, verifica-se que os grãos de WC são menores do que para WC-(Fe-Ni), mostrando assim que o cobalto proporcionou melhor resistência ao crescimento do WC. Isso fica mais evidente no histograma apresentado na Figura 57. Verifica-se também que essa microestrutura apresenta mais partículas de WC com formato irregular do que para os metais duros WC-(Fe-Ni), mostrando assim que houve bastante dissolução dos elementos do carbeto de tungstênio na matriz ligante Co. Portanto, a partir da comparação entre o WC-(Fe-Ni) 1200 °C (Figura 50) e o WC-Co 1200 °C (Figura 55), verifica-se que o ligante Invar proporcionou partículas de WC mais facetadas do que o ligante Co, mostrando assim que o WC é mais susceptível a se dissolver no cobalto, e sendo assim o surgimento de fases deficientes de carbono é mais susceptível no WC-Co.

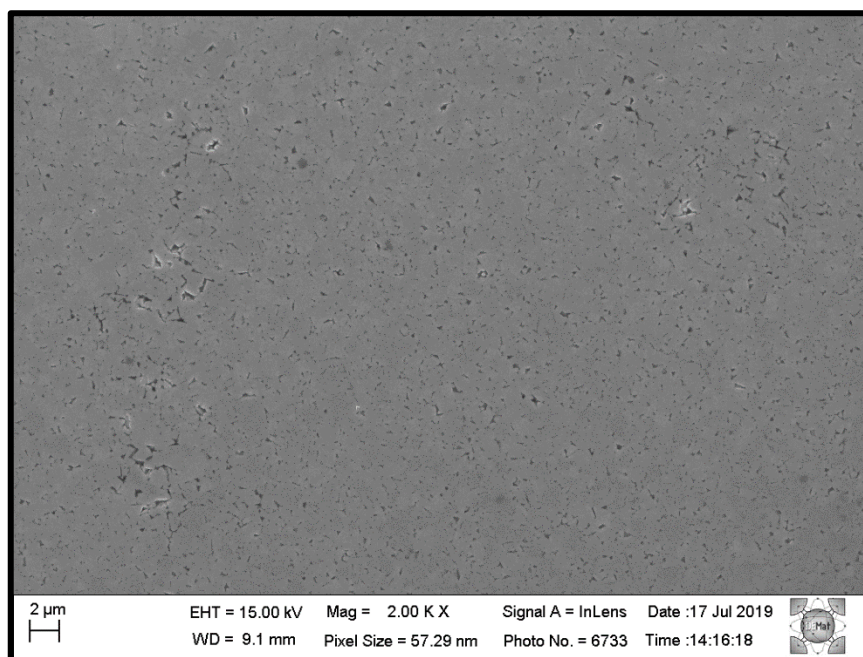
A microscopia eletrônica mostrada na Figura 56 mostra distribuição uniforme dos poros e da fase ligante no WC-Co, mostrando assim que o cobalto proporcionou uma boa densificação.

Figura 55 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (8000x)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 56 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C (2000x)



Fonte: Elaborada pelo autor.

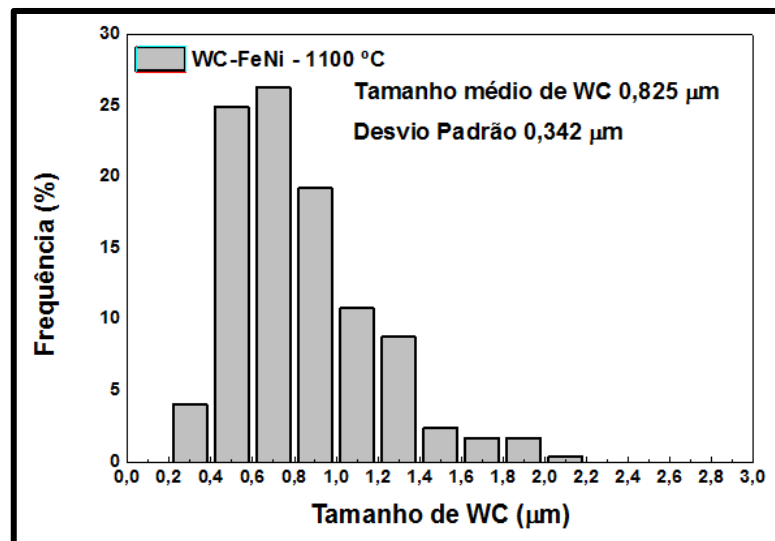
As Figuras 57, 58 e 59 mostram os histogramas de distribuição de tamanho de WC referentes as medições realizadas nas imagens de MEV das Figuras 49, 50 e 51. A distribuição de tamanho de WC não se apresenta com forma gaussiana, mas como uma distribuição de Poisson. Nesse caso, a distribuição de Poisson do tamanho de WC pode ser interpretada como a frequência de ocorrência de partículas dada uma faixa de tamanho. À medida que a média da distribuição aumenta, a curva tende a ser simétrica, seu pico se afasta para a direita. Portanto, quanto menor o tamanho médio de grão de WC, mais a curva possui assimetria para a esquerda.

A partir da análise da distribuição de tamanho de grão de WC para as amostras WC-(Fe-Ni) sinterizadas com patamar isotérmico de 1100 e 1200 °C (Figuras 57 e 58, respectivamente), verifica-se que o aumento de temperatura promoveu o aumento do tamanho médio de grão. Esse aumento é causado pela dissolução dos grãos na faixa entre 0,4 e 0,6 microns levando ao aumento da quantidade de grãos na faixa entre 1,0 e 1,4 microns. Além disso, a comparação entre esses histogramas mostra que houve o surgimento de grãos na faixa entre 2,6 e 2,8 microns. A distribuição para a amostra sinterizada com patamar isotérmico de 1300 °C apresentou maior quantidade de grãos com faixas entre 2,0 e 2,6 microns. Portanto, o aumento da temperatura proporcionou crescimento anormal mais significativo com o patamar isotérmico de 1300 °C. Segundo Yuan e Li (2017), Mashhadikarimi et al. (2016) e Choi et al. (2000), todos esses fenômenos são explicados pela maturação de Ostwald (*'Ostwald ripening'*).

De acordo com esse modelo, o principal componente da força motriz que faz com que pequenos grãos se dissolvam levando ao crescimento de grãos maiores é a redução na energia superficial do grão.

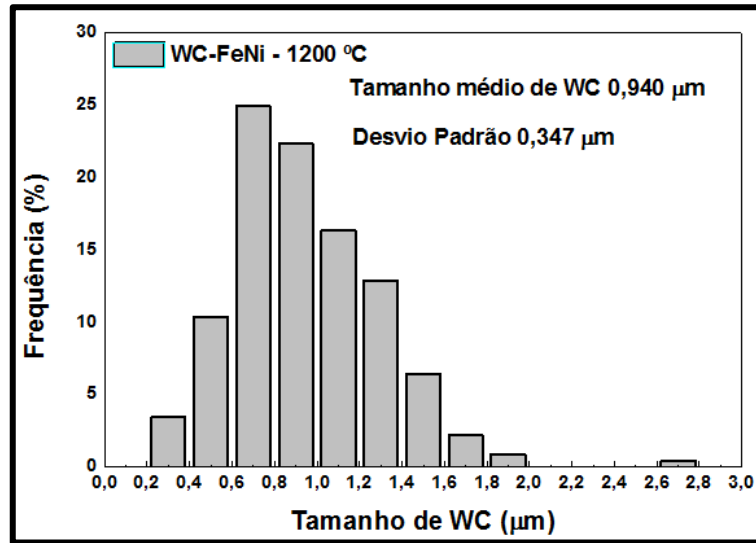
Na Figura 59 verifica-se também que a distribuição não mostra a diminuição da quantidade dos grãos na faixa entre 0,4 e 0,6 microns, mesmo mostrando o surgimento da quantidade de grãos em faixas maiores (2,2 a 2,6 microns). De acordo com Choi et al. (2000), a interface entre os grãos de WC atua como locais mais susceptíveis ao crescimento dos grãos devido ao alto estado energético existente nessas regiões. Desse modo, é mais fácil grandes grãos crescerem devido sua alta taxa de crescimento. Portanto, isso explica a diminuição da quantidade de grãos na faixa entre 1,0 e 1,4 microns para o WC-(Fe-Ni) sinterizado a 1300 °C em relação as amostras sinterizadas a 1100 °C e 1200°C.

Figura 57 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C.



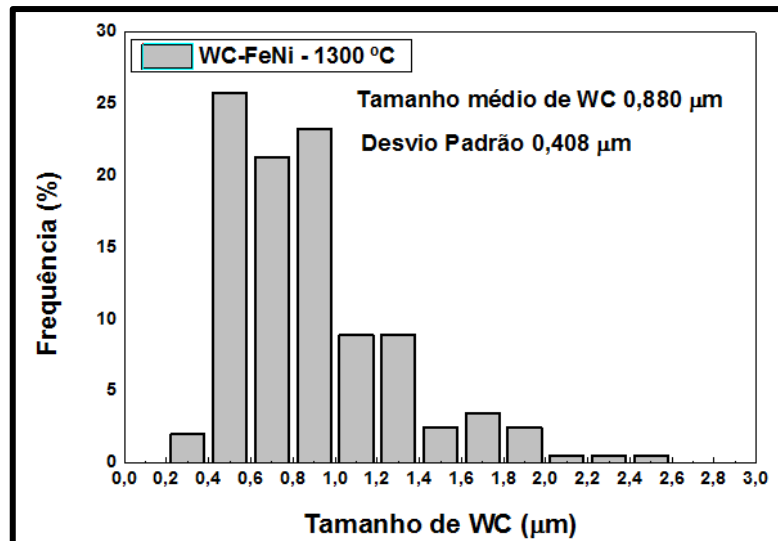
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C.



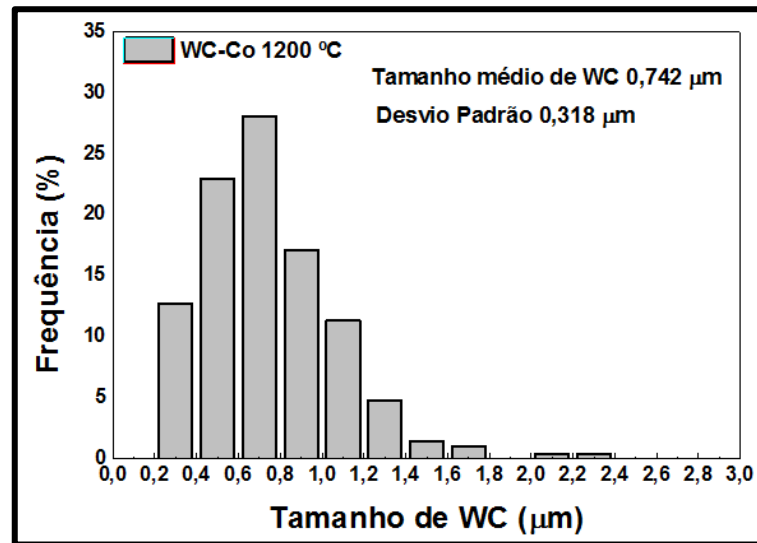
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-(Fe-Ni) sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

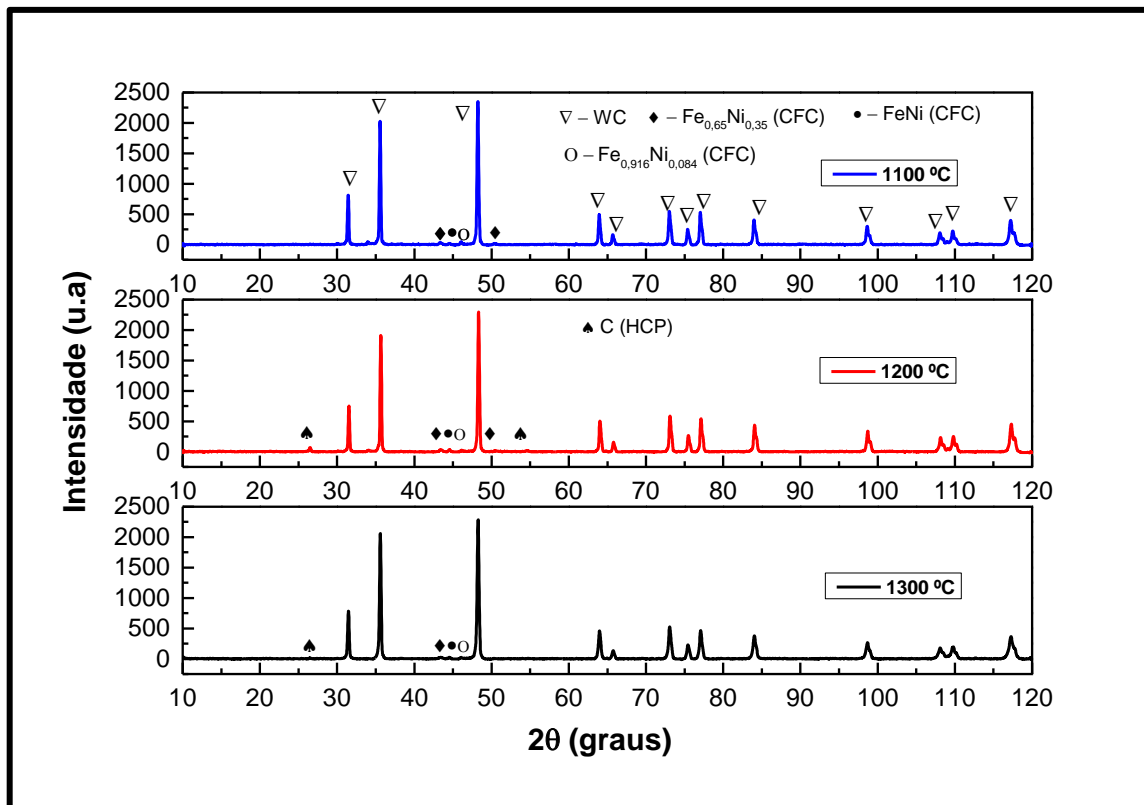
Figura 60 – Distribuição de tamanho de WC para o WC-Co sinterizado com patamar isotérmico de 1200 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As fases formadas nos sinterizados WC-10%(Fe-Ni) são mostradas no difratograma da Figura 61.

Figura 61 – Difração de raios X dos cermets WC-Invar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise dos difratogramas das amostras WC-Invar, é possível verificar que não houve a formação de fases deficientes de carbono. Além da fase dura, carbeto de tungstênio (WC), os picos oriundos das fases compostas pelos elementos da fase ligante foram verificados. A análise e comparação com as fichas mostraram que as soluções sólidas de ferro e níquel formadas possuem fases com estruturas CFC (Cúbica de Face Centrada), e, portanto, se trata de uma fase austenítica do ferro estabilizada pelo níquel.

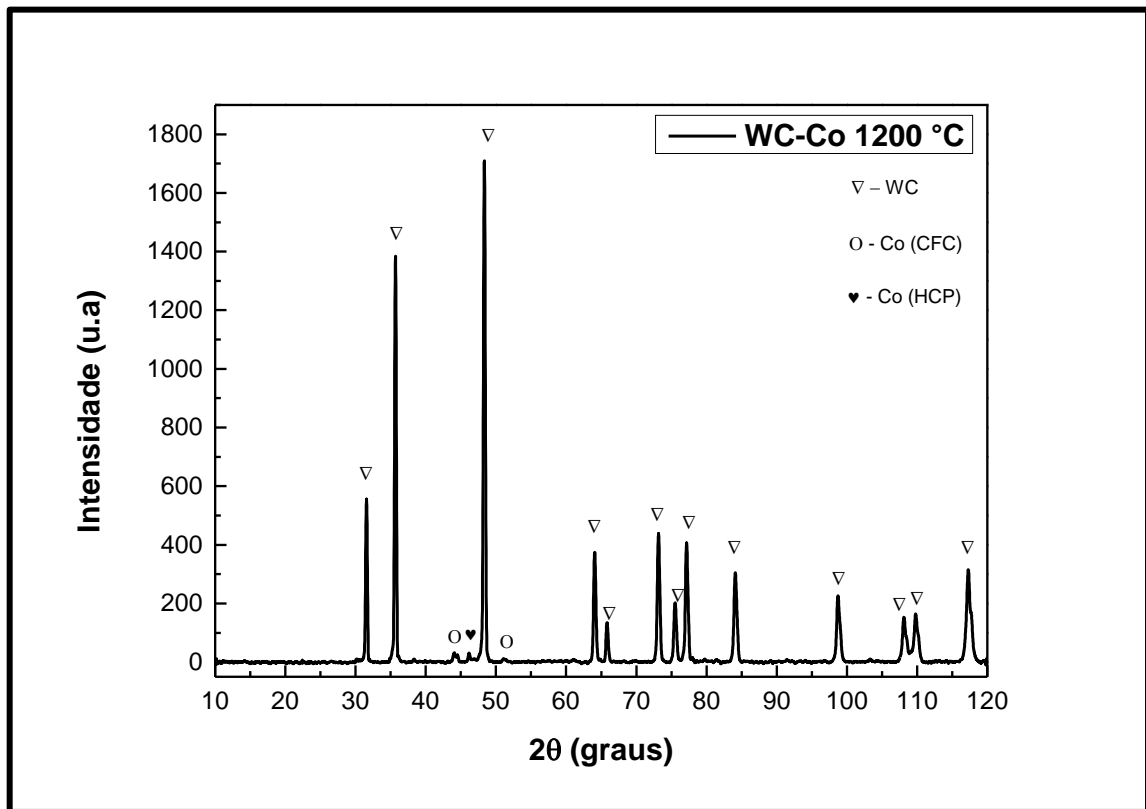
Para todas as amostras de WC-Invar, os picos em $43,31^\circ$, $44,41^\circ$ e $46,08^\circ$ são mais consistentes com os picos mais intensos das fichas das fases $\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$, FeNi e $\text{Fe}_{0,916}\text{Ni}_{0,084}$, respectivamente. Portanto, o ligante apresenta esses três tipos de solução sólida substitucional de ferro e níquel. O carbono é identificado nas amostras WC-Invar 1200 e 1300 °C, isso pode ocorrer quando as misturas contêm carbono livre suficiente para inibir a formação de fases deficientes de carbono nessas temperaturas, e/ou que existe grafite residual proveniente da matriz, mesmo quando as amostras passam por todas as etapas de limpeza após a sinterização.

As fases η (M_xC , $\text{M} = (\text{Fe}, \text{W})$ e $x = 3,6,12$) não foram identificadas na análise de difração de raios x. Portanto, é provável que pequenas quantidades dessa fase podem ter sido formadas, menos que 3%, ou nenhuma. Isso se deve ao fato de que a quantidade de ferro na mistura WC + liga não foi suficiente para que promovesse a depleção de carbono no WC. Como já citado na seção sobre ligantes alternativos, segundo García et al., (2019) cermets com quantidades significativas de ferro podem apresentar fases deficientes de carbono pela diminuição da janela de carbono. Shichalin et al. (2019) sinterizaram amostras WC-8Fe8Ni com SPS e não identificaram fases deficientes de carbono nos cermets. Logo, é provável que cermets com quantidade menor do que 10% de ferro não promovam a depleção de carbono do WC para após isto formar a fase η .

A Figura 62 apresenta o difratograma para o WC-Co na faixa de ângulo de difração de 10° a 120° . Os picos pouco intensos que são de fases formadas pelo elemento cobalto.

A amostra WC-Co não apresentou fases η . Uma possível explicação para isto decorre na natureza do processo de sinterização, que além de ocorrer de em um curto período de tempo no patamar isotérmico, utiliza uma matriz e folhas de grafite que proporcionam ainda mais o controle de carbono livre evitando que a mistura W-C-Co esteja abaixo da janela de carbono no diagrama isoplético. O vácuo (10^{-1} mbar) também contribui, pois, o oxigênio é removido da atmosfera e assim diminuindo as chances do carbono do WC reagir com a atmosfera.

Figura 62 – Difração de raios X do cermet WC-Co 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 12 apresenta os valores do tamanho de cristalito t para comparação o pó comercial de WC com os pós misturados de WC-Co e WC-(Fe-Ni). Além disso, o tamanho de cristalito dos sinterizados WC-Co 1200 °C e WC-(Fe-Ni) (1200 e 1300 °C) também foi calculado a fim de comparar com o WC-ligante misturado.

Tabela 12 – Tamanho médio de cristalito do WC: Comparação entre os pós WC-ligante misturado e WC-ligante sinterizados.

Tamanho médio de cristalito t (Å) para o WC	
WC Comercial	0,504
WC-10%Co (misturado)	0,549
WC-10%Co (sinterizado)	0,42
WC-10%(Fe-Ni) (misturado)	0,405
WC-10%(Fe-Ni) (sinterizado - 1200 °C)	0,398
WC-10%(Fe-Ni) (sinterizado - 1300 °C)	0,568

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise da Tabela 12, verifica-se que a mistura dos pós WC-10%Co promoveu um aumento do tamanho médio de cristalito do WC, enquanto que a mistura WC-10%(Fe-Ni) diminui o tamanho de cristalito do WC. O WC-10%(Fe-Ni) sinterizado apresenta

tamanho de cristalito menor do que os pós misturados, porém, seu valor é próximo, mostrando que não houve uma diminuição tão significativa. Já para o WC-10%(Fe-Ni) sinterizado à 1300 °C o tamanho de cristalito é maior tanto para o pó comercial de WC quanto para a mistura WC-(Fe-Ni), mostrando assim, portanto, que o aumento do patamar isotérmico promoveu o aumento do tamanho médio de cristalito do WC.

A microdeformação ε do WC também pode ser calculada a partir dos resultados de difração de raios x, e esta é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito. A Tabela 13 apresenta os valores de microdeformação dos elementos analisados da Tabela 15.

Tabela 13 – Microdeformação do WC: Comparação entre os pós WC-ligante misturado e WC-ligante sinterizados.

Microdeformação ε (%) para o WC	
WC comercial	0,221
WC-10%Co (misturado)	0,201
WC-10%Co (sinterizado)	0,262
WC-10%(Fe-Ni) (misturado)	0,273
WC-10%(Fe-Ni) (sinterizado - 1200 °C)	0,276
WC-10%(Fe-Ni) (sinterizado - 1300 °C)	0,193

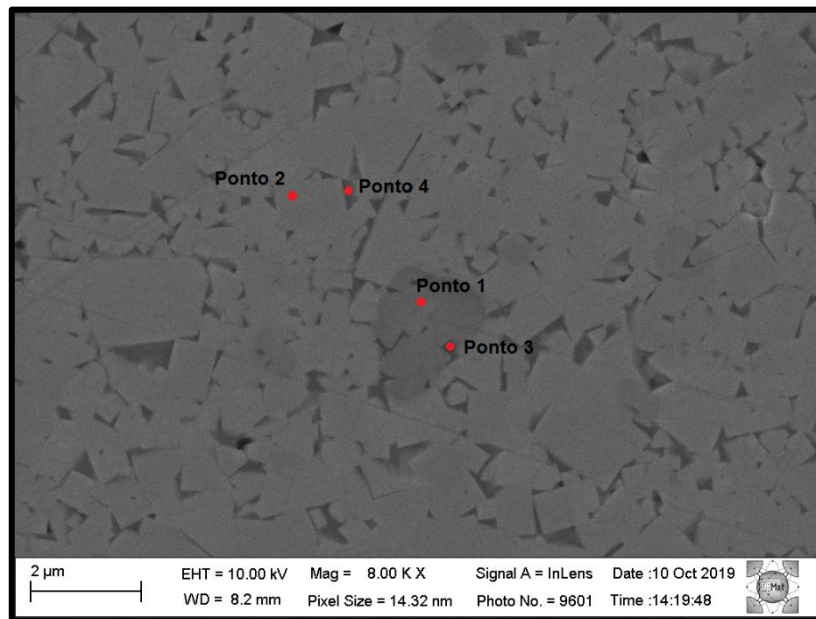
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise dos resultados da Tabela 13, verifica-se que a microdeformação segue a tendência de diminuição com o aumento de tamanho de cristalito e vice-versa. Por exemplo, o tamanho de cristalito do WC na mistura WC-Co aumenta, enquanto microdeformação diminui.

Algumas regiões mostradas nas imagens de MEV apresentam regiões com manchas escuras, o que poderia ser um indicativo de fase deficiente de carbono η . Com o intuito de identificar diferenças nas quantidades dos elementos W, C, Fe e Ni, para as amostras WC-Invar nessas regiões, e em regiões que apresentam estrutura normal, a análise de EDS pontual foi implementada. Além disso, a análise pontual foi realizada também na partícula de WC e na fase ligante.

A Figura 63 mostra a imagem do cermet WC-Invar 1200 °C e a localização dos respectivos pontos analisados.

Figura 63 – Análise pontual para a amostra WC-Invar 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

O ponto 1 se encontra numa partícula de WC situado na mancha escura, o ponto 2 escolhido encontra-se numa partícula de WC em uma região sem mancha, o ponto 3 no ligante situado na região escura e o ponto 4 situa-se no ligante em uma região normal. A Tabela 14 apresenta a quantidade percentual atômica e em peso para cada ponto.

Tabela 14 – Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-Invar 1200 °C.

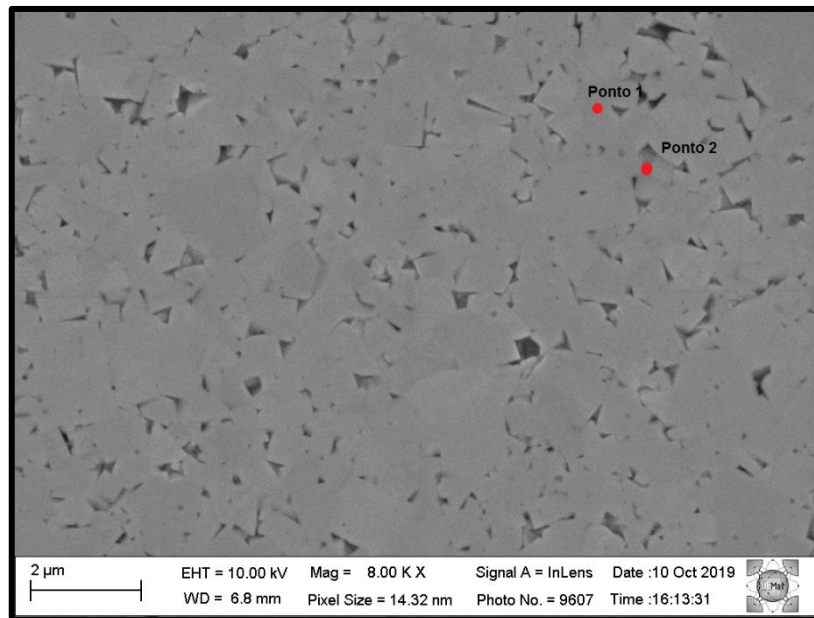
Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4	
	%p	%at	%p	%at	%p	%at	%p	%at
W	75,69	34,6	77,52	39,41	79,84	41,92	70,28	33,64
C	9,22	64,5	7,79	60,59	5,93	47,63	5,67	41,55
Ni	0,35	0,5	-	-	1,52	2,49	4,37	6,55
Fe	0,27	0,41	-	-	4,61	7,96	11,59	18,26

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise da Tabela 14, é possível verificar que entre os pontos 1 e 2 não há uma diferença significativa da quantidade dos elementos W e C, mostrando assim que não há deficiência de carbono na região de mancha escura. Entretanto, pequenas quantidades de Fe e Ni puderam ser identificadas no ponto 1, podendo assim indicar que essas regiões mais escuras podem ser compostas por W, C, Fe e Ni. A análise dos pontos 3 e 4 demonstra que a fase ligante é composta por elementos de W, C, Fe e Ni, indicando assim que o ligante pode ser formado por uma solução sólida desses quatro elementos.

A Figura 64 mostra a imagem do cermet WC-Co 1200 °C e a localização dos respectivos pontos analisados. O ponto 1 é localizado em uma partícula de WC e o ponto 2 em uma partícula de WC com formato irregular numa região mais próxima do ligante.

Figura 64 – Análise pontual para a amostra WC-Co 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 15 apresenta a quantidade percentual atômica e em peso para cada ponto para o WC-Co 1200 °C.

Tabela 15 – Análise semiquantitativa (EDS) da amostra WC-Co 1200 °C.

Elemento	Ponto 1		Ponto 2	
	%p	%at	%p	%at
W	80,85	43,43	41,11	17,25
C	6,88	56,57	9,2	59,06
Co	-	-	18,1	23,69

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos valores apresentados na Tabela 16 é possível verificar que a partícula de WC com formato irregular apresenta uma mistura dos elementos W, C e Co, isso confirma o que já foi discutido anteriormente sobre a dissolução dos elementos na matriz ligante cobalto. É provável que o tungstênio e o cobalto tenham formado solução sólida nessas regiões devido sua alta afinidade para isso, já que obedecem às regras de Hume Rothery. Portanto, a partir da comparação entre as análises semiquantitativas de WC-Invar e WC-Co, verifica-se que a microestrutura do metal duro WC-Co tem a tendência de apresentar mais grãos de WC com

formato irregular do que para o metal duro WC-Invar, mostrando assim que o metal cobalto possui mais facilidade de formar solução sólida com o tungstênio.

4.3 Coeficiente de Expansão Térmica dos Compósitos WC-Co e WC-Invar

A curva de dilatométrica é apresentada na Figura 65 como a variação dimensional $\Delta L/L_0$ (%) em função da temperatura do ensaio T (°C). Verifica-se que ao longo do ensaio a dilatação entre os dois materiais é muito próxima, portanto, apresentando coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante nesse intervalo de temperatura.

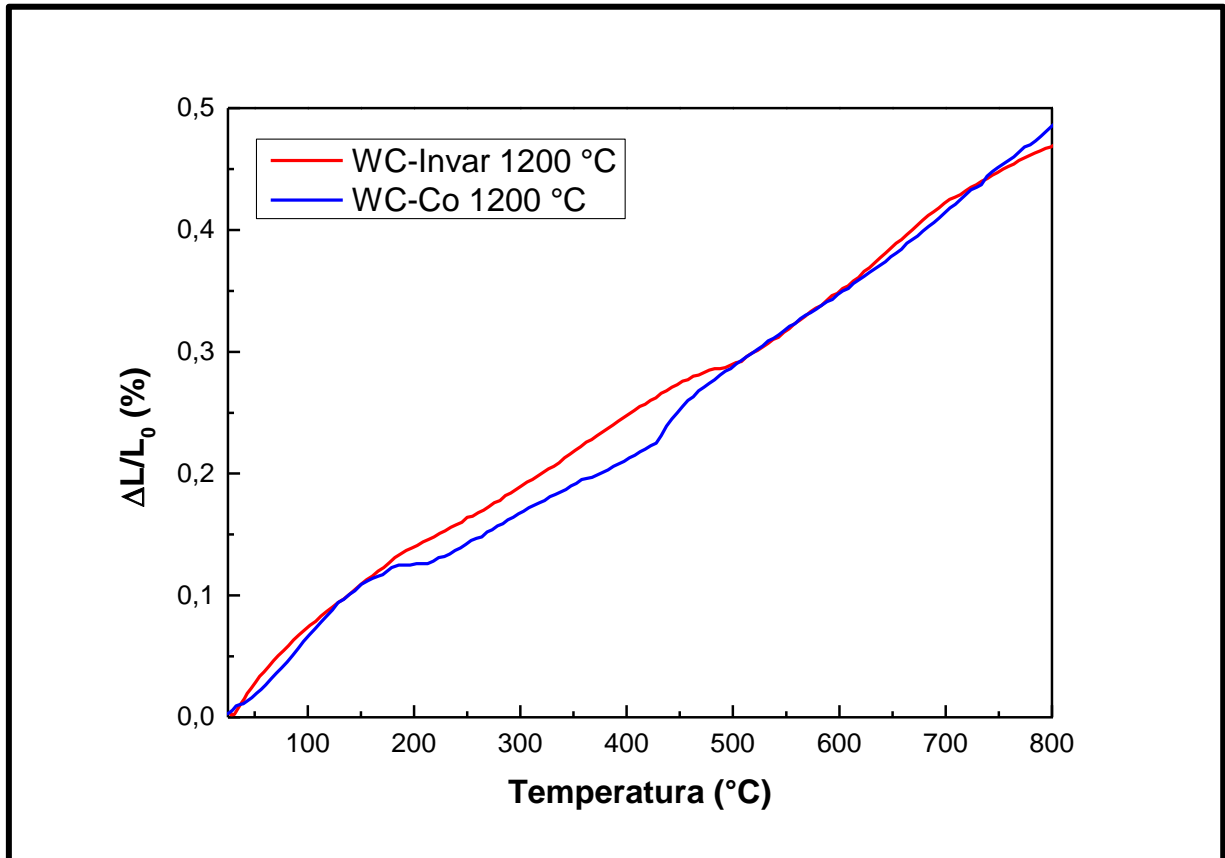
O coeficiente de expansão térmica (CET) encontrado para o WC-Co foi de $6,23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Algumas literaturas apresentam e discutem essa propriedade para o WC-Co (NAGATSUKA; SECHI; NAKATA, 2012; WANG; WEBB; BITLER, 2015), e tal resultado pode variar muito, principalmente com relação ao tamanho do grão de WC e quantidade de Co. Por exemplo, Fernandes et al., (2018) obteve para o WC-12%Co um CET em torno de $7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. O coeficiente de expansão térmica (CET) para o WC-Co dessa pesquisa resulta do tamanho de grão de WC e quantidade de ligante cobalto empregados neste trabalho, resultado semelhante mostrado por Wang, Webb e Bitler (2015). Wang, Webb e Bitler (2015) encontraram um CET de WC-10%Co de $6,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Portanto, o CET deste trabalho está de acordo com o encontrado na literatura para composições de WC-Co iguais.

Para o WC-10%Invar, o coeficiente de expansão térmica obtido é de $6,01 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Esse resultado é semelhante ao alcançado por Fernandes et al. (2018), que obtiveram para o WC-10%(AISI304L) um CET de $6,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Acima de 347 °C, temperatura de Curie para a liga Invar, o efeito de magnetoestricção deixa de ocorrer, e a partir desse ponto, a liga sofre grandes mudanças volumétricas (DING et al., 2018; SHIGA, 1996; WASSERMANN, 1991), portanto, a dilatação da liga Invar no metal duro influencia de forma significativa no CET do compósito, apresentando uma dilatação próxima do WC-Co.

Nos processos de usinagem a ferramenta de corte está sujeita a sofrer tensões térmicas e com isso falhar, a propriedade principal requerida em metais duros nesse caso é o CET. Temperaturas da ordem de 800 °C podem ser atingidas na zona de cisalhamento primária durante o corte e assim ao longo da ferramenta o calor é conduzido e uma distribuição de temperatura ocorre (ZHANG; LIU; DU, 2016), por isso, faz-se necessária a análise do CET para avaliar o comportamento dos metais duros quando submetidos a essa temperatura.

Portanto, o WC-10% Invar desta pesquisa é um compósito que possui resistência a tensões térmicas semelhantes ao WC-10% Co.

Figura 65 – Curva de Variação Dimensional obtida do ensaio de dilatometria.

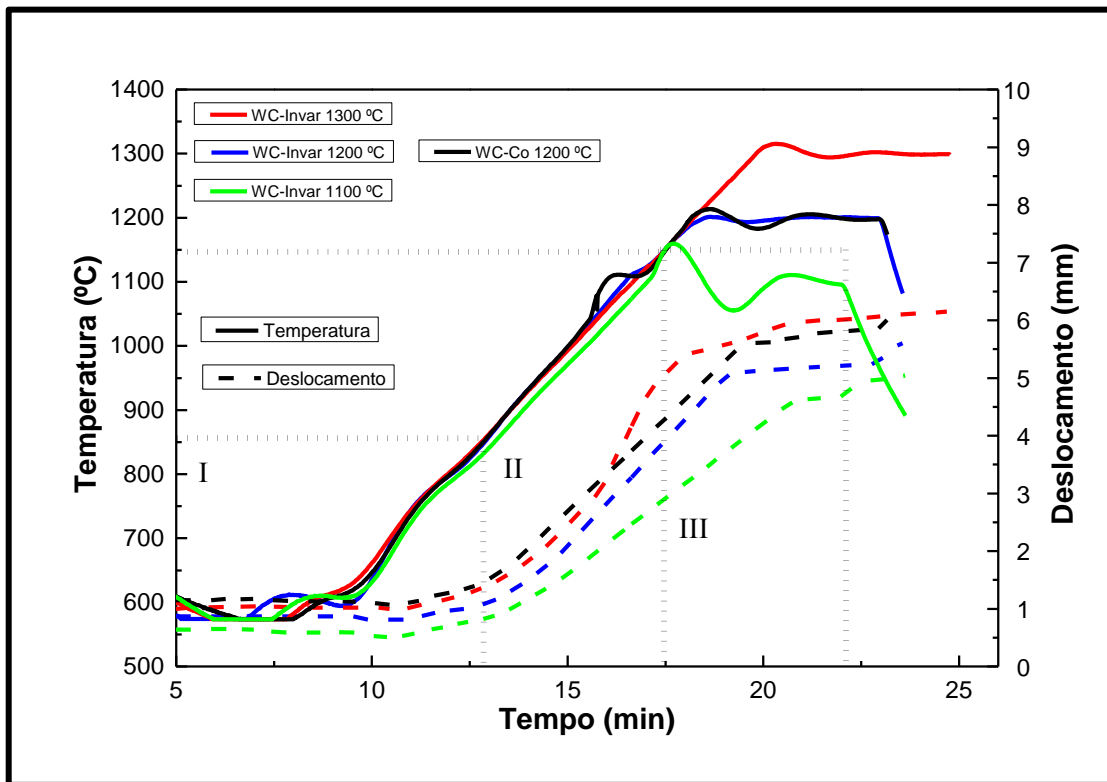


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Análise das Curvas de Temperatura e Deslocamentos dos Pistões

A cinética de consolidação dos pós WC-Invar e WC-Co é verificada a partir das curvas de temperatura e deslocamento em função do tempo durante o processo de sinterização. A Figura 66 apresenta as curvas de temperatura e deslocamento dos pistões em função do tempo.

Figura 66 – Curvas de Temperatura e Deslocamento dos Pistões em função do tempo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O aquecimento tem início na temperatura ambiente, no entanto, o pirômetro ótico é capaz de medir a temperatura a partir de 600 °C. Portanto, a medição de temperatura começa a partir de 10 min, momento em que a temperatura de 600 °C é alcançada.

A partir da análise das curvas de temperatura versus tempo, verifica-se que o patamar isotérmico para cada amostra é atingido de maneira satisfatória. No entanto, a curva para amostra WC-Invar 1100 °C apresentou uma oscilação no início do patamar isotérmico.

A curva de deslocamento dos pistões em função do tempo pode ser dividida em três estágios: Estágio Inicial ou primário (I), Estágio secundário ou de densificação inicial (II) e Estágio final de densificação (III). O estágio inicial ocorre no início do aquecimento e termina quando se inicia a rápida contração dos pós, o estágio secundário ocorre desde o início da rápida contração até o início do patamar isotérmico e o estágio final ocorre durante o patamar isotérmico (HU et al., 2011; GHAFURI et al., 2019). Os três estágios para o WC-Invar 1100 °C estão destacados na Figura 66 para fins ilustrativos.

O estágio inicial (I) ocorre nos primeiros instantes de pulso de corrente. É possível verificar, a partir das curvas, que em todos os casos a contração dos pós nessa etapa é muito

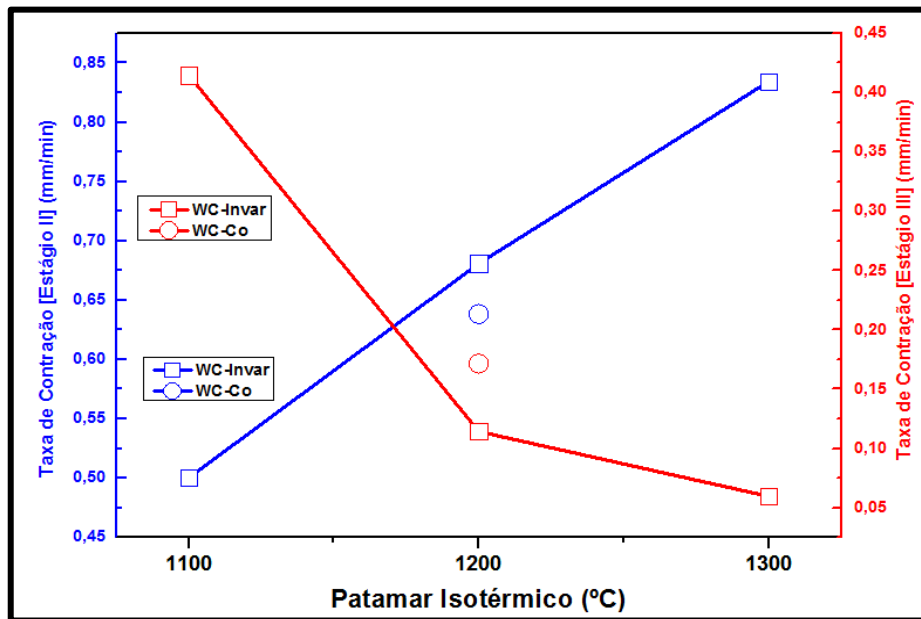
baixa. De acordo com Shichalin et al. (2019), nos instantes iniciais, em baixas temperaturas, nesse caso até aproximadamente 600 °C, ocorre uma pequena compactação promovendo o rearranjo e até quebra das partículas. Segundo Hu et al. (2011) o estágio inicial pode ser denominado também como estágio de não-contração (*'unshrinking stage'*), ou seja, uma fraca contração, que ocorre geralmente abaixo de 900°C. Antes do início da densificação, é necessário que uma elevada corrente passe através dos pós, gerando uma descarga instantânea nas zonas de contato entre as partículas e uma distribuição de temperatura não homogênea localmente.

O estágio inicial de densificação (estágio secundário (II)) ocorre entre o fim estágio inicial e o início do patamar isotérmico, o fim do segundo estágio depende da temperatura de patamar isotérmico empregada. Segundo Hu et al., (2011), essa etapa se inicia a partir do instante em que as partículas alcançam um estado de amolecimento devido ao aumento de temperatura, gerada pela descarga nas superfícies das partículas promovida pela alta corrente. Nesse estágio, uma rápida contração ocorre devido a deformação plástica, fragmentação, rearranjo e acomodação das partículas. Ao mesmo tempo que tudo isso acontece, *'necks'* surgem devido os mecanismos de difusão superficial e contornos de grão (LIU et al., 2018; TANG et al., 2017; GHAFURI et al., 2019).

Finalmente, no estágio final de sinterização (III), quando a temperatura de permanência é atingida, é um estágio também de fraca contração, porém maior do que no primeiro estágio. A taxa de contração diminui e o aquecimento ocorre pela isoterma. Nessa etapa ocorre o que se chama de sinterização por fase líquida transiente, que ocorre pelo espalhamento da fase líquida e alta taxa de difusão da fase líquida para a fase sólida, é comum em elementos com solubilidade mútua. Nessa etapa, de maior temperatura atingida, ocorre a mais significativa contribuição para a densificação (HU et al., 2011; MITRA, 2018).

A Figura 67 apresenta os valores de taxa de contração e contração final em função do patamar isotérmico.

Figura 67 – Análise da contração em função do patamar isotérmico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A influência da temperatura de patamar isotérmico na densificação é de suma importância. Quanto menor o patamar isotérmico, mais cedo inicia-se o estágio final de sinterização, porém mais demorado é o alcance nessa etapa da contração final, que é a contração resultante do processo. A partir da análise das curvas de deslocamento dos pistões, é possível verificar que o aumento do patamar isotérmico promoveu um aumento da contração final. Quanto maior o patamar isotérmico empregado, mais rápido ocorre a contração no estágio secundário, ou seja, aumenta-se taxa de contração (Figura 67). À medida que o patamar isotérmico aumenta, a taxa de contração no estágio III diminui (Figura 67), ou seja, a contração no início dessa etapa é próxima da contração final, porém a contração final aumenta (Figura 66). Segundo Ghafuri et al. (2019), a taxa de contração nessa etapa diminui devido ao mecanismo de difusão que ocorre entre as superfícies das partículas. Tomando como referência o estágio III para o WC-Invar 1100 °C, verifica-se que nessa etapa ainda ocorre uma contração significativa, uma grande taxa de contração (Figura 66). No estágio III para o WC-Invar 1200 °C é possível verificar que houve uma diminuição da taxa de contração (Figura 66), uma reta menos inclinada com relação à curva do WC-Invar 1100 °C.

O estágio final é a etapa que tem uma contribuição significativa na densificação do material. Segundo Tang et al., (2017) e Dong et al., (2016), a camada de óxido e gases dissolvidos na superfície das partículas de WC atuam como barreiras que tentam impedir a difusão de átomos entre as partículas. Como resultado da corrente pulsada, o plasma pode

aparecer entre as partículas, que além de produzir uma elevada temperatura local levando a fusão dos elementos, promovendo uma porção de fase líquida muito pequena, promove a reação do óxido com o WC através de carburização-redução em carbono 'black'. Portanto, a elevada temperatura local é benéfica para promover a alta densificação, e não desejável pois pode retirar o carbono do WC.

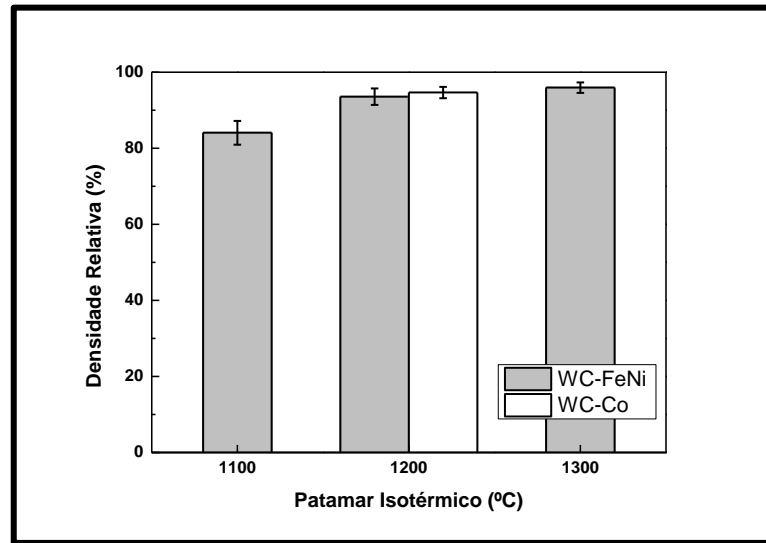
A seguir são discutidos os valores e o comportamento da densificação das amostras.

4.5 Influência do patamar isotérmico na densidade

A Figura 68 apresenta o comportamento da densificação em função do patamar isotérmico medido pela densidade geométrica e a Figura 79 apresenta essa propriedade medida pelo método de Arquimedes. É possível verificar que o aumento da temperatura de patamar promoveu o aumento da densificação dos cermets, tal comportamento já foi verificado por muitos autores (CHOUDHARY et al., 2012). Esse comportamento pode atribuído ao aumento do transporte de massa que ocorre pelo o aumento da temperatura (JIANG; ZHUANG; LI, 2003). A alta densificação de metais duros é um dos fatores que podem promover boas propriedades como alta dureza e resistência mecânica elevada (ZHAO et al., 2009; LAPTEV, 2007). As amostras WC-Co 1200 °C alcançaram maior densificação do que WC-Invar, isso ocorre pela ótima molhabilidade do cobalto e seu forte efeito no alcance da densificação promovendo a diminuição dos poros (GHASALI et al., 2019 e ZHAO et al., 2009).

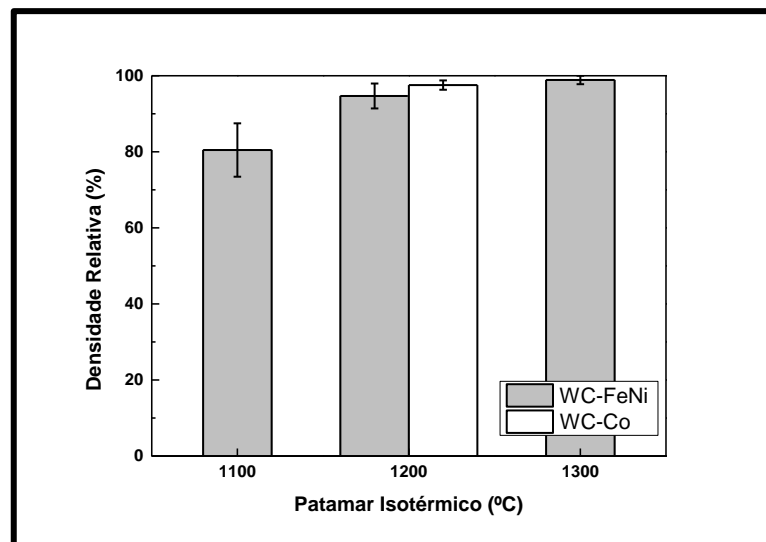
Para as temperaturas empregadas não ocorreu mudança microestrutural ou de fases que fosse capaz de promover uma queda dessa propriedade. A análise microestrutural e física mostrou isso, portanto, o aumento do patamar isotérmico promoveu boa densificação sem promover o surgimento de mudanças microestruturais e física que acarretariam na queda das propriedades.

Figura 68 – Densidade Relativa obtida pela densidade geométrica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 69 – Densidade Relativa obtida pelo método de Arquimedes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar da densificação ter sido realizada por dois métodos, sua tendência é igual. A densificação medida por Arquimedes resulta em valores maiores, pois, seu método de medição é ideal para sólidos irregulares e porosos na superfície. No entanto, a medição da densidade geométrica é mais indicada para obtenção da densidade relativa ‘*bulk*’, pois, reflete melhor o resultado nesse tipo de amostra com geometria bem definida.

4.6 Dureza e Tenacidade a fratura

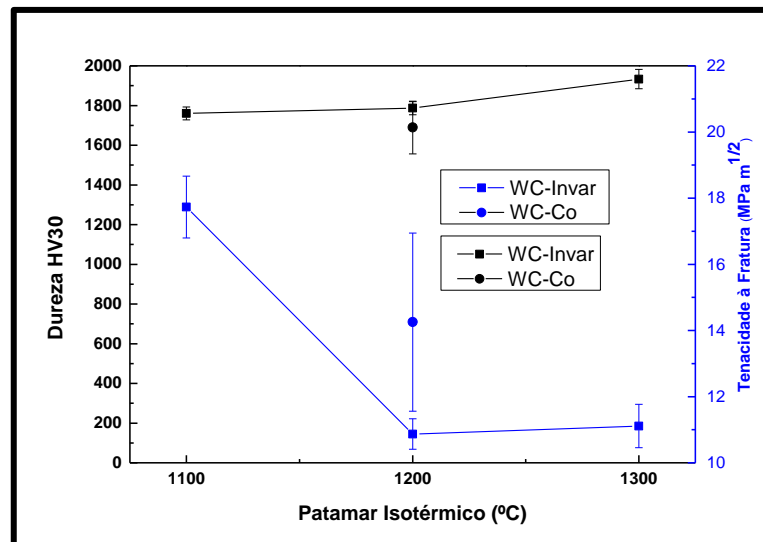
Os aspectos referentes a dureza e tenacidade à fratura são apresentados e discutidos nesta seção. A apresentação e discussão são feitas em três análises. A primeira análise é feita

com base na influência do patamar isotérmico, a segunda na comparação com cermets WC-Co encontrados na literatura, e por fim na comparação com metais duros WC-(Fe-Ni) encontrados na literatura.

4.6.1 Influência do Patamar Isotérmico

A Figura 70 apresenta o comportamento da dureza e tenacidade à fratura K_{IC} em função do patamar isotérmico. O aumento da temperatura de patamar isotérmico promoveu o aumento da dureza e uma diminuição na tenacidade à fratura. O WC-10%Invar sinterizado com patamar isotérmico de 1300 °C, apresenta dureza de 1933 kgf/mm² (HV30) e tenacidade à fratura de 11 MPa m^{1/2}, maior dureza obtida e menor tenacidade à fratura. O WC-10%Invar sinterizado com patamar isotérmico de 1100 °C apresentou dureza de 1760 kgf/mm² (HV30) e tenacidade à fratura de 17 MPa m^{1/2}, menor dureza e maior tenacidade à fratura. O WC-10%Invar sinterizado à 1200 °C possui dureza 1786 kgf/mm² (HV30), maior do que o WC-10%Co (1689 kgf/mm² (HV30)), porém, menor tenacidade à fratura (10 MPa m^{1/2}), mostrando assim que o ligante cobalto proporcionou melhor resistência à propagação das trincas (14 MPa m^{1/2}) para cermets sinterizados com esse patamar isotérmico.

Figura 70 – Comportamento da dureza e tenacidade à fratura com o patamar isotérmico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

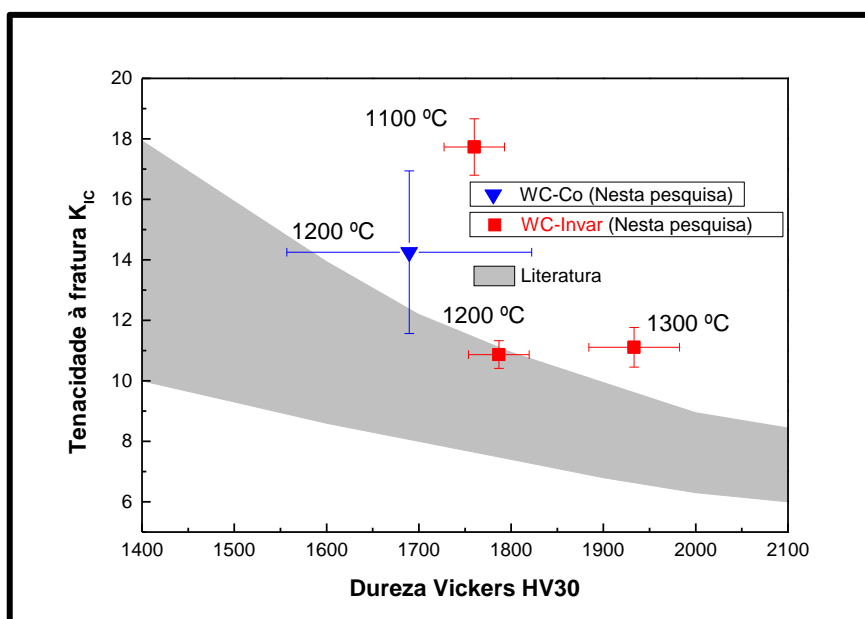
O aumento da dureza ocorre devido ao aumento da densificação do material, portanto, carbetos cementados mais densos podem apresentar maior resistência à penetração quando não surge uma nova fase que possa alterar essa tendência. Esse mesmo comportamento foi encontrado também por Tarraste et al., (2016) e Shichalin et al., (2019). Em alguns casos a tenacidade à fratura diminuiu com o aumento da dureza, nesse caso como o tamanho médio de partícula de

WC não sofre aumento significativo com o aumento do patamar isotérmico, a tenacidade à fratura segue uma diminuição, mostrando assim portanto, que as trincas se propagam mais facilmente no material.

4.6.2 Comparação com metais duros WC-Co na literatura

A partir da pesquisa realizada, foi possível levantar um gráfico de área de preenchimento para ilustrar a tendência geral da dureza e tenacidade à fratura de cermets WC-Co. O gráfico de área de preenchimento apresentado na Figura 71 tem como base, além dos valores da Tabela 3, os valores apresentados por Prakash (2014) e Ren, Miao e Peng (2013). Portanto, essa faixa de valores no campo cinza do gráfico abrange metais duros WC-Co com diversas quantidades de ligante, diversos métodos de sinterização empregados, diferentes tamanhos médios de partícula de WC e outros diversos parâmetros (pressão, patamar isotérmico, taxa de aquecimento, etc.).

Figura 71 – Comparação da dureza e tenacidade à fratura com cermets WC-Co encontrados na literatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível verificar na Figura 71 que as amostras WC-10%Co obtidas neste trabalho se encontram um pouco fora da faixa de tendência geral e mostram boa dureza e tenacidade. Os cermets WC-10%Invar sinterizados à 1100 e 1300 °C não seguem a tendência geral. Para o WC-Invar sinterizado à 1100 °C sua tenacidade supera de forma satisfatória a faixa encontrada na literatura. Sendo assim esse cermet garante uma elevada dureza e ótima tenacidade quando

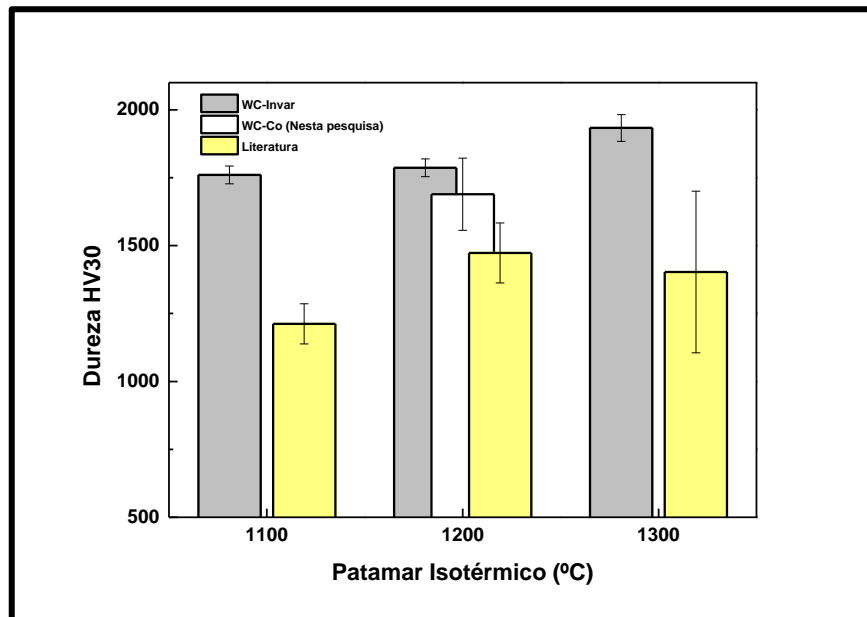
comparado com cermets WC-Co com mesma dureza. O WC-Invar sinterizado à 1300 °C apresenta uma elevada dureza, sendo um pouco maior do que cermets WC-Co com mesma tenacidade à fratura.

É muito recorrente na literatura metais duros WC-Fe apresentarem dureza superior a cermets WC-Co. Segundo Liu (2014), metais duros que utilizam ligantes que possuem ferro em sua composição podem apresentar uma dureza maior do que os que utilizam apenas cobalto, pois o ferro atua como inibidor de crescimento de grãos de WC. Isso ocorre porque a alta afinidade pelo carbono resulta na formação de ligações metal-carbono, impedindo o transporte e precipitação do carbono pelo aumento da energia de ativação para a nucleação e crescimento de WC. Além disso, o ferro leva a uma diminuição na energia de interface do WC-ligante, isto é, menor força motriz para o crescimento de grão de WC. Tudo isso aumenta a resistência ao crescimento de grãos de WC.

4.6.3 Comparação com metais duros WC-ligante alternativo

As Figuras 72 e 73 apresentam o comparativo de dureza e tenacidade à fratura entre os cermets WC-10%Invar desta pesquisa e os cermets WC-liga sinterizados com mesmo patamar isotérmico obtidos da literatura (TARRASTE et al., 2016; SHICHALIN et al., 2019; CHANG e CHEN, 2014; FERNANDES et al., 2018; GAO et al., 2018; GAO et al., 2017; RONG et al., 2012; SANTOS, 2016).

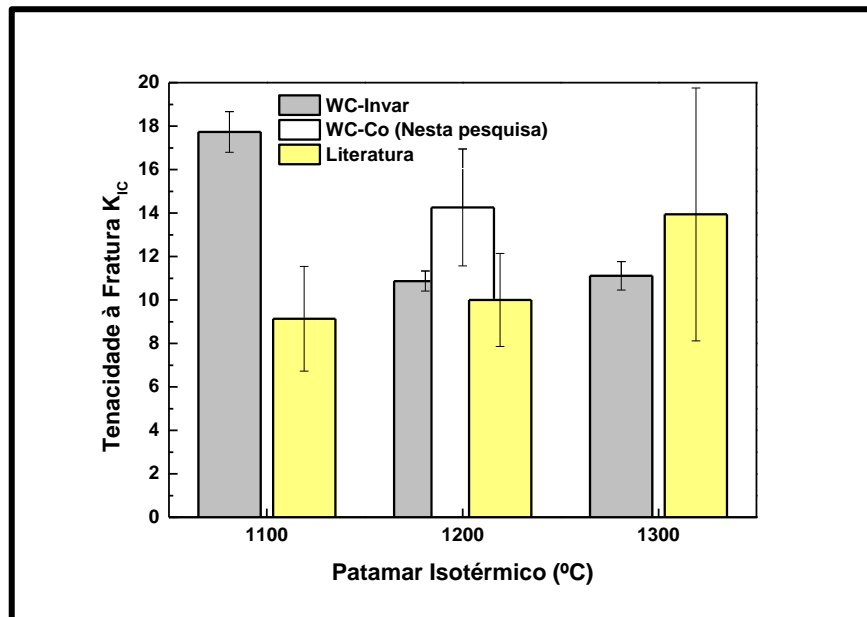
Figura 72 – Comparação da dureza entre cermets desta pesquisa com metais duros WC-(Fe-Ni) encontrados na literatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 72, é possível verificar que os cermets WC-Invar desta pesquisa superam em dureza os cermets encontrados na literatura sinterizados com mesmo patamar isotérmico. Os principais fatores que podem estar associados a esse resultado são: tamanho de WC do cermet, composição do ligante e método de sinterização. O tamanho médio de WC dos cermets desta pesquisa são menores que os da literatura adotada para comparação. O ligante Invar, ainda não utilizado, promoveu boa densificação. O método de sinterização por corrente pulsada promove melhor densificação e menor tamanho de WC se comparado com outros métodos mais convencionais, por exemplo sinterização em forno à vácuo.

Figura 73 – Comparação da tenacidade à fratura K_{IC} entre cermets desta pesquisa com metais duros WC-(Fe-Ni) encontrados na literatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

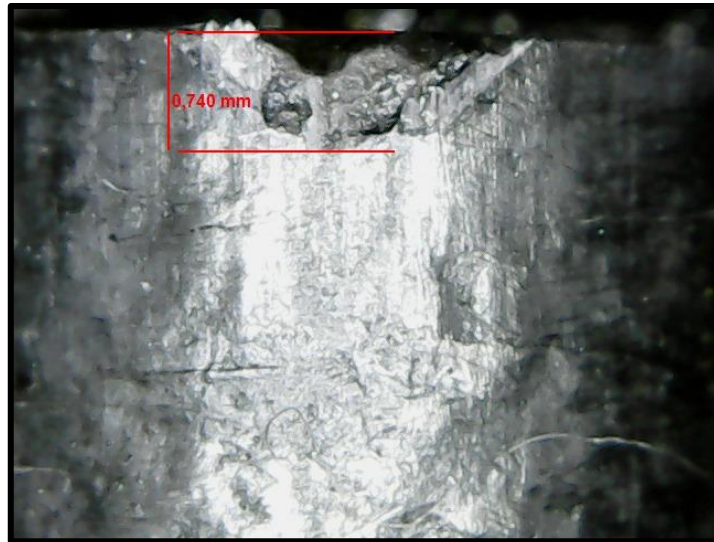
As amostras desta pesquisa sinterizadas com patamar isotérmico de 1100 e 1200 °C superam os cermets WC-liga na literatura. As amostras sinterizadas a 1300 °C mostraram tenacidade à fratura mais baixa do que os cermets dos trabalhos citados nesta seção. Isso pode ser explicado pela relação entre dureza e tenacidade à fratura, os cermets WC-Invar mostram dureza muito maior do que os cermets da literatura, logo sua tenacidade à fratura pode ser mais baixa. Esse resultado pode ser associado com o tamanho médio de WC dos metais duros encontrados na literatura que é grande e promove boa resistência a propagação de trincas. Esse elevado tamanho médio pode estar associado com método de sinterização empregado que promove crescimento anormal de grãos, exemplo sinterização no forno à vácuo onde o cermet passa um período longo de tempo na temperatura de sinterização.

4.7 Resistência ao desgaste no ensaio de torneamento

A resistência ao desgaste de materiais empregados no desenvolvimento de ferramentas possui uma grande importância na indústria metalmeccânica.

A Figura 74 mostra de forma exemplificada a medição do desgaste de uma amostra após um passe durante o ensaio de torneamento.

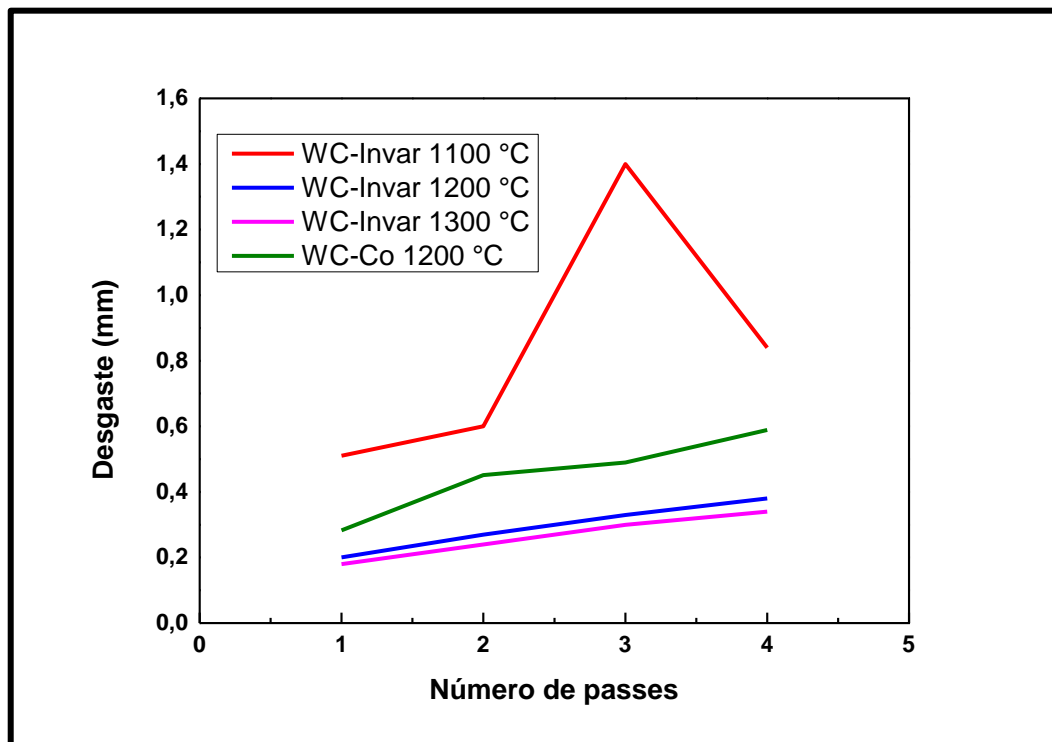
Figura 74 – Medição do desgaste obtido com o auxílio do microscópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 75 mostra o comportamento do desgaste para cada tipo de amostra em função do número de passes.

Figura 75 – Comportamento do desgaste em função do número de passes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise das curvas de aumento do desgaste para cada amostra, é possível verificar que o desgaste sofrido para a amostra WC-Co (desgaste máximo de 0,59 mm) foi mais acentuado do que para as amostras WC-Invar sinterizadas a 1200 e 1300 °C (desgaste máximo

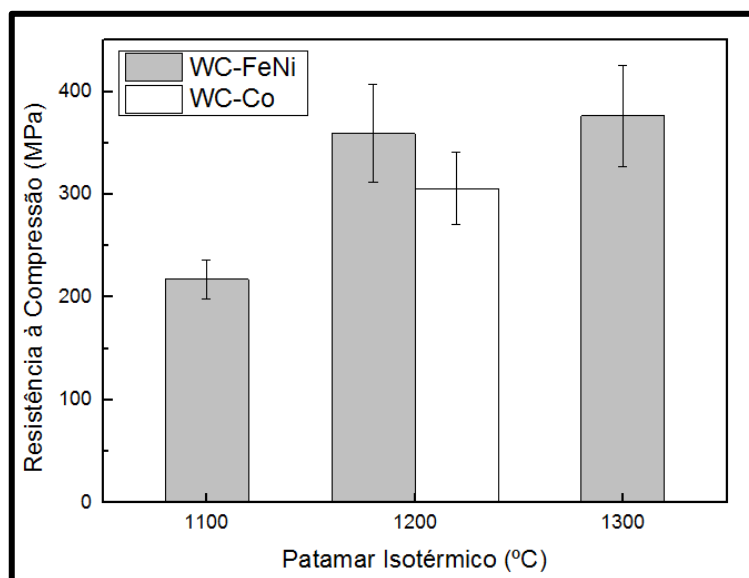
de 0,38 mm e 0,34 mm), demonstrando, portanto, que o WC-Co é menos resistente ao desgaste nesse tipo de ensaio. As amostras WC-Invar sinterizadas a 1200 e 1300 °C alcançam um desgaste de aproximadamente 0,3 mm no segundo passe, porém sua taxa de desgaste é baixa até o quarto passe, ou seja, seu desgaste tem um aumento relativamente baixo se comparado com o WC-Invar sinterizado a 1100 °C. Portanto, as amostras WC-Invar 1200 e 1300 °C apresentam maior resistência ao desgaste do que o WC-Co e WC-Invar 1100 °C. Isso é consistente com os valores de dureza, tenacidade e densificação, já que essas são algumas das propriedades que possuem relação direta com a resistência ao desgaste. Sendo assim, é provável que a alta dureza e boa densificação dos cermets WC-(Fe-Ni) promoveram boa resistência ao desgaste.

4.8 Propriedades na compressão

As propriedades no ensaio de compressão de diametral são calculadas a partir dos valores de tensão e deslocamento, fornecidos pela curva, calculada com os valores da máquina.

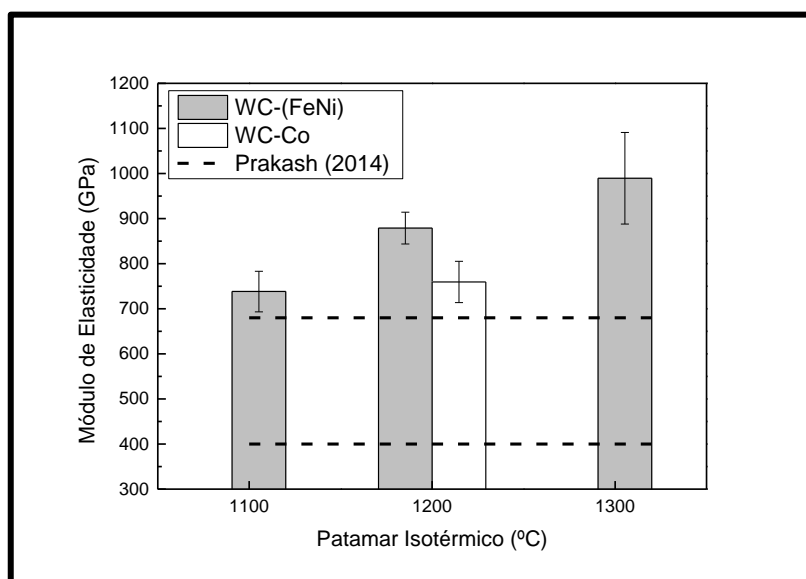
As Figuras 76 e 77 mostram os gráficos do comportamento da tensão máxima durante o ensaio de compressão diametral e módulo de elasticidade em função da temperatura de sinterização para as amostras WC-Co e WC-Invar, respectivamente.

Figura 76 – Resistência a compressão diametral em função do patamar isotérmico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 77 – Módulo de elasticidade com relação a temperatura de sinterização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da análise dos gráficos das Figuras 76 e 77, é possível verificar que as amostras que mostram maior resistência a compressão diametral e módulo de elasticidade foram sinterizadas a 1200 e 1300 °C, e que o aumento do patamar isotérmico promoveu aumento das propriedades nos cermets WC-Invar, isso pode ser explicado pelo aumento da densificação, favorecendo a diminuição de poros (BABAPOOR et al., 2018). O aumento do módulo de elasticidade pode ser explicado por alterações na estrutura cristalina do ligante, que pode ocorrer pela dissolução de elementos como W e C, e além disso, a área da interface entre o ligante e a fase dura contribuem com esse aumento se houver diminuição dessa área, diminuindo o potencial de energia e dificultando o deslocamento dessas interfaces (LIU et al., 2018). É possível verificar também que as amostras WC-Invar sinterizadas a 1200 °C possuem resistência máxima superior à das amostras WC-Co. Segundo Prakash (2014), o módulo de elasticidade de metais duros WC-Co, encontrados na literatura por diversos autores, está na faixa de 400 a 680 GPa, portanto, as amostras sinterizadas nesta pesquisa estão acima desta faixa. A partir disso, é possível afirmar que as ligas WC-Invar (1200 e 1300 °C) deste trabalho, se mostraram mais resistentes a compressão diametral do que a liga WC-Co sinterizada a 1200 °C e ligas encontradas na literatura. Portanto, isso impacta de maneira positiva, posto que ferramentas de corte trabalham submetidas a cargas compressivas.

5 Conclusão

Essa pesquisa tem como objetivo geral o estudo da viabilidade da utilização da liga Invar como matriz ligante em comparação com o cobalto em metais duros à base carbeto de tungstênio (WC) como fase dura. A liga Invar produzida via MAE proporcionou nas amostras WC-Invar boas propriedades mecânicas como alta dureza, tenacidade à fratura K_{IC} na faixa dos cermets encontrados na literatura, boa resistência a compressão e boa resistência ao desgaste. Tais características estão relacionadas diretamente com as características microestruturais e químicas alcançadas. A partir disso, as devidas conclusões podem ser citadas acerca desta pesquisa:

- a) A moagem de alta energia dos pós de Fe-36%Ni promoveu a formação de solução sólida de forma eficiente, mostrando assim que a técnica de MAE é viável para a produção desta liga para a utilização como matriz ligante nos metais duros à base de WC;
- b) Os pós misturados de WC-Co e WC-Invar apresentaram fases de WC, Co e solução sólida Fe-Ni, mostrando assim que no processo de mistura não houve contaminação;
- c) A porosidade das amostras WC-Invar diminuiu com o aumento do patamar isotérmico. Além disso, mostrou também que os cermets WC-Invar apresentam uma distribuição de porosidade mais irregular do que as amostras WC-Co;
- d) As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) feitas por elétrons retroespalhados mostraram que as amostras WC-Invar apresentam maior quantidade de partículas de WC mais facetadas em comparação com os cermets WC-Co, mostrando que o WC tende a se dissolver mais na matriz ligante cobalto apresentando vértices irregulares;
- e) A microestrutura apresentada por MEV tanto das amostras WC-Invar quanto WC-Co não apresenta “lagos” da matriz ligante mostrando assim que a microestrutura apresenta uma homogeneidade, um indicativo das boas propriedades desses metais duros em comparação com os resultados da literatura;
- f) A análise de tamanho de WC na microestrutura dos cermets WC-Invar mostrou que o aumento do patamar isotérmico de 1100 para 1200 °C promoveu aumento do tamanho médio de WC. No entanto, o aumento de 1200 para 1300 °C não promoveu esse aumento do tamanho médio de WC devido a tendência de crescimento das partículas na faixa entre 1,0 e 1,4 microns;
- g) A análise de fases por difração de raios X não revelou formação de fases η tanto no WC-Invar, quanto no WC-Co. Para o WC-Invar isso pode ser associado com a quantidade

de ferro que não foi suficiente para promover a depleção de carbono no WC. Para o WC-Co esse fenômeno pode ser associado com a montagem da matriz de grafite que controla o carbono e o tempo do patamar isotérmico que não foi suficiente para dissolver o carbono do WC;

h) O ensaio de dilatométrica mostrou que o metal duro WC-Invar quando submetido até uma temperatura de 800 °C tende a sofrer variação dimensional próxima ao WC-Co, o CET obtido para WC-Invar ($6,01 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) é ligeiramente menor do que para o WC-Co ($6,23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), mostrando assim que a dilatação térmica que esses compósitos apresentam é semelhante;

i) A cinética de sinterização pode ser explicada pelas curvas de deslocamento dos pistões em função do tempo. O aumento do patamar isotérmico promoveu a diminuição da taxa de contração no estágio III. Portanto, isso mostra que o aumento do patamar isotérmico promove maior difusão acelerando o alcance e levando ao aumento mais acentuado da densidade relativa do cermet;

j) A tendência de aumento da densidade relativa com o aumento do patamar isotérmico confirma os resultados das taxas de contração discutidas na seção 4.4. A maior densificação de 98 % foi atingida com o emprego do patamar isotérmico;

k) A dureza das amostras WC-Invar apresenta um aumento com o aumento do patamar isotérmico. A maior dureza (1933 HV30) foi atingida com o emprego do patamar isotérmico de 1300 °C para as amostras WC-Invar. A tenacidade à fratura ($11 \text{ MPa m}^{1/2}$) desse metal duro se encontra na faixa dos valores da literatura. A análise geral dos valores de dureza e tenacidade mostraram que o metal duro dessa pesquisa supera a tendência geral encontrada na literatura;

l) O ensaio de torneamento mostrou maior resistência ao desgaste para a amostra sinterizada com patamar isotérmico de 1300 °C. O metal duro WC-Invar 1200 °C demonstrou maior resistência ao desgaste do que o cermet WC-Co;

m) A resistência a compressão e o módulo de elasticidade das amostras sofreram influência significativa do patamar isotérmico, mostrando a mesma tendência que ocorreu com a dureza;

n) A partir de todos os resultados de propriedades mecânicas, é possível verificar que o WC-10%Invar sinterizado à 1300 °C foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas.

6 Recomendações para Trabalhos Futuros

As devidas recomendações são listadas abaixo:

- Investigar em amostras WC-Invar a influência da quantidade do ligante nas propriedades, verificar para qual quantidade poderá surgir a fase η , e também verificar a máxima quantidade de ligante que possa promover a mais alta tenacidade com alta dureza;
- Estudar a influência do patamar isotérmico na resistência à flexão em amostras WC-10%Invar sinterizadas nos mesmos parâmetros desta pesquisa;
- Desenvolver pastilhas de metal duro WC-Invar com base em ferramentas de uso comercial e estudar a resistência ao desgaste através de ensaios de critério de vida da ferramenta de corte durante a usinagem;
- Investigar a influência do patamar isotérmico nos mecanismos de desgaste em amostras WC-10%Invar em ensaio de pino sobre disco;
- Estudar, através da análise de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD), a orientação cristalográfica dos grãos de WC e as fases formadas e assim confirmar a análise por difração de raios X.

7 Referências

A.MUTHURAJA; S.SENTHILVELAN. Milling Characteristics of Tungsten Carbide based Self Lubricant Cutting Tool Material. **Procedia Materials Science**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1998-2003, out. 2014.

AHMAD, Sajjad et al. Improved magnetic and electrical properties of Cu doped Fe–Ni invar alloys synthesized by chemical reduction technique. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 419, p.125-130, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.033>.

AL-DABBAGH, Jinan B.; AL-FALUJI, Ismail K.; HASHIM, Yusofbin. Thermal Expansion in Ferromagnetic Fe-Ni INVAR Alloy. **International Journal Of Engineering And Science**. [S. l.], p. 48-51. ago. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3967 – 16**: Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens. West Conshohocken: Astm International, 2016.

ANDRÉN, Hans-olof. Microstructures of cemented carbides. **Materials & Design**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.491-498, set. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0261-3069\(01\)00006-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0261-3069(01)00006-1).

ARAUJO, Carolina Moraes de. **PRODUÇÃO DE PÓS DE UMA NOVA LIGA INVAR (Fe-36%Ni) COM ADIÇÕES DE NIÓBIO POR MECANO-SÍNTESE**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2018.

BABAPOOR, Aziz et al. Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 12, p.14541-14546, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.071>.

BALAZ, Peter. **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering**. Watsonova: Springer, 2008. 422 p.

BETTERIDGE, W. The properties of metallic cobalt. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 24, p.51-142, jan. 1980. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425\(79\)90004-5](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425(79)90004-5).

BJÄREBORN, Oscar. **WC grain size distribution during sintering of WC-Co cemented carbides**. 2016. 47 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materials Engineering, Lund University, Lund, 2016.

CHANG, Shih-hsien; CHEN, Song-ling. Characterization and properties of sintered WC–Co and WC–Ni–Fe hard metal alloys. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 585, p.407-413, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.188>.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Metais, 2001. 313 p.

CHOI, Kyoon et al. Effect of coalescence on the grain coarsening during liquid-phase sintering of TaC–TiC–Ni cermets. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 48, n. 12, p.3125-3129, jul. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454\(00\)00117-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454(00)00117-8).

CHOUDHARY, Siddharth et al. Tungsten-Carbide Composite: A Review. **International Journal Of Scientific & Engineering Research**, [s.l.], v. 3, n. 9, p.1-18, set. 2012.

CINERT, Jakub. **STUDY OF MECHANISMS OF THE SPARK PLASMA SINTERING TECHNIQUE**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programme: Electrical Engineering And Information Technology, Department Of Electrotechnology, Czech Technical University In Prague, Prague, 2018.

CULLITY, B.D., (1956). Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Inc., Massachusetts - USA, ISBN 0-201-01174-3.

DAVIS, J.R. (2000) ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and their Alloys, ASM international, ISBN: 0-87170-685-7.

DING, Qi et al. A modified CALPHAD model for thermal expansion coefficient in Invar Ni-Fe(FCC) alloys. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 152, p.178-182, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.04.032>.

DONG, Peng et al. Understanding the spark plasma sintering from the view of materials joining. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 123, p.118-121, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.014>.

ENAYATI, M.h.; ARYANPOUR, G.r.; EBNONNASIR, A.. Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling. **Refractory Metals & Hard Materials**, Isfahan, v. 27, n. 1, p.159-163, jan. 2009.

FAJAR, A. et al. Crystallite Size and Microstrain Measurement of Cathode Material after Mechanical Milling using Neutron Diffraction Technique. **Atom Indonesia**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.111-115, mar. 2010.

FERNANDES, C.m. et al. WC-stainless steel hardmetals. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 72, p.21-26, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.046>.

FERNANDES, C.m.; SENOS, A.m.r. Cemented carbide phase diagrams: A review. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.405-418, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004>.

GAO, Yang et al. Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.2030-2041, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.148>.

GAO, Yang et al. Mechanical properties and microstructure of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering. **Vacuum**, [s.l.], v. 143, p.271-282, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.06.028>.

GARBIEC, D.; SIWAK, P. Microstructural evolution and development of mechanical properties of spark plasma sintered WC–Co cemented carbides for machine parts and engineering tools. **Archives Of Civil And Mechanical Engineering**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.215-223, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2018.10.004>.

GARCÍA, José et al. Cemented carbide microstructures: a review. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 80, p.40-68, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.

GERMAN, Randall M.; SURI, Pavan; PARK, Seong Jin. Review: liquid phase sintering. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.1-39, jan. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.

GHAFURI, Fateme et al. Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB₂-SiC composite. **Ceramics International**, [s.l.], v. 45, n. 8, p.10550-10557, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.119>.

GHASALI, Ehsan et al. Unexpected SiC nanowires growth during spark plasma sintering of WC-10Si: A comparative study on phase formation and microstructure properties against WC-10Co cermet. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 786, p.938-952, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.059>.

GOMES, Uilame Umbelino. **Tecnologia dos Pós Fundamentos e Aplicações**. Natal-rn: Editora Ufrn, 1993. 160 p.

Guillermet AF. **An assessment of the Fe-Ni-W-C phase diagram**. *Z Metallkunde*1987;78(3):165-71.

GUILLERMET, Armando. (1989). **Thermodynamic properties of the Co-W-C system**. *Metallurgical Transactions A*. 20. 935-956. 10.1007/BF02651660.

GUILLOIN, Olivier et al. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 16, n. 7, p.830-849, 30 abr. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201300409>.

GUPTA, H. N; GUPTA, R. C; MITTAL, Arun. **MANUFACTURING PROCESSES**. 2. ed. [s.l]: New Age International, 2009. 195 f.

GUTIÉRREZ, Jairo Arturo Escobar. **Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma do Metal Duro**. 2002. 209 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

H.C. Kim, I.J. Shon, I.Y. Ko, J.K. Yoon, J.M. Doh, G.W. Lee, **Fabrication of ultrafine binderless WC and WC-Ni hard materials by pulsed current activated sintering method**, *J. Ceram. Process. Res.* 7 (2006) 224-229.a

HU, Ke et al. Densification and microstructure evolution during SPS consolidation process in W-Ni-Fe system. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.493-501, mar. 2011. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(11\)60742-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(11)60742-5).

HU, Q. et al. Invar effect of Fe-based bulk metallic glasses. **Intermetallics**, [s.l.], v. 93, p.318-322, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.012>.

HUANG, Zhu et al. Effect of Cu on the microstructures and properties of WC-6Co cemented carbides fabricated by SPS. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 62, p.155-160, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.06.007>.

International Standard, ISO 28079, Hardmetals - Palmqvist Toughness Test, 2009, pp. 1e8. <https://www.iso.org/standard/44495.html>.

ISHIDA, Tomoyuki; MORIGUCHI, Hideki; IKEGAYA, Akihiko. Development of Cemented Carbide Tool of Reduced Rare Metal Usage. **Industrial Materials**, [s.l.], v. 5, n. 73, p.52-56, out. 2011.

JIA, Chengchang et al. Hot pressing of nanometer WC-Co powder. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.53-56, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.11.003>.

JIANG, Guojian; ZHUANG, Hanrui; LI, Wenlan. Parameters investigation during simultaneous synthesis and densification WC-Ni composites by field-activated combustion. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 360, n. 1-2, p.377-384, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(03\)00505-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(03)00505-7).

KANG, Suk-joong L.. **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Burlington: Elsevier, 2005.

KARIMI, M. M. et al. Fracture toughness evaluation of WC-10 wt% Co hardmetal sintered under high pressure and high temperature. **High Pressure Research**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.59-69, 29 nov. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08957959.2016.1261403>.

KELLY, James P.; GRAEVE, Olivia A. Spark Plasma Sintering as an Approach to Manufacture Bulk Materials: Feasibility and Cost Savings. **Jom**, [s.l.], v. 67, n. 1, p.29-33, 20 nov. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-014-1202-x>.

KIM, Hwan-Cheol et al. Rapid sintering of ultrafine WC–Ni cermets. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 24, n. 6, p.427-431, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.07.002.b>

KURLOV, A. S.; GUSEV, A. I. Phase Equilibria in the W—C System and Tungsten Carbides. **Cheminform**, [s.l.], v. 38, n. 1, p.617-636, 2 jan. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200701226>.

KURLOV, A. S.; GUSEV, A. I. Tungsten carbides and W-C phase diagram. **Inorganic Materials**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.121-127, fev. 2006. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0020168506020051>.

KURLYANDSKAYA, G.v. et al. Structure, magnetic and microwave properties of FeNi invar nanoparticles obtained by electrical explosion of wire in different preparation conditions. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 98, p.255-262, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2016.06.015>.

LANGA, Thabiso et al. Densification and structural transformation during spark plasma sintering of WC-Co-YSZ-cBN systems. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 72, p.341-348, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.027>.

LAPTEV, A. V.. Structure and properties of WC-Co alloys in solid-phase sintering. II. Mechanical properties of samples. **Powder Metallurgy And Metal Ceramics**, [s.l.], v. 46, n. 11-12, p.517-524, nov. 2007. Springer Science and Business Media LLC.

LAY, S. et al. Morphology of WC grains in WC–Co alloys. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 486, n. 1-2, p.253-261, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.019>.

LI, Hui; LAI, Bitao; LIU, Huihai. Determination of Tensile Elastic Parameters from Brazilian Tensile Test: Theory and Experiments. **Rock Mechanics And Rock Engineering**, [s.l.], v. 52, n. 5, p.1-18, 5 fev. 2019. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00603-019-1738-8>.

LI, Jianfeng et al. Effects of partial substitution of copper for cobalt on the microstructure and properties of ultrafine-grained WC-Co cemented carbides. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 735, p.43-50, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.006>.

LI, Jianfeng et al. Fabrication of WC-Co cemented carbides with gradient distribution of WC grain size and Co composition by lamination pressing and microwave sintering. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 10, p.11225-11232, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.162>.

LI, Ping et al. Fabrication of WC particle reinforced metal matrix composites by liquid phase sintering technique. **Aip Conference Proceedings**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1-6, abr. 2018. Author(s). <http://dx.doi.org/10.1063/1.5048743>.

LIOT, Francois. **Thermal Expansion and Local Environment Effects in Ferromagnetic Iron-Based Alloys -A Theoretical Study**. 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Physics, Linköping University,, Linköping, 2009.

LIU, Chunxin. **ALTERNATIVE BINDER PHASES FOR WC CEMENTED CARBIDES**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Master Of Science, Kth Royal Institute Of Technology, Stockholm, 2014.

LIU, Hongwang et al. Effect of aging on microstructures and properties of Mo-alloyed Fe-36Ni invar alloy. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 654, p.107-112, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.018>.

LIU, Kui et al. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 15, p.18711-18718, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.100>.

LIU, Xue-mei et al. Elastic modulus of nanocrystalline cemented carbide. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.966-973, maio 2018. Elsevier BV.

LIU, Yangzhen et al. First-principles calculations of the mechanical and electronic properties of Fe-W-C ternary compounds. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 82, p.26-32, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.09.040>.

Maia, A.O.G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível, 121p. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

MASHHADIKARIMI, Meysam et al. Study HTHP Sintered WC/Co Hardmetal. **Materials Research**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.138-143, 22 dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0471>.

MASHHADIKARIMI, Meysam et al. Study HTHP Sintered WC/Co Hardmetal. **Materials Research**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.138-143, 22 dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0471>.

Mazali, I. O. (2009) Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP.

MERSOL, Stanley A.; VAHDIEK, Fred W.. **Anisotropy in Single- Cristal Refractory Compunds**. Dayton Ohio: Springer Science, 1968.

MITRA, Rahul. **Intermetallic Matrix Composites: Properties and Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. 488 p.

Monshi, A. et al. (2012). World Journal of Nano Science and Engineering, Vol.2, p.154- 160.

MORAIS, Gilberto Augusto de. **Desenvolvimento da Metalurgia do Pó**. Natal: EDUFRN, 2012. 278 p.

MOUSTAFA, S.f. et al. Synthesis of WC hard materials using coated powders. **Advanced Powder Technology**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.596-601, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2010.08.011>.

MUKHOPADHYAY, Amartya; BASU, Bikramjit. Recent developments on WC-based bulk composites. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 46, n. 3, p.571-589, 16 nov. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5046-7>.

NAGATSUKA, K; SECHI, y; NAKATA, K. Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 379, p.012047-012057, 7 ago. 2012. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/379/1/012047>.

NDLOVU, Siphilisiwe. **The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale**. 2009. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doktor-ingenieur, Der Technischen Fakultät Der Universität Erlangen-nürnberg Zur Erlangung Des Grades, Erlangen, 2009.

Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Rajarao, R., Golmohammadzadeh, R., & Sahajwalla, V. (2018). Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. *Materials & Design*, 141, 26-36.

NOURI, Alireza; HODGSON, Peter D.; WEN, Cuie. Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy. **Materials Science And Engineering C**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.921-928, mar. 2011.

OHRINER, E. K. et al. The chemistry and structure of wear-resistant, iron-base hardfacing alloys. **Metallurgical Transactions A**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.983-991, maio 1991. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02661091>.

PAN, Yafei et al. Effects of metal binder content and carbide grain size on the microstructure and properties of SPS manufactured WC–Fe composites. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 784, p.519-526, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.057>.

PAN, Yafei et al. Effects of metal binder content and carbide grain size on the microstructure and properties of SPS manufactured WC–Fe composites. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 784, p.519-526, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.057>.

PANDYA, N.y.; MEVADA, A.d.; GAJJAR, P.n.. Lattice dynamical and thermodynamic properties of FeNi₃, FeNi and Fe₃Ni invar materials. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 123, p.287-295, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.07.001>.

PETER, Ildiko; ROSSO, Mario. Manufacturing, Composition, Properties and Application of Sintered Hard Metals. **Powder Metallurgy - Fundamentals And Case Studies**, [s.l.], p.245-271, 29 mar. 2017. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/66872>.

PETERSSON, A. (2004). Cemented carbide sintering: constitutive relations and microstructural Evolution (Ph.D. thesis). Stockholm: Royal Institute of Technology.

PÖTSCHKE, J. et al. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 72, p.45-50, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.008>.

PRAKASH, Leo. Fundamentals and General Applications of Hardmetals. **Comprehensive Hard Materials**, [s.l.], p.29-90, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096527-7.00002-7>.

RAUTALA, Pekka; NORTON, John T. Tungsten-Cobalt-Carbon System. **Jom**, [s.l.], v. 4, n. 10, p.1045-1045, out. 1952. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03397766>.

REN, Xiaoyong; MIAO, Hezhuo; PENG, Zhijian. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 39, p.61-77, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.003>.

RONG, Huiyong et al. Ultrafine WC–Ni cemented carbides fabricated by spark plasma sintering. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 532, p.543-547, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.119>.

ROSA, Joice Medeiros Borges. **SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA PULSADO USANDO Fe-Ni-Nb COMO LIGANTE**. 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2019.

RYU, Sung-soo et al. Effect of ball-milling time on structural characteristics and densification behavior of W-Cu composite powder produced from WO₃-CuO powder mixtures. **Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 65, n. 1, p.39-44, jan. 2017.

SAHEB, Nouari et al. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. **Journal Of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2012, p.1-13, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/983470>.

SANTOS, Alessandra Agna Araújo dos. **Estudo da Sinterização de Carbetos de tungstênio Utilizando Ligantes Alternativos 316L e FeNi com Adição de Cromo**. 2015. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SANTOS, Alessandra Agna Araújo dos. **ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO WC-316L**. 2011. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SANTOS, Angélica da Cunha dos. **ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE LIGAS DE METAL DURO WC-Co E WC-Fe-Ni-Co VIA PLASMA PULSADO**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2016.

SANTOS, Angélica da Cunha dos; SKURY, Ana Lúcia Diegues; SILVA, Angelus Giuseppe Pereira da. Spark Plasma Sintering of a Hard Metal Powder Obtained from Hard Metal Scrap. **Materials Research**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.10-13, 13 mar. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1035>.

SCHUBERT, W.d. et al. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.133-142, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0263-4368\(98\)00028-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0263-4368(98)00028-6).

SHICHALIN, O.o. et al. SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 5, n. 8, p.152547-152555, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152547>.

SHIGA, Masayuki. Invar alloys. **Current Opinion In Solid State And Materials Science**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.340-348, jun. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286\(96\)80023-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286(96)80023-4).

SIWAK, P.; GARBIEC, D.. Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 26, n. 10, p.2641-2646, out. 2016. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(16\)64390-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(16)64390-x).

SONG, Joon-woo; RAIHANUZZAMAN, Rumman Md.; HONG, Soon-jik. Mechanical Properties of WC-Co Alloys with Various Mixing and Milling Conditions using High Energy Ball Miller. **Current Nanoscience**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.62-65, out. 2014.

SUAREZ, M. et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. **Sintering Applications**, [s.l.], p.319-342, 6 fev. 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/53706>.

TANG, Wei et al. Effect of direct current patterns on densification and mechanical properties of binderless tungsten carbides fabricated by the spark plasma sintering system. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 64, p.90-97, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.010>.

TARRASTE, M., Kübarsepp, J., Juhani, K., Suurkivi, T., & Pirso, J. (2016). *Spark plasma sintering of WC hardmetals with fe-based binder*. Shrewsbury: The European Powder Metallurgy Association. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/2036731180?accountid=26614>.

TARRASTE, Marek et al. Ferritic chromium steel as binder metal for WC cemented carbides. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 73, p.183-191, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.02.010>.

TEIXEIRA, Ana Cláudia Gomes. **Caracterização de Propriedades Termo-Elétricas de Metal Duro**. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, Porto, 2016.

TEPPERNEGG, T. et al. High temperature mechanical properties of WC–Co hard metals. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 56, p.139-144, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.01.002>.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R.. **An introduction to powder metallurgy**. Karlsruhe: British Library Cataloguing-in-publication Data, 1993.

TOLLER, Lisa R. M.. **Alternative binder hardmetals for steel turning**. 2015. 56 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materials Science And Engineering, Uppsala University, Uppsala, 2017.

TORRES, Camila dos Santos. **Estudo da Moagem de Alta Energia e Sinterização de Metal Duro WC-Ni**. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

TRADING ECONOMICS. **Contratos Futuros**. Página inicial. Disponível em: <<https://pt.tradingeconomics.com>>. Acesso em: 24 de out. de 2019.

TRENT, Edward M.; WRIGHT, Paul K.. **Metal Cutting**. 4. ed. [s.l]: Butterworth–heinemann, 2000. 464 f.

UHRENIUS, Björn. Evaluation of molar volumes in the Co-W-C system and calculation of volume fractions of phases in cemented carbides. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 12, n. 3, p.121-127, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90061-j](http://dx.doi.org/10.1016/0263-4368(93)90061-j).

UPADHYAYA, G. S. **Cemented Tungsten Carbide**. Kanpur: Cambridge International Science Publishing, 1998. 403 p.

UPADHYAYA, G. S.. **Powder Metallurgy Technology**. Kanpur: Cambridge International Science Publishing, 2002. 170 p.

UPADHYAYA, G.s. Materials science of cemented carbides — an overview. **Materials & Design**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.483-489, set. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0261-3069\(01\)00007-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0261-3069(01)00007-3).

WANG, Hongtao; WEBB, Tim; BITLER, Jonathan W.. Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC–Co composite. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 49, p.170-177, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.06.009>.

WASSERMANN, E.f.. The Invar problem. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 100, n. 1-3, p.346-362, nov. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90828-x](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(91)90828-x).

WEI, C.b. et al. Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides—Differences in spark plasma sintering and sinter-HIP. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 552, p.427-433, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.065>.

YOUSFI, Amine. **Microstructure Development of WC-Co Based Cemented Carbides During Creep Testing**. 2016. 53 f. Tese (Doutorado) - Doctor Of Philosophy, Chalmers University Of Technology, Göteborg, 2016.

YUAN, Youlu; LI, Zhuguo. A novel approach of in-situ synthesis of WC particulate-reinforced Fe-30Ni ceramic metal coating. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 328, p.256-265, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.050>.

YUAN, Youlu; LI, Zhuguo. Microstructure and tribology behaviors of in-situ WC/Fe carbide coating fabricated by plasma transferred arc metallurgic reaction. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 423, p.13-24, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.080>.

ZHANG, Jingjie; LIU, Zhanqiang; DU, Jin. Prediction of cutting temperature distributions on rake face of coated cutting tools. **The International Journal Of Advanced Manufacturing Technology**, [s.l.], v. 91, n. 1-4, p.49-57, 16 nov. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-016-9719-5>.

ZHANG, Jiuxing et al. Binder-free WC bulk synthesized by spark plasma sintering. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 479, n. 1-2, p.427-431, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.151>.

ZHANG, Zhao-hui et al. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 81, p.56-59, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.011>.

ZHAO, Shixian et al. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC–Co cermet. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.1014-1018, nov. 2009. Elsevier BV.

ZHOU, Peng et al. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the C–Co–Fe–Ni–W system. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [s.l.], v. 54, p.60-69, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.021>.

ZHOU, Yu et al. Effects of sintering temperature on the densification of WC-6Co cemented carbides sintered by coupled multi-physical-fields activated technology. **Manufacturing Review**, [s.l.], v. 2, p.18-22, 2015. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/mfreview/2015017>.