



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO



EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS- SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES E TENSÕES RESIDUAIS DE COMPONENTES DE METAL DURO

Daniel Filipe Ribeiro da Silva

Porto, Outubro de 2011

Tese de Mestrado orientada por:

Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira, Faculdade de Engenharia,
Universidade do Porto

Professor Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento, DURIT

Engenheiro Eduardo Neves Martins Soares, DURIT

Dissertação submetida à Universidade do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

<i>Candidato</i>	Daniel Filipe Ribeiro da Silva		<i>Código</i>	060508008
<i>Título</i>	Efeito de tratamentos térmicos pós-sinterização nas propriedades e tensões residuais de componentes de metal duro			
<i>Data</i>	14 de Outubro de 2011			
<i>Local</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala F103 - 10:30h			
<i>Júri</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP	
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva	DECV/UA	
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP	

Agradecimentos

É com muita satisfação que aproveito esta oportunidade para agradecer a todos os que me acompanharam, apoiaram e ajudaram ao longo deste percurso.

Em primeiro lugar quero agradecer ao Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira a oportunidade de trabalhar sob a sua orientação, pela sua dedicação, paciência e amizade.

Este trabalho não poderia ser desenvolvido sem a excelente oportunidade proporcionada pela DURIT - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda, pelo que expresso o meu sincero agradecimento por esta incrível e enriquecedora experiência.

Ao Doutor Joaquim Sacramento, Engenheiro Eduardo Soares, Engenheiro José Magalhães, Engenheiro Vítor Bergano, Engenheiro Carlos Araújo e Engenheiro Filipe Oliveira agradeço toda a orientação, ajuda e paciência que tiveram durante todo o meu estágio.

Gostava de agradecer a todos os funcionários da DURIT por estarem sempre disponíveis para o esclarecimento de dúvidas, em particular à D. Vera, D. Lurdes, Miguel e Jorge.

Ao Diogo Sá e Miguel Couto expresso o meu sincero agradecimento por toda a paciência, amizade e gargalhadas proporcionadas ao longo de todo o curso.

Agradeço a todos os meus amigos que me ajudaram nesta caminhada, em particular ao Bruno Oliveira por todo o seu apoio.

À Raquel agradeço toda a ajuda, força e o seu companheirismo, que foram fundamentais.

Um agradecimento muito especial à minha irmã Ângela e ao Zé por estarem sempre ao meu lado e por todo o apoio que me deram.

Por último, mas mais importante, agradeço à minha mãe e ao meu pai por todo o amor, força e ajuda, sem eles nunca chegaria até aqui.

Índice

Resumo	vi
Abstract	viii
Abreviaturas	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas.....	xvi
I - introdução.....	1
I.1 - Metal duro.....	4
I.2 - Processamento/produção de metal duro	6
I.2.1 - Preparação de pós/graus.....	7
I.2.2 - Mistura e Moagem	8
I.2.3 - Secagem	8
I.2.4 - Prensagem.....	9
I.2.5 - Desparafinação/pré-sinterização	10
I.2.6 - Sinterização/ sinter-hip	11
I.2.7 - Tratamentos pós-sinterização	13
I.3 - Propriedades do metal duro	13
I.3.1 - Propriedades mecânicas	14
I.3.1.1 - Resistência à rotura transversa	14
I.3.1.2 - Tenacidade à fractura	16
I.3.1.3 - Dureza	18
I.3.2 - Propriedades físicas.....	20
I.3.2.1 - Densidade	20
I.3.3 - Propriedades magnéticas:	21
I.3.3.1 - Saturação magnética	21
I.3.3.2 - Força coerciva.....	22
I.3.3.3 - Teor de ferrite (FG)	23

I.4 - Não conformidades associadas ao processamento.....	23
I.4.1 - Tensões residuais e alterações microestruturais	24
I.4.1.1 - Medição das tensões residuais	26
II - Desenvolvimento experimental.....	28
II.1 - Materiais ensaiados	28
II.1.1 - Produto comercial.....	29
II.1.2 - Produtos da DURIT	29
II.2 - Metodologia experimental	30
III - Análise e discussão dos resultados experimentais	35
III.1 - Dureza e peso específico	37
III.2 - Resistência à rotura transversa e fractografia	38
III.2.1 - Resistência à rotura transversa.....	38
III.2.2 - Fractografia	44
III.3 - Tenacidade à fractura	47
III.4 - Efeito do tratamento HIP pós-sinterização	49
III.5 - Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre as propriedades mecânicas dos materiais.....	51
III.6 - Medição das tensões residuais	53
IV - Conclusões	58
V - Trabalhos futuros.....	60
Bibliografia	61
Anexo 1.....	64

Resumo

O metal duro apresenta, em termos de propriedades mecânicas, um balanço adequado entre elevada dureza (do carboneto, geralmente carboneto de tungstênio) e alta tenacidade (do ligante metálico, tradicionalmente cobalto).

Contudo, o seu processamento pode induzir não conformidades que tornam o produto final inapto para desempenhar a sua função. Os problemas mais comuns são os defeitos a nível microestrutural como a formação de “lagos” de cobalto, crescimento de grão, ocorrência de porosidades, excesso de carbono livre e presença de fase η e defeitos a nível estrutural como as tensões residuais.

As tensões residuais podem advir da influência de factores intrínsecos ao metal duro como o teor de cobalto e o tamanho das partículas de carboneto de tungstênio. Porém, também podem surgir durante algumas etapas do seu processamento, sendo o corte por electroerosão por fio a principal causa.

Como consequência, há a necessidade de recorrer a tratamentos que proporcionem uma redução de porosidade, uma maior homogeneidade da estrutura e a eliminação/atenuação das tensões residuais. Vulgarmente recorre-se ao HIP (*Hot Isostatic Pressing*) e diversos tratamentos de alívio de tensões após sinterização.

Este trabalho teve como principais objectivos a caracterização de diferentes graus de metal duro produzidos na empresa DURIT e a caracterização de um componente de metal duro proveniente de uma outra empresa.

Como estudo complementar, analisou-se, para cada um dos graus de metal duro da DURIT, a influência de três programas de corte de electroerosão por fio (programa de “desbaste”, “acabamento” e “rectificação e polimento posterior”) e de diversos tratamentos térmicos pós-sinterização (HIP e tratamentos de alívio de tensões a 800, 1000 e 1355°C) nas suas propriedades mecânicas e tensões residuais. A medição das tensões residuais foi realizada por difracção de raios-X, recorrendo ao método comumente designado por $\text{sen}^2\psi$.

Palavras-chave

Metal duro, tensões residuais, alívio de tensões, tratamentos pós-sinterização, HIP, $\text{sen}^2\psi$

Abstract

Hard metals (cemented carbides) are composite materials in which hard carbide particles (usually tungsten carbide) are bounded together by a ductile and tough metallic binder (generally cobalt).

However, during the processing of hard metals, there may appear some non conformities that render the material incapable for its function. The most common defects are cobalt lakes, grain growth, residual porosity, excess of free carbon, presence of η phase and residual stresses.

Residual stresses may arise due to the influence of hardmetals intrinsic parameters as the cobalt content and size of the tungsten carbide particles. However, they may also appear during some stages of hard metals processing, being the wire electrical discharge machining the most important source.

As a consequence, some treatments should be used in order to counteract some of the defects before mentioned; HIP (Hot Isostatic Pressing) and various treatments for residual stresses relieve after sintering are commonly used.

The main objectives of this work were the characterization of different hardmetals grades produced by DURITas well as one component supplied by another company. As a complementary study, it was analysed for each of the DURIT grades, the influence of three different wire EDM cutting operations (“thinning”, “finishing” and “grinding and polishing”) and various post-sintering heat treatment (HIP and residual stresses relief treatments at 800, 1000 and 1355°C) in their mechanical properties and residual stresses. The measurement of residual stresses was done by using X-ray diffraction, specifically by the $\sin^2\psi$ technique.

Key-words

Hardmetal, residual stresses, residual stresses relief, post-sintering treatments, HIP, $\sin^2\psi$

Abreviaturas

P/M - Powder Metallurgy (Pulverometalurgia)

HIP - Hot Isostatic Pressing (Prensagem Isostática a Quente)

Sinter-Vac - Sinterização em vácuo

Sinter-HIP - Sinterização e HIP simultâneo

WC - Carboneto de tungstênio

TiC - Carboneto de titânio

TaC - Carboneto de tântalo

TRS - Transverse Rupture Strength (Resistência à Rotura Transversa)

K_{ic} - Tenacidade à fractura

HV - Dureza Vickers

H - Campo magnético externo

M - Campo magnético induzido

M_s - Saturação magnética

M_r - Magnetização remanescente

H_c - Força coerciva

FG - Teor de ferrite

EDM - Electrical discharge machining (Electroerosão)

SEM - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Varrimento)

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energias)

Fsss - Fisher sub sieve sizer (Detector de granulometria de partículas sub-micrométricas Fisher)

Lista de Figuras

Figura 1: Microestruturas relativas a diferentes graus de WC-Co da empresa DURIT: a) Microgrão; b) Granulometria média; c) Granulometria grossa [9].	6
Figura 2: a) Matriz de corte; b) Transportador sem fim; c) Prato perfurado; d) e e) matrizes para produção de compridos; f) anel de vedação [9]	6
Figura 3: Fluxograma do processo produtivo da empresa DURIT [10].	7
Figura 4: Equipamentos de: a) Moagem; b) Secagem em vácuo; c) Atomização - “spray drying” [5].	9
Figura 5: Representação esquemática de: a) prensagem unidireccional; b) prensagem isostática [13],[14].	10
Figura 6: Diagrama de fases parcial do sistema pseudo-binário WC-Co [17].	11
Figura 7: Representação das diferentes fases da sinterização no estado sólido [15].	12
Figura 8: Análise comparativa das durezas (HV) de diferentes materiais [10].	14
Figura 9: Equipamento de ensaio de resistência à rotura transversa.	16
Figura 10: Representação gráfica das fissuras provocadas pela indentação num ensaio de dureza Vickers sobre um composto de WC-Co.	17
Figura 11: Representação gráfica dos modelos para determinação da tenacidade à fractura: a) modelo das Fissuras Medianas; b) modelo de Palmqvist.	18
Figura 12 - Variação da dureza em função do tamanho de grão do carboneto de tungsténio e do teor de cobalto.	19
Figura 13: Variação do peso específico de um composto de metal duro do sistema WC-Co em função do teor de cobalto [6].	20
Figura 14: Anel de histerese da indução magnética (M) em função do campo aplicado (H) [32].	22
Figura 15: a) Microestrutura de uma estrutura relativa a um grau de metal duro onde se regista o aparecimento de alguma porosidade sub-superficial; b) detalhe de a) a maior ampliação [34].	26

Figura 16: Representação esquemática da deslocação do feixe de difracção em função da variação do ângulo ψ [36].	27
Figura 17: Ciclo Sinter-HIP1 (1370°C).	31
Figura 18: Ciclo Sinter-HIP2 (1460°C).	31
Figura 19: Blocos produzidos a partir dos graus da DURIT.	32
Figura 20: Fluxograma das etapas pós-sinterização para cada um dos seis graus da DURIT.	32
Figura 21: Ciclo HIP pós-sinterização.	33
Figura 22: Ciclo do tratamento de relaxação G60.	33
Figura 23: Ciclos dos tratamentos térmicos de relaxação de tensões residuais a 800 e 1000°C.	34
Figura 24: Provetes cortados por EDM por fio. Em ambas as figuras são apresentados, da esquerda para a direita, os provetes referentes aos programas de corte seguintes: desbaste; acabamento; rectificação e polimento.	34
Figura 25: Variação do peso específico dos graus da DURIT em função do teor de cobalto.	38
Figura 26: Valores médios de: a) rugosidade superficial; b) resistência à rotura transversa para os provetes maquinados, a partir do bloco WF40, por cada um dos programas de corte por EDM.	40
Figura 27: Superfície de corte efectuado com programa desbaste: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.	41
Figura 28: Difractograma relativo a uma zona de uma superfície de corte efectuado com programa de desbaste.	41
Figura 29: Superfície de corte efectuado com programa de acabamento: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.	42
Figura 30: Microfissura presente na superfície de corte efectuado com programa de acabamento, ampliação da Figura 29.b).	43

Figura 31: Superfície de corte dos provetes rectificadados e polidos: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.	43
Figura 32: Representação esquemática de diferentes superfícies de fractura após ensaios de resistência à rotura transversa do metal duro: a) com defeito superficial; b) com defeito sub-superficial; c) com defeito intrínseco. Nessas superfícies são identificáveis quatro zonas: I - de origem da fractura; II - espelhada (zona de fractura lenta); III - mista; IV - de propagação de fissura frágil [38].	44
Figura 33: Fractura de um provete maquinado com programa de desbaste (à esquerda) e de rectificação e polimento (à direita).	45
Figura 34: Superfícies de fractura dos provetes maquinados a partir do bloco WF40: a) e b) com programa de desbaste; c) e d) com programa de acabamento. São ainda mais ou menos identificáveis as seguintes zonas: I - de origem da fractura; II - espelhada (zona de fractura lenta); III - mista; IV - propagação de fissura frágil.	46
Figura 35: Superfície de fractura de provetes maquinados a partir de blocos dos graus da DURIT: a) defeito crítico superficial de um provete com programa de desbaste; b) defeito crítico superficial de um provete com programa de acabamento.	47
Figura 36: Defeito intrínseco observado na superfície de fractura de um provete rectificado e polido a partir de blocos dos graus da DURIT.	47
Figura 37: Exemplo das fissuras de uma indentação antes e depois de um ligeiro polimento da superfície.	48
Figura 38: Relação entre a tenacidade à fractura e a dureza para os graus da DURIT estudados.	49
Figura 39: Microestrutura do GD18: a) antes de ser sujeito ao ciclo HIP; b) após ser sujeito ao ciclo HIP.	50
Figura 40: Variação da tenacidade à fractura e da dureza do grau GD13 em função dos tratamentos térmicos de alívio de tensões.	53

Figura 41: Curvas relativas à variação de $d(\phi\psi)$ vs. $\text{sen}^2\psi$ para cada um dos ciclos térmicos a que o grau GD18 foi sujeito.	54
Figura 42: Evolução da magnitude das tensões residuais, à superfície dos blocos produzidos com o grau GD13, em função dos diversos tratamentos pós-sinterização ensaiados.	57
Figura 43: Evolução da magnitude das tensões residuais, à superfície dos blocos produzidos com o grau GD18, em função dos diversos tratamentos pós-sinterização ensaiados.	57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Rendimento de utilização de matérias-primas e consumo específico de energia para algumas tecnologias de produção [2].	2
Tabela 2: Características de alguns graus de metal duro (WC-Co) [6].	5
Tabela 3: Composição química e tamanho médio das partículas de WC do produto comercial.	29
Tabela 4: Propriedades físicas e mecânicas, e porosidade.	29
Tabela 5: Dimensões das partículas de WC e teor de Co de cada um dos graus estudados.	29
Tabela 6: Dados em registo para cada uma das misturas seleccionadas.	30
Tabela 7: Temperaturas utilizadas na sinterização dos blocos.	30
Tabela 8: Caracterização dos blocos do grau GD03.	35
Tabela 9: Caracterização dos blocos do grau GD10.	35
Tabela 10: Caracterização dos blocos do grau GD13.	36
Tabela 11: Caracterização dos blocos do grau GD18.	36
Tabela 12: Caracterização dos blocos do grau GD20.	36
Tabela 13: Caracterização dos blocos do grau GD30.	36
Tabela 14: Propriedades mecânicas e físicas do WF40 determinadas na DURIT.	37
Tabela 15: Composição química e propriedades do grau GD16 da DURIT.	37
Tabela 16: Influência do tamanho de grão de WC e teor de Co na dureza do metal duro dos graus da DURIT.	37
Tabela 17: Pesos específicos teórico e real dos diferentes graus da DURIT estudados.	38
Tabela 18: Valores médios da rugosidade superficial e da resistência à rotura transversa dos provetes maquinados a partir do bloco de WF40.	39
Tabela 19: Valores médios da rugosidade superficial dos provetes maquinados a partir dos blocos dos graus da DURIT.	39

Tabela 20: Valores médios da resistência à rotura transversa dos provetes maquinados a partir dos blocos dos graus da DURIT (valores para provetes sujeitos apenas ao Sinter-HIP inicial, ver Figura 20).	39
Tabela 21: Tenacidade à fractura em função do teor de Co e tamanho de grão de WC. ...	48
Tabela 22: Peso específico, dureza e resistência à rotura transversa dos graus da DURIT antes e após aplicação de HIP pós-sinterização.	49
Tabela 23 - Densificação dos diversos graus da DURIT após aplicação de HIP pós-sinterização.....	49
Tabela 24: Valores expectáveis para a resistência à rotura transversa dos graus da DURIT após HIP.	51
Tabela 25: Valores de tenacidade à fractura dos diversos graus antes e após aplicação de HIP pós-sinterização.	51
Tabela 26: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre a dureza dos graus GD13 e GD18.	52
Tabela 27: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões na resistência à rotura transversa dos graus GD13 e GD18.	52
Tabela 28: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre a tenacidade à fractura do grau GD13.	52
Tabela 29: Valores obtidos na análise por raios-X para a amostra do grau GD18 logo após o ciclo de sinterização Sinter-HIP.	53
Tabela 30: Variação das tensões residuais nos provetes dos graus GD13 e GD18 em função do programa de corte por EDM.	54
Tabela 31:Variação das tensões residuais na superfície em bruto dos provetes dos blocos produzidos a partir dos graus GD03, GD13 e GD18 em função dos diferentes tratamentos pós-sinterização.....	56
Tabela 32: Tensões residuais medidas à superfície do bloco de WF40.	58

I - Introdução

A produção de componentes em materiais metálicos assenta numa vasta gama de técnicas de fabricação. A utilização destas técnicas depende de vários factores, dos quais se destacam as propriedades do metal, o tamanho e forma do produto final e, obviamente, o seu custo [1].

A sua classificação é dividida em cinco grandes grupos, existindo diferentes técnicas alternativas para cada um deles: operações de conformação plástica, fundição, maquinagem, soldadura e metalurgia de pós. Este trabalho centrar-se-á sobre este último grupo, a **metalurgia de pós (pulverometalurgia)**.

A tecnologia pulverometalúrgica, também conhecida como P/M (*“Powder Metallurgy”*), pode ser definida como um conjunto de processos usados principalmente para a produção de materiais metálicos a partir de misturas de pós metálicos através da aplicação de elevadas pressões de compactação e, simultânea ou subsequentemente, aquecimento dos aglomerados de modo a obter produtos mais densos. A conjugação destas duas etapas proporciona uma compactação dos pós, conferindo aos materiais produzidos uma resistência mecânica elevada [1],[2].

Esta tecnologia de produção de componentes metálicos apresenta várias vantagens económicas comparativamente às outras referidas anteriormente [2]:

- ✓ Excelente aproveitamento das matérias-primas, com diminuição, quase eliminação, de desperdícios;
- ✓ Grande flexibilidade para a produção de componentes com geometrias e dimensões diversas, com custos de produção relativamente reduzidos;
- ✓ Possibilidade de preparação de diversas misturas de pós metálicos e não metálicos, com propriedades mecânicas distintas, adaptando-se a uma gama alargada de aplicações.

Esta tecnologia acarreta custos de produção relativamente baixos visto que os processos convencionais envolvem geralmente um número significativo de operações de maquinagem. São estas etapas que tornam, na grande maioria dos casos, um processo dispendioso por serem grandes consumidoras de materiais e energia. A Tabela 1 apresenta alguns valores relativos ao rendimento de utilização de matérias-primas e consumo específico de energia para algumas das tecnologias de produção [2].

Tabela 1: Rendimento de utilização de matérias-primas e consumo específico de energia para algumas tecnologias de produção [2].

Rendimento de utilização de matérias-primas e consumo específico de energia		
Tecnologia de produção	Rendimento de utilização de matérias-primas (%)	Consumo específico de energia (MJ/kg)
Fundição P/M	90	30 - 38
Extrusão	95	29
Forjagem	85	41
Maquinagem	75 - 80	46 - 49
	40 - 50	66 - 82

Apesar das vantagens anteriormente referidas, a tecnologia de pulverometalurgia exige um elevado custo de investimento em termos de equipamentos (por exemplo fornos de sinterização, prensas isostáticas e centros de maquinagem), elevado custo dos moldes, das matérias-primas (pós) comparativamente a outros materiais de base, e também de manutenção de equipamentos [2].

Muitas vezes produzem-se componentes por pulverometalurgia que, caso fossem obtidos por recurso a outras tecnologias de produção, dificilmente se conseguiriam obter as mesmas propriedades. É aqui que se insere o material em foco neste trabalho, o metal duro. Este é um material que apenas pode ser produzido através desta tecnologia [2].

O metal duro é um compósito que possui uma combinação muito interessante entre elevada dureza e uma tenacidade à fractura razoável. A produção destes materiais inicia-se com a mistura de partículas de pós cerâmicos que apresentam elevada resistência ao desgaste (carbonetos de tungsténio, titânio, molibdénio ou nióbio) embebidas numa matriz de um metal ligante (geralmente cobalto) [2],[3],[4].

O grande interesse que impera sobre este tipo de material passa muito pela gama de combinações de propriedades que se podem alcançar durante o seu desenvolvimento.

Um pouco mais à frente será feita uma apresentação mais detalhada destes materiais, em particular para o sistema de metal duro mais comumente utilizado: WC-Co.

Muito embora estes materiais apresentem normalmente valores elevados de dureza, resistência ao desgaste, resistência ao impacto e à fractura, poder-se-ão obter, em alguns casos, perdas acentuadas de propriedades em consequência de problemas associados ao processamento e até ao próprio material que conduzem à falha do mesmo em situações em que não seria de esperar.

Os problemas mais vulgares que podem surgir durante o processamento do metal duro são os defeitos a nível estrutural tais como: “lagos” de cobalto, crescimento de grão, existência de porosidade residual, tensões residuais, presença de grafite ou de fase η , resultantes, respectivamente, de um excesso e de um défice de carbono [5],[6].

De realçar que um dos principais problemas com que a indústria se depara há muitos anos é o das tensões residuais induzidas no material em consequência do seu processamento e densificação.

A fim de promover uma melhoria a este nível é necessário ter um melhor controlo das etapas do ciclo produtivo que, de alguma forma, têm influência na introdução de tensões residuais no material; uma alternativa será a inclusão no ciclo produtivo de etapas para alívio/eliminação dessas tensões.

Para atenuação das tensões residuais recorrem-se a tratamentos pós-sinterização de alívio de tensões ou a equipamentos próprios para este efeito, nomeadamente os sistemas de alívio de tensões por vibração.

Para os problemas que surgem a nível da qualidade microestrutural, ou para as situações em que se exija uma maior resistência do metal duro, recorre-se normalmente a tratamentos de prensagem isostática a quente (HIP - *“Hot Isostatic Pressing”*) após sinterização [6].

Apesar do interesse destes tratamentos pós-sinterização, não se pode menosprezar o aumento de custos de produção que acarretam, pelo que a sua aplicação só se justifica para produtos cujo desempenho é extremamente dependente da obtenção de peças com densificações na ordem dos 100% e grande resistência mecânica [6],[7].

Actualmente, para a etapa de sinterização do metal duro a opção mais viável e que assegura uma melhor qualidade do material em termos microestruturais passa pela realização de sinterização e HIP numa etapa conjunta: a tecnologia Sinter-HIP [7].

Comparativamente à sinterização convencional (tecnologia Sinter-Vac), a realização de um ciclo Sinter-HIP garante uma maior homogeneidade da microestrutura, uma redução mais eficaz da porosidade e até mesmo um aumento da resistência mecânica do material.

O recurso ao Sinter-HIP permite que, regra geral, não seja necessária a realização de HIP após sinterização. Comparando o Sinter-HIP com o HIP realizado após sinterização, o primeiro apresenta algumas vantagens tais como [7]:

- ✓ Redução das pressões de compactação e da duração da operação;
- ✓ Menor consumo de gás;
- ✓ Dispensa de tratamento de componentes que já haviam sido sinterizados, sem a consequente diminuição de produtividade.

I.1 - Metal duro

O metal duro apresenta, em termos de propriedades mecânicas, um balanço adequado entre a elevada dureza do carboneto usado (geralmente **carboneto de tungstênio**) e a alta tenacidade de um ligante metálico dúctil (tradicionalmente **cobalto**). É considerado o compósito de Engenharia de maior sucesso alguma vez produzido, devido à sua combinação única de resistência, dureza e tenacidade, capaz de satisfazer uma vasta gama de aplicações [3],[4],[7].

O ligante metálico vai funcionar como matriz ligando os carbonetos. A combinação única da elevada dureza e resistência dos carbonetos (WC, TiC, TaC) com a tenacidade e plasticidade do ligante (Co, Ni, Fe) torna-os de grande interesse para a indústria de ferramentas. Existe uma grande gama de aplicações possíveis que passa pelo corte de metais, maquinagem de madeiras, plásticos, compósitos, cerâmicos macios, componentes que requerem grande resistência ao desgaste, brocas, componentes estruturais, de desgaste, construção e de uso militar, entre outras aplicações. A principal área de aplicação do metal duro é a das ferramentas de corte, que corresponde a cerca de 67% do volume total das aplicações [7],[8].

Nos compósitos de metal duro o teor de cobalto situa-se tradicionalmente na gama 3-13 % (em peso) em aplicações para corte, aumentando para valores na casa dos 30% para componentes que requerem grande tenacidade à fractura. O tamanho de grão de WC varia desde dimensões sub-micrométricas até aproximadamente 30 μm [8].

A capacidade de variar a composição química do metal duro possibilita a obtenção de diferentes propriedades químicas e físicas. Este controlo permite atingir, por exemplo, uma maximização das resistências ao desgaste, deformação, fractura, corrosão e oxidação [4].

O carboneto de tungstênio (WC), tal como já referido, é a fase dura mais usada, assim como o cobalto é considerado o melhor ligante metálico devido à sua capacidade de dissolver uma maior quantidade de carboneto de tungstênio durante a sinterização, proporcionando maiores valores de dureza [4],[8].

A nível metalúrgico, as diferentes fases dos carbonetos cementados apresentam as seguintes denominações: o carboneto de tungstênio (WC) é a fase- α ; o ligante (Co, Ni, etc) a fase-B; qualquer outro carboneto, para além do carboneto de tungstênio, ou a combinação de vários carbonetos é designado por fase- γ [4].

Existem diferentes composições químicas de WC-Co, sendo classificados como graus consoante o teor de cobalto e a granulometria dos grãos de carboneto de tungstênio. Para além dos dois elementos principais (WC e Co), podem adicionar-se ainda pequenas quantidades de outros elementos com vista a uma optimização de propriedades [4].

Pode ainda proceder-se à subdivisão do metal duro tendo em consideração apenas a granulometria das partículas de carboneto de tungsténio, tendo em conta as categorias/áreas de aplicação [4]:

- ✓ Nano, ultra-fino e microgrão;
- ✓ Fino e médio;
- ✓ Médio e extra grosseiro.

A Tabela 2 apresenta, a título de exemplo, as dimensões das partículas de WC e teores de Co, assim como as principais propriedades de cada um dos graus anteriormente descritos. Por sua vez, a Figura 1 apresenta algumas microestruturas relativas a alguns desses graus.

Uma diminuição no tamanho de grão do WC induz um aumento de dureza, da resistência à compressão e da resistência à rotura transversa. Por sua vez, um aumento do teor de cobalto resulta numa diminuição da dureza, do módulo de elasticidade e da resistência à compressão, verificando-se assim um aumento da tenacidade à fractura. A elevada relação dureza-tenacidade apresentada pelo metal duro é consequência da forte ligação entre as partículas de WC e de Co [7],[8].

Durante a preparação dos graus é importante (e o mais adequado) que as misturas apresentem uma distribuição granulométrica adequada à obtenção de uma elevada densificação e, conseqüentemente, de um grau de porosidade inferior dos prensados [4].

Tabela 2: Características de alguns graus de metal duro (WC-Co) [6].

Grau	% ligante	Tamanho de grão	Observações
Nano, ultra-fino e microgrão	3-10	<1 μm	- Maior dureza e resistência à compressão; - Alta resistência ao desgaste.
Fino e médio	6 - 30	1 - 3 μm	- Ligeira diminuição da dureza e resistência mecânica, enquanto se verifica um aumento da sua tenacidade
Médio grosseiro, grosseiro e extra grosseiro	6 - 15	>3 μm	- Utilizado principalmente quando é necessária uma elevada resistência ao impacto.

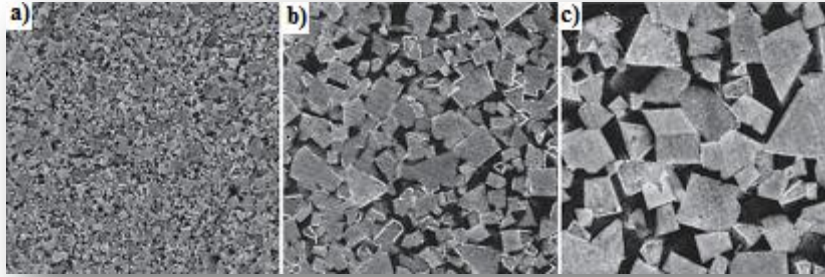


Figura 1: Microestruturas relativas a diferentes graus de WC-Co da empresa DURIT: a) microgrão; b) granulometria média; c) granulometria grossa [9].

No que diz respeito a aplicações, poder-se-ão encontrar produtos de metal duro numa extensa diversidade de sectores: indústria automóvel, química, petrolífera, mineração, indústria de embalagens metálicas, farmacêutica, entre outras áreas. Dentro desta vasta gama de sectores, podem-se encontrar diversas aplicações, variando o peso dos produtos desde a ordem das dezenas de grama até às centenas de quilograma. Alguns exemplos podem ser observados na Figura 2 [9]:



Figura 2: a) Matriz de corte; b) transportador sem fim; c) prato perfurado; d) e e) matrizes para produção de compridos; f) anel de vedação [9].

1.2 - Processamento/produção de metal duro

Na produção de metal duro impõe-se um controlo apertado de todas as suas etapas para que no final do ciclo produtivo se garantam as propriedades desejadas.

A Figura 3 apresenta o fluxograma relativo ao ciclo produtivo da empresa DURIT; as diferentes etapas que o compõem serão descritas detalhadamente de seguida.

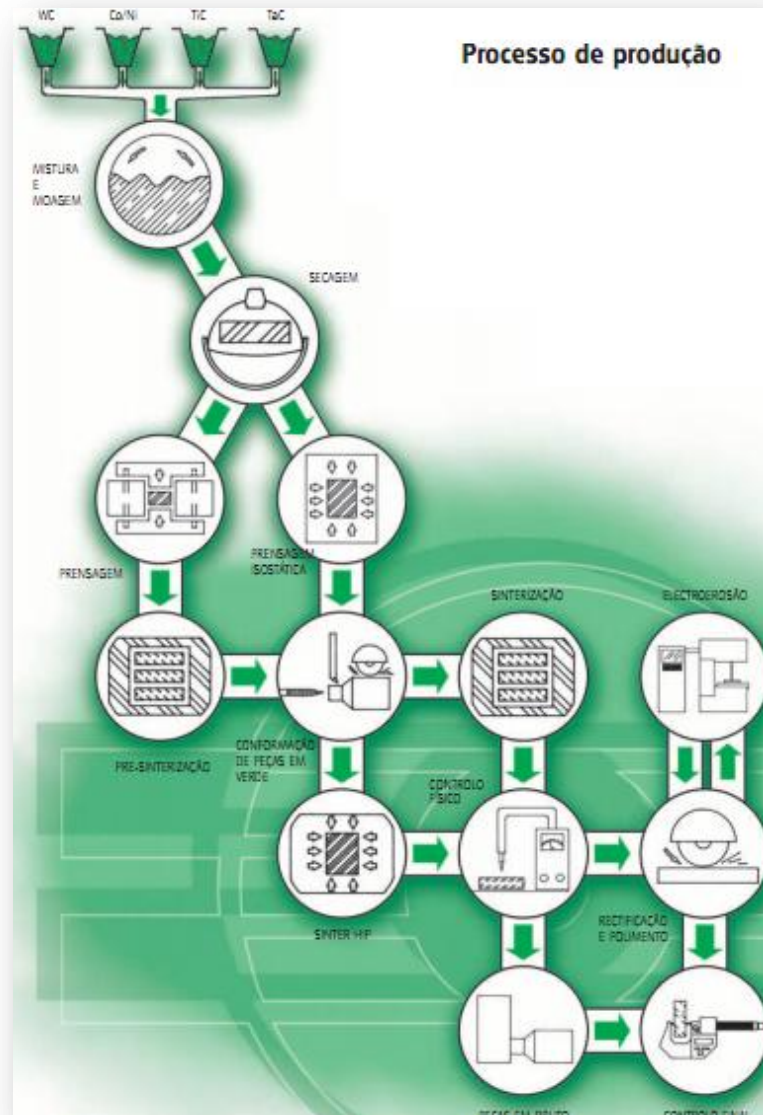


Figura 3: Fluxograma do processo produtivo da empresa DURIT [10].

1.2.1 - Preparação de pós/graus

Na preparação dos pós, a mistura de carboneto de tungsténio (com a granulometria especificada) e cobalto é colocada em reservatórios juntamente com os chamados produtos de adição temporária, tais como os lubrificantes (parafina), solventes orgânicos (acetona, heptano ou solventes similares - para evitar o sobreaquecimento e/ou oxidação localizada das partículas, assim como facilitar a dispersão e mistura dos pós), carbono (com o intuito de compensar eventuais perdas por oxidação do WC durante o processo produtivo) e inibidores de corrosão e/ou de crescimento de tamanho de grão; estes últimos são adicionados apenas quando necessário [6],[7],[8].

I.2.2 - Mistura e Moagem

A mistura processa-se em meio líquido a fim de obter uma homogeneização dos pós, evitar a sua oxidação, para além de promover a dissolução da parafina, caso esta seja solúvel nesse mesmo líquido. A percentagem de parafina adicionada ronda 1 a 3% (1,5% na DURIT) do peso total da carga para facilitar a etapa de compactação/prensagem, evitando a obtenção de prensados com graus de densificação variáveis, assim como para aumentar a resistência em verde, proteger a superfície dos pós da reacção com o oxigénio e assegurar uma retracção uniforme na sinterização. No final desta etapa, os solventes podem ser reutilizados [6],[8].

A moagem das matérias-primas pode ser processada de duas formas: moagem rotativa ou moagem por atrito.

Por ser um processo menos enérgico, a moagem rotativa necessita de um maior tempo de trabalho até que se atinja a homogeneidade das misturas. Para além de ser um processo menos enérgico, tem o inconveniente de promover uma maior contaminação da mistura por desgaste das cubas (de aço inox) [6].

A moagem por atrito já é um processo mais enérgico, atingindo-se a homogeneidade das misturas de uma forma mais rápida, o que implica uma redução no desgaste dos equipamentos, não se verificando tanta contaminação como no caso anterior. No entanto, o custo do equipamento é significativamente mais elevado [6].

De realçar ainda que outro factor que tem grande influência no tempo de processamento é a granulometria dos pós de WC e o teor de cobalto. Quanto menores forem a granulometria de WC e o teor de cobalto, mais difícil será garantir uma boa distribuição do cobalto sobre o primeiro. Sendo assim, os graus que apresentam microgrãos necessitam de um tempo de processamento mais extenso [6].

No final desta etapa a mistura é encaminhada para um sistema de crivagem para que se removam as impurezas; as principais impurezas são fragmentos das esferas/roletes dos equipamentos de moagem.

I.2.3 - Secagem

Terminada a moagem da mistura, procede-se à sua secagem e à granulação dos pós. A secagem pode então ser feita de duas formas: em vácuo ou por atomização das suspensões - “*Spray Drying*”. É o pó granulado que vai facilitar o enchimento das cavidades moldantes mediante o controlo da fluidez da mistura [5],[6].

Relativamente à secagem há quem defenda que o primeiro processo é o mais indicado para o sistema WC-Co porque, ao mesmo tempo que promove a eliminação da humidade da mistura, previne a oxidação ou qualquer reacção entre os solventes e o

oxigénio. Neste processo o calor é gerado sobre o reservatório onde se encontra a mistura e o vapor gerado é extraído através do sistema de vácuo, sendo recuperado à posteriori [5],[6].

Já a secagem por atomização é um processo que consiste na produção de pó granulado (grânulos esféricos) com uma distribuição granulométrica adaptada ao processo de prensagem posterior. Este sistema tem um interesse acrescido por ser ambientalmente limpo [5],[6],[11].

Este processo consiste na pulverização da mistura (proveniente de misturadoras que impedem a sedimentação da mistura) para o interior de uma câmara de atomização, submetendo-a a uma corrente controlada de azoto. Este gás é introduzido pelo topo da câmara a uma temperatura entre os 180 e 200°C de forma a provocar a evaporação dos solventes; de relevar que o gradiente de temperaturas a que a mistura é sujeita deverá ser mínimo para não danificar o produto final. No final do processo procede-se à recuperação do produto já transformado em pó. A Figura 4 apresenta alguns equipamentos usados para a moagem, secagem em vácuo e atomização [11].



Figura 4: Equipamentos de: a) Moagem; b) Secagem em vácuo; c) Atomização - “spray drying” [5].

1.2.4 - Prensagem

Os métodos para este processamento variam consoante as necessidades ou disponibilidades; são eles a extrusão, a injeção, a prensagem unidireccional e isostática [8],[12].

Nesta etapa de compactação, os pós não sofrem qualquer deformação pelo que a densidade em verde do prensado é cerca de 65% da densidade teórica - porosidade entre os 35 e 50%. As pressões de prensagem variam entre os 100 e 400 MPa, consoante a composição do grau e o tamanho médio de grão [6],[8].

No caso da prensagem unidireccional (ver Figura 5.a)), geralmente produzem-se componentes já sob a sua forma final, estando apenas condicionado a pequenas operações

de maquinagem e/ou rectificação superficial. É um processo rápido que permite a prensagem de grandes séries. Por outro lado, durante a conformação dos pós, é habitual e menos dispendioso efectuar a compactação sob formas padrão (cilindros ou blocos), permitindo assim a produção de uma maior variedade de produtos. No final da prensagem são então realizadas operações de maquinagem dos prensados [8].

Na prensagem isostática (Figura 5.b)), a mistura é compactada dentro de moldes de borracha inseridos no interior de um reservatório em meio líquido, que serão colocados sob pressão; o uso de líquido garante que a pressão seja exercida uniformemente em todas as direcções permitindo que a compactação ocorra sem atrito dos pós com as paredes da câmara de prensagem. Podem ser processados produtos com baixa e elevada complexidade geométrica, sendo necessária a realização de operações de maquinagem posteriores [6],[8].

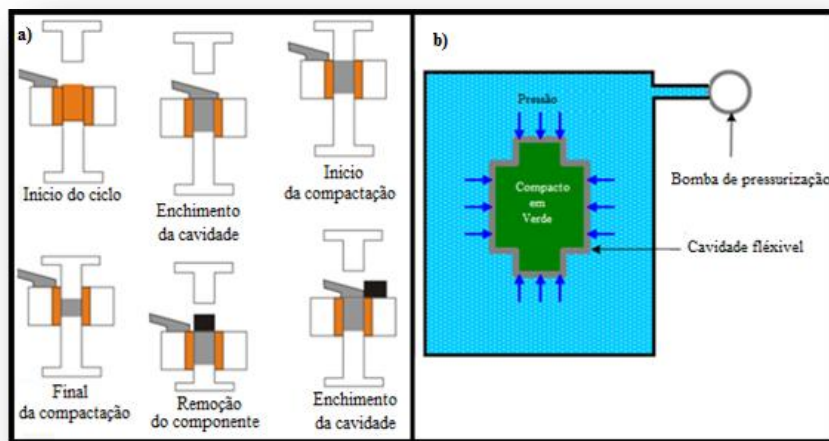


Figura 5: Representação esquemática de: a) prensagem unidireccional; b) prensagem isostática [13],[14].

1.2.5 - Desparafinação/pré-sinterização

A pré-sinterização, também denominada desparafinação, é realizada a temperaturas inferiores à de sinterização (500 - 800°C) e serve para eliminar lubrificantes, ligantes e solventes orgânicos, antes da etapa de sinterização. Esta etapa permite conferir alguma resistência em verde aos prensados caso estes precisem de ser maquinados. A temperatura escolhida vai depender do tipo de parafina usado assim como da resistência em verde pretendida. É importante referir que esta etapa pode ser inserida no mesmo ciclo da sinterização ou num ciclo à parte nos casos em que é necessária a já mencionada maquinagem em verde [6],[12].

I.2.6 - Sinterização/ sinter-hip

A sinterização é realizada com o intuito de se produzirem componentes densos e com as propriedades esperadas. Esta etapa é executada no intervalo de temperaturas 1275 - 1600°C [12].

No intervalo de temperaturas 1100 - 1250°C ocorre a sinterização em fase sólida. A observação da Figura 6, relativa à representação gráfica de parte do diagrama de fases do sistema pseudo-binário WC-Co, permite compreender melhor a selecção da gama de temperaturas anteriores [6],[15],[16].

Durante esta fase inicial de sinterização em fase sólida, a densificação ocorre por mecanismos de rearranjo microestrutural, ou seja, por difusão no estado sólido das partículas para os poros. Com o aumento da temperatura, o cobalto começa a dissolver superficialmente as partículas de WC, suavizando a sua superfície. Esta suavização ocorre nos pontos de maior energia superficial, como as arestas, rugosidades, entre outras protuberâncias. Este fenómeno vai facilitar o deslizamento das partículas, promovendo uma maior redução de porosidades inter e transgranular [6],[12],[15].

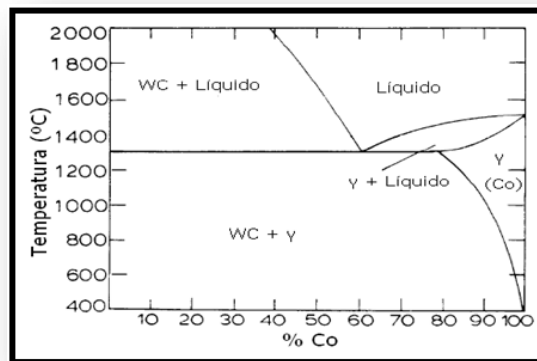


Figura 6: Diagrama de fases parcial do sistema pseudo-binário WC-Co [17].

Na Figura 7 estão representadas as diferentes fases da sinterização em fase sólida. Inicialmente ocorre um rearranjo das partículas dos pós, verificando-se, nas zonas de contactos entre elas, a formação de ligações fortes (Figura 7.b)). Numa segunda fase, verifica-se o crescimento das ligações, levando a uma aproximação entre partículas e conseqüente redução das porosidades (Figura 7.c)). Numa etapa final a porosidade é eliminada quase na sua totalidade, assistindo-se a um crescimento de grão (Figura 7.d)) [15].

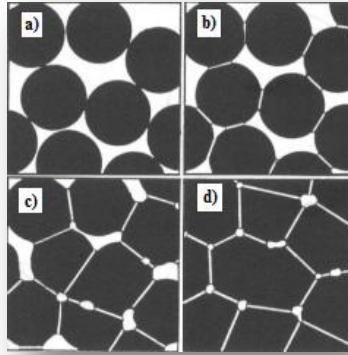


Figura 7: Representação das diferentes fases da sinterização no estado sólido [15].

Durante esta fase de sinterização ocorre uma pronunciada densificação dos materiais, verificando-se que, para os graus de metal duro que apresentam microgrãos, grande parte da sua densificação se dá no estado sólido [18].

Assim que se atingem temperaturas próximas dos 1275°C dá-se início à sinterização em fase líquida. Muito embora o cobalto apresente uma temperatura de fusão na casa dos 1495°C, verifica-se, a partir dos 1275°C, a formação de fase líquida, na ordem dos 30% (em volume). Isto acontece devido à solubilização do carboneto de tungsténio no cobalto; é este líquido rico em cobalto, contendo WC em solução (líquido eutético), que vai promover a densificação no estado líquido uma vez que permite uma excelente molhabilidade do WC [6],[17].

Nesta fase as partículas de carboneto de tungsténio começam a ficar facetadas, e, devido à maior dispersão da fase líquida, há uma maior aproximação entre as partículas de WC [6],[15],[16].

Um aspecto importante a ter em atenção durante a etapa de sinterização é o possível crescimento de grão. Durante a sinterização no estado sólido pode observa-se este fenómeno por coalescência das fronteiras de grão ou, durante o arrefecimento, por reprecipitação de WC sobre a superfície das partículas que não foram dissolvidas [6],[16],[17],[19].

Como alternativa à sinterização convencional, surgiu um método que proporciona uma homogeneidade estrutural e densificação mais eficazes do metal duro, sem necessidade de recorrer a nenhum tratamento pós-sinterização - Sinter-HIP. Esta técnica conjuga a sinterização e HIP num processo só, sendo actualmente o estado da arte [16].

Na sua execução são usadas pressões mais reduzidas (6 - 10 MPa) comparativamente às do HIP pós-sinterização. O tempo de aplicação de pressão é também 4 a 6 vezes inferior. Para além destas reduções, permite também uma diminuição do consumo

específico de gás protector, alcançando-se elevadas reduções ao nível dos custos de operações [5],[16].

1.2.7 - Tratamentos pós-sinterização

Logo após a sinterização são realizadas as etapas convencionais de acabamento dos produtos. Porém, em determinadas situações, são necessários tratamentos pós-sinterização.

Apesar do grande interesse dos tratamentos pós-sinterização, há que ponderar o acréscimo de custos associados pelo que a sua aplicação centra-se apenas em componentes cujo desempenho é extremamente dependente da homogeneidade estrutural ou nos casos em que o seu tempo de vida tenha de ser maximizado [6],[20].

O processo de pós-sinterização mais utilizado para correcção e/ou consolidação do metal duro é a prensagem isostática a quente - HIP [16],[21].

O recurso ao HIP permite produzir componentes com densidades iguais ou praticamente iguais às teóricas e aumentos de resistência mecânica dos materiais. Entretanto, outra grande aplicação deste processo é na recuperação de lotes que, do ponto de vista da porosidade, foram reprovados após a sinterização.

Apesar da recuperação que pode ser conseguida com a utilização do HIP pós-sinterização, este procedimento também acarreta algumas desvantagens tais como [5]:

- ✓ Diminuição da produtividade em consequência do tratamento de componentes já sinterizados;
- ✓ Aumento dos custos operacionais em consequência de trabalhar em câmaras de pressão diferentes ou em momentos distintos;
- ✓ Ocorrência de um aumento do tamanho dos grãos de WC.

1.3 - Propriedades do metal duro

Como referido anteriormente, o composto WC-Co apresenta uma elevada dureza e resistência ao desgaste, aliadas a uma elevada tenacidade. A Figura 8 apresenta uma análise comparativa entre as durezas de diferentes materiais que permite revelar a importância da excelente resistência ao desgaste do metal duro em consequência da sua elevada dureza [4],[7].

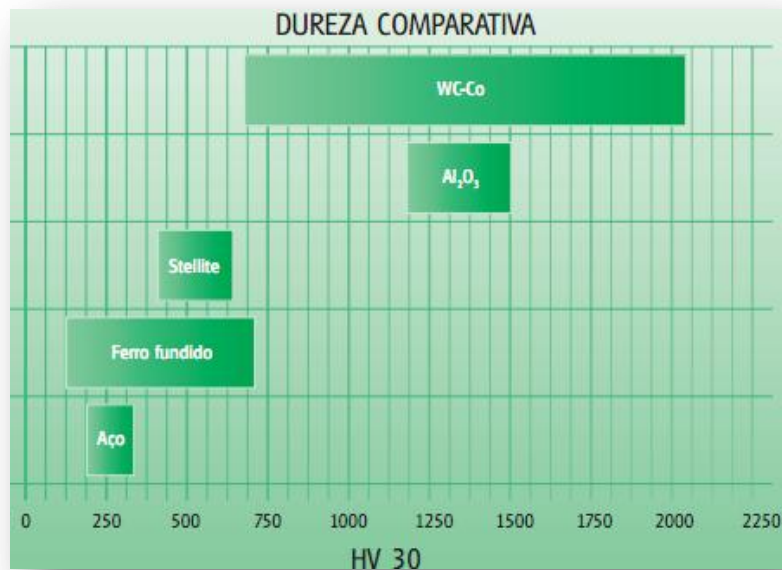


Figura 8: Análise comparativa das durezas (HV) de diferentes materiais [10].

As características microestruturais deste compósito estão relacionadas com dois factores: tamanho de grão do WC e fracção volúmica de ligante. Uma boa conjugação destes dois parâmetros confere propriedades adequadas para cada tipo de aplicação pelo que as propriedades desses compósitos podem ser facilmente alteradas e ajustadas à aplicação desejada [22].

A caracterização do metal duro é realizada segundo a determinação de uma série de propriedades, onde se destacam a resistência à rotura transversa, tenacidade à fractura, resistência à tracção e compressão, resistência ao impacto, módulo de Young, densidade, dureza e uma série de propriedades magnéticas. De seguida serão apresentadas, de uma forma resumida, algumas dessas propriedades. Porém, dever-se-á desde já realçar que, durante o desenvolvimento deste trabalho, nem todas essas propriedades foram determinadas.

I.3.1 - Propriedades mecânicas

I.3.1.1 - Resistência à rotura transversa

A resistência à rotura transversa (*Transverse Rupture Strength* - TRS), ou também conhecida como resistência à flexão em três pontos, é a propriedade mecânica mais importante do metal duro. A fractura do material dá-se geralmente na região sujeita à tracção visto que a resistência à compressão é, regra geral, superior. Esta propriedade permite então medir a resistência do material à iniciação de fissuras assim como à sua propagação [18],[23].

Os ensaios de flexão em três pontos são fortemente influenciados pela qualidade superficial e microestrutural dos materiais a ensaiar. Como tal, é imperativo ter grandes cuidados quanto ao nível de porosidade residual. Quando a porosidade residual é elevada, o valor da resistência à rotura transversa (TRS) vai ser muito baixo, atingindo valores irrelevantes para a caracterização do material [23].

Porém, como actualmente na produção de metal duro se obtêm componentes praticamente no seu estado de máxima densificação, a resistência à rotura transversa é usada para analisar outras propriedades intrínsecas deste material como por exemplo o tamanho de grão de WC, o teor de cobalto e comprovar o balanceamento do teor de carbono [23].

A determinação desta propriedade do metal duro é realizada segundo a norma ISO 3327, através da equação [24]:

$$R_{bm} = \frac{3Flk}{2bh^2} \quad (1)$$

onde:

R_{bm} - resistência à rotura transversa (N/mm²);

F - força máxima aplicada (N);

l - distância entre os apoios (mm);

k - factor de correcção para os chanfros;

b - largura do provete (mm);

h - altura ou espessura do provete (mm).

A norma recomenda a execução de chanfros de forma a evitar a concentração de tensões nas arestas dos provetes. Para que se reduza quase na sua totalidade a influência do grau de acabamento dos chanfros nos valores da tenacidade à fractura, deve proceder-se ao polimento das suas superfícies. Assim evita-se a acção de defeitos extrínsecos ao material como as fissuras e/ou rugosidades.

A determinação da resistência à rotura transversa pode ser feita de uma forma mais simples e rápida usando softwares acoplados aos equipamentos de ensaio. Na Figura 9 é apresentado um equipamento usado para a realização dos ensaios de resistência à flexão em três pontos.



Figura 9: Equipamento de ensaio de resistência à rotura transversa.

1.3.1.2 - Tenacidade à fractura

A tenacidade à fractura (K_{IC}) é uma medida da quantidade de energia que um material pode absorver antes de atingir a fractura. Esta energia corresponde à resistência do material à propagação de fissuras, permitindo também avaliar a capacidade do material para resistir ao impacto sem ocorrência de fractura. Tanto a tenacidade à fractura como a rotura transversa são muito sensíveis ao estado de tensões de um material, percebendo-se o crescente interesse na análise destas duas propriedades [18],[21].

O valor da tenacidade à fractura dos graus comerciais de metal duro situa-se tradicionalmente na gama 7 - 25 MPa.m^{1/2}. Este valor corresponde, por norma, a 1/10 do módulo de Young do material em questão; porém, na prática, essa relação não se verifica. Essa diferença deve-se à presença de defeitos na estrutura dos materiais que levam à concentração de tensões, resultando na fractura dos materiais. Então a resistência de um material vai ser determinada em função do maior defeito presente na sua estrutura pelo que, quanto menor a dimensão do defeito crítico, maior será a resistência do material [25].

Tendo em consideração a presença deste tipo de defeitos foi estabelecida uma relação entre a tenacidade à fractura e as dimensões dos defeitos críticos; esta relação denomina-se de equação de Griffith [26]:

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2)$$

onde:

K_{IC} - tenacidade à fractura (MPa.m^{1/2});

Y - constante adimensional, com valor próximo de 1;

σ - tensão de fractura (MPa);

a - metade do comprimento da maior fenda no interior do material (m).

Para a determinação da tenacidade à fractura, segundo a relação de Griffith, seria necessária a produção de provetes de tracção com uma fenda de dimensões conhecidas; porém, foi desenvolvido um método alternativo, extremamente expedito, que se centra nas fissuras que surgem nos vértices de uma indentação (ver Figura 10) de um ensaio de dureza Vickers - determinação da tenacidade à fractura pelo método de indentação. Este ensaio pode ser perfeitamente realizado sobre o metal duro devido à sua fragilidade, sendo de esperar obter fissuras de maiores dimensões para aqueles que apresentam maiores valores de dureza.

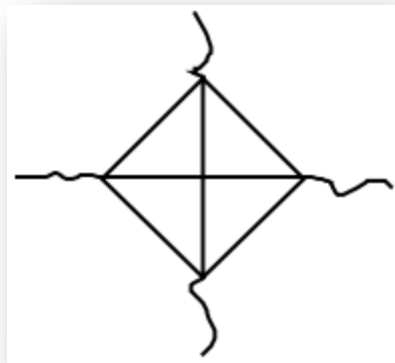


Figura 10: Representação gráfica das fissuras provocadas pela indentação num ensaio de dureza Vickers sobre um compósito de WC-Co.

A tenacidade à fractura, baseada na indentação de um ensaio de dureza Vickers, pode ser determinada por recurso a dois modelos distintos: modelo das Fissuras Medianas e modelo de Palmqvist.

A diferença entre os dois modelos baseia-se na caracterização das fissuras resultantes da indentação. No caso do modelo das Fissuras Medianas, as fissuras situam-se num hemiciclo centrado na indentação, enquanto o modelo de Palmqvist considera um hemiciclo em cada um dos vértices da indentação. Cada um dos modelos é apresentado de forma esquemática na Figura 11.

Para a determinação da tenacidade à fractura pelo método das Fissuras Medianas recorre-se à seguinte expressão [18]:

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3)$$

onde:

K_{IC} - tenacidade à fractura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);

E - módulo de Young (N/m^2);

HV - dureza Vickers (Kgf/mm²);

P - carga aplicada (N);

C - metade do comprimento total da fissura (m).

Já no caso do modelo de Palmqvist, a tenacidade à fractura pode ser estimada a partir da expressão 4 [27]:

$$W_k = A\sqrt{HV} \times \sqrt{W_g} \quad (4)$$

$$W_g = \frac{P}{T} \quad (5)$$

$$T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 \quad (6)$$

onde:

W_k - tenacidade à fractura estimada pelo método de Palmqvist (MPa.m^{1/2});

A - constante adimensional (0,0028);

HV - dureza Vickers (Kgf/mm²);

W_g - tenacidade Palmqvist (N.mm⁻¹);

P - carga aplicada (N);

T - somatório dos comprimentos de todas as fissuras (mm);

l_n - comprimento de cada fissura (mm).

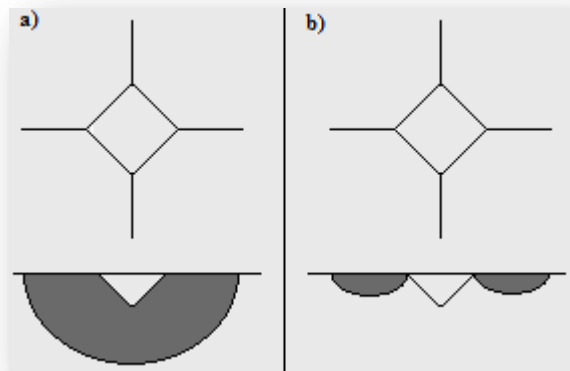


Figura 11: Representação gráfica dos modelos para determinação da tenacidade à fractura: a) modelo das Fissuras Medianas; b) modelo de Palmqvist.

1.3.1.3 - Dureza

A dureza é a propriedade que indica a resistência que um material apresenta à penetração ou deformação plástica da sua superfície. Para a caracterização do metal duro é usado o ensaio de dureza Vickers, descrito na Norma ISO 3878. Este ensaio consiste na

realização de uma indentação com um penetrador (em forma de pirâmide) de diamante numa superfície plana, rectificada e polida [18],[28].

A dureza do material é determinada em função das dimensões das diagonais da indentação resultante. A dureza é então inversamente proporcional à dimensão das diagonais; quanto maior a dureza, menor será a dimensão das diagonais.

O valor da dureza é determinado, de forma manual ou por recurso a softwares associados aos equipamentos a partir da expressão [29]:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

onde:

HV - dureza Vickers (Kgf/mm²);

P - carga aplicada (Kgf);

d - média dos comprimentos das diagonais da indentação (mm).

No caso do metal duro, a carga aplicada neste ensaio é, geralmente, de 30 Kgf (294 N).

Os parâmetros que mais influenciam a dureza do WC-Co são o tamanho de grão do carboneto de tungsténio e o teor de cobalto. Verifica-se um aumento da dureza para uma diminuição das dimensões dos grãos de WC e do teor de Co - ver Figura 12.

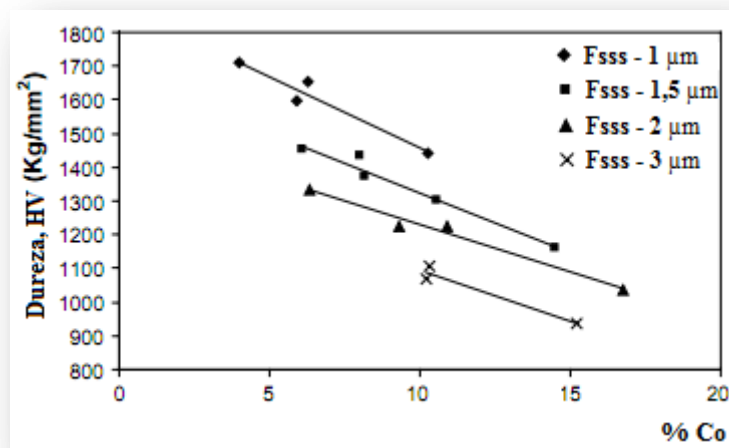


Figura 12 - Variação da dureza em função do tamanho de grão do carboneto de tungsténio e do teor de cobalto [19].

Para os graus de metal duro produzidos na DURIT os valores de dureza Vickers estão compreendidos entre 730 e 2020 Kgf/mm².

I.3.2 - Propriedades físicas

I.3.2.1 - Densidade

Partindo de um composto de metal duro do sistema WC-Co, a sua densidade permite obter informações quanto à sua composição química. Nestes materiais existe uma forte relação entre a densidade e o teor de cobalto; sendo o peso específico teórico do carboneto de tungsténio ($15,7 \text{ g/cm}^3$) bastante superior ao do cobalto ($8,9 \text{ g/cm}^3$), será expectável que a densidade do metal duro seja tanto maior quanto menor for a quantidade de cobalto - ver Figura 13 [6],[18].

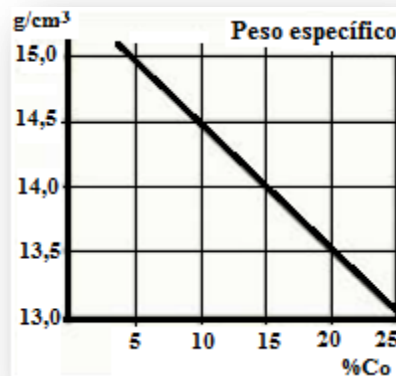


Figura 13: Variação do peso específico de um composto de metal duro do sistema WC-Co em função do teor de cobalto [6].

É possível estimar o peso específico teórico dos diferentes graus de metal duro através da seguinte equação [30]:

$$\rho = \frac{1}{\frac{\omega_{WC}}{r_{WC}} + \frac{\omega_{Co}}{r_{Co}}} \quad (8)$$

onde:

ω - concentração (em peso) de cada constituinte;

r - peso específico teórico de cada constituinte.

A determinação da densidade real destes materiais é estabelecida a partir do modelo de Arquimedes, presente na norma ISO 3369. Desta norma é retirada a seguinte equação [30]:

$$\rho_{real} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{H2O}} \times \rho_{H2O} \quad (9)$$

onde “mar” representa a massa da amostra ao ar e “mH₂O” a massa da amostra quando imersa em água.

Naturalmente, no cálculo da densidade real dos diversos graus, o valor determinado será sempre inferior ao seu valor teórico. Isto deve-se principalmente à presença de alguma porosidade residual no material. Por tudo isto, o recurso a esta comparação é uma boa ferramenta para avaliar a porosidade existente.

I.3.3 - Propriedades magnéticas:

Os diversos graus do metal duro são considerados materiais ferromagnéticos, uma vez que os ligantes usados (cobalto e níquel) apresentam propriedades ferromagnéticas semelhantes às do ferro [28].

O comportamento magnético dos materiais varia consoante a sua composição química e, como tal, devido à presença de elementos ferromagnéticos no metal duro, podem ser determinadas diferentes grandezas magnéticas com o intuito de o caracterizar em termos da sua composição química ou de tomar uma decisão relativamente à qualidade final do produto. As grandezas medidas são a saturação magnética, força coerciva (H_C) e teor de ferrite (FG) [28],[31].

I.3.3.1 - Saturação magnética

Recorrendo a uma forma bastante simplista, poder-se-á afirmar que os materiais ferromagnéticos possuem vários domínios que contêm dipolos magnéticos elementares permanentes. Geralmente, estes dipolos magnéticos apresentam-se alinhados segundo diferentes direcções, anulando-se entre si, dando origem a um campo magnético permanente nulo. Porém, quando se aplica um campo magnético externo (H), podem atingir-se elevados níveis de magnetização devido ao alinhamento dos dipolos segundo a direcção desse campo, dando origem a um campo magnético induzido (M) [18],[31],[32].

Verifica-se que, num material desmagnetizado, um aumento crescente da intensidade do campo magnético externo promove um aumento contínuo do campo magnético induzido. Porém, esse crescimento não é linear. Uma análise detalhada do anel de histerese da indução magnética (Figura 14) permite constatar que o campo magnético induzido atinge um valor máximo de magnetização (curva 0-1), a partir do qual, para um aumento do campo magnético externo, não se verifica um aumento do campo magnético induzido. Este valor máximo é denominado de Saturação Magnética (M_s) [18],[31],[32].

No metal duro os principais factores que influenciam a saturação magnética são o tamanho de grão e a percentagem da fase ferromagnética. Esta grandeza é proporcional à

quantidade de fase ferromagnética e, no caso do sistema WC-Co, o seu valor está directamente associado à quantidade de cobalto não ligado [18],[28],[31].

Quer isto dizer que a saturação magnética vai ser influenciada pela dissolução de tungsténio na fase metálica durante o processo de sinterização do metal duro. Apresentado o cobalto puro uma saturação magnética da ordem dos 162,6 e.m.u/g, observa-se uma diminuição do seu valor à medida que o tungsténio se dissolve nesta fase. Na DURIT foi estabelecido um valor mínimo para aprovação de um produto: 130 e.m.u/g [28],[31].

Durante a sinterização do metal duro, se o teor de C for suficiente para reagir com todo o W dissociado, obtêm-se elevados valores de saturação magnética, valores correspondentes à presença de Co praticamente no estado puro. Porém, se houver uma deficiência de C, ocorre uma reacção do tungsténio não ligado com o cobalto livre (maior dissolução de W na fase ligante), originando uma diminuição da concentração de fase ferromagnética, resultando em valores de saturação magnética inferiores [18],[28],[31].

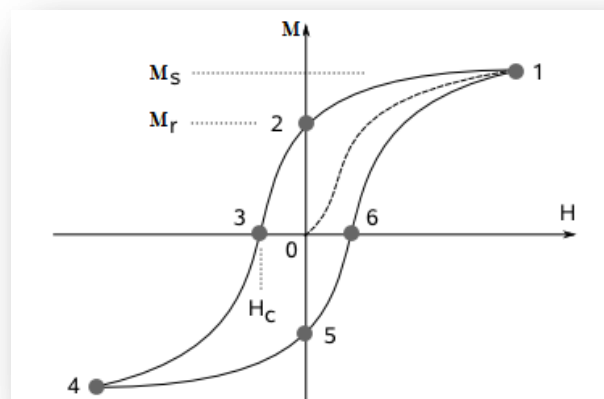


Figura 14: Anel de histerese da indução magnética (M) em função do campo aplicado (H) [32].

1.3.3.2 - Força coerciva

Uma vez atingida a saturação magnética, a remoção do campo magnético externo promove uma diminuição do campo magnético induzido, sem contudo se atingir a desmagnetização total (curva 1-2). Quer isto dizer que, com a remoção do campo magnético externo ($H=0$), subsiste uma magnetização remanescente (M_r) [18],[31],[32].

Para que essa magnetização remanescente seja anulada é necessário o recurso a um campo magnético de direcção oposta à do inicialmente aplicado. A força coerciva é então definida pela resistência que um material ferromagnético oferece à sua completa desmagnetização; o mesmo será dizer que pode ser definida pela intensidade do campo magnético (H_c) necessário para atingir um estado de magnetismo nulo [18],[31].

A força coerciva é sensível a todos os parâmetros que impedem uma nova magnetização. No caso do metal duro, os principais obstáculos ao movimento dos domínios magnéticos são o tamanho dos grãos de WC, o teor de ligante e a presença de fase η [18],[28].

Uma diminuição do tamanho dos grãos de WC origina obviamente um aumento do número total de grãos e o conseqüente aumento da quantidade de domínios passíveis de magnetização, ocorrendo assim um aumento na resistência do material a uma alteração a nível magnético [18],[28].

Para um aumento do teor de cobalto, verifica-se uma diminuição do valor de HC, devido à diminuição da concentração de obstáculos à movimentação dos domínios magnéticos [33].

No que diz respeito à fase η , a sua presença induz um aumento da força coerciva, e daí a relevância da determinação da força coerciva na detecção da eventual presença desta fase no produto final [18],[33].

Os valores de HC podem variar dos 50 aos 475 O.e.; os graus da DURIT apresentam valores na ordem dos 450 ± 40 O.e..

1.3.3.3 - Teor de ferrite (FG)

Apesar de na indústria do metal duro se fazer comumente referência ao “teor de ferrite” do metal duro, é importante referir que, na realidade, esse parâmetro não corresponde ao teor de ferrite (não presente neste tipo de material) mas sim a uma estimativa da percentagem de fase ferromagnética.

O grau de ferromagnetismo é apresentado sob a forma de um valor percentual relativamente a um material padrão, 100% ferromagnético. Isto implica que o valor determinado nunca será o valor real, mas apenas um valor relativo [18].

Então o valor de FG reflecte a composição aproximada da fase ligante, sendo este valor ligeiramente inferior à real percentagem de cobalto. Esta medida é bastante sensível à quantidade de tungsténio dissolvida no cobalto, bem como à potencial ocorrência de descarburagens e precipitação de fases paramagnéticas (η) na fase líquida. Estes dois factores promovem uma redução do ferromagnetismo do cobalto [18].

1.4 - Não conformidades associadas ao processamento

Durante o processamento do metal duro podem surgir defeitos interiores não detectáveis que tornam o produto final inapto para desempenhar a sua função ou, noutros casos, embora seja aprovado no final do processo, mais tarde verifica-se a sua rotura. Quer

isto dizer que pode ocorrer a rotura do componente durante o seu processamento final ou até já mesmo em serviço.

Tal como referido anteriormente, os problemas mais comuns no metal duro são os defeitos a nível estrutural como a ocorrência de porosidades, a formação de “lagos” de cobalto, crescimento de grão, excesso de carbono livre, presença de fase η e tensões residuais [5].

Como tal, existe a necessidade de recorrer a tratamentos que proporcionem uma redução de porosidade tanto quanto possível, uma maior homogeneidade da estrutura (eliminação de “lagos de cobalto”, controlo do crescimento do tamanho de grão ou do teor de carbono) e eliminação/atenuação das tensões residuais.

As tensões residuais, por norma, acarretam sérios problemas em termos de sanidade estrutural de componentes de metal duro. É por este facto que, desde há muitos anos, têm vindo a ser desenvolvidos esforços no sentido de aprofundar o conhecimento sobre as causas/efeitos das tensões residuais. Os estudos realizados compreendem:

- ✓ Identificação das origens da formação das tensões - etapas do processo produtivo: sinterização, polimento e/ou operações de maquinagem;
- ✓ Análise das alterações a nível estrutural que acompanham o aparecimento das tensões: influência de parâmetros intrínsecos ao metal duro, como o teor de cobalto e o tamanho das partículas dos grãos de carboneto;
- ✓ Análise dos efeitos das tensões residuais e dos tratamentos utilizados para promover a sua relaxação.

De forma a combater esta questão, têm sido desenvolvidos diversos ciclos térmicos para promover a atenuação ou até mesmo a eliminação dessas tensões.

Para além destes ciclos de alívio de tensões, há também outros tratamentos pós-sinterização que permitem uma recuperação de componentes a nível microestrutural (redução de porosidade, controlo do crescimento de grão, etc.).

O tratamento mais comumente utilizado é o HIP visto que proporciona melhorias tanto a nível microestrutural como de propriedades mecânicas.

Estudos já realizados mostram que as alterações dimensionais que o material sofre durante esta etapa (contração, expansão e alteração de forma) são acompanhadas por alívio das tensões residuais induzidas por etapas anteriores [16].

1.4.1 - Tensões residuais e alterações microestruturais

Para que se possa controlar, anular e/ou eliminar as tensões residuais no metal duro é preciso saber onde actuar. Para tal, torna-se imperativo identificar as origens das tensões residuais e quantificá-las.

No processamento do metal duro a primeira causa, e de mais fácil compreensão, da geração de tensões residuais centra-se na diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do carboneto de tungsténio e do cobalto. Assim, à temperatura ambiente, existirão sempre, por mais diminutas que sejam, tensões residuais resultantes dessa diferença [34].

Os vários estudos já desenvolvidos sobre as tensões residuais de origem térmica apontam para a existência de tensões compressivas sobre as partículas de carboneto de tungsténio e de tracção sobre o cobalto [34].

Por vezes, na produção de metal duro, quando os componentes a produzir apresentam geometrias complexas e o volume de encomendas não justifica o fabrico de um molde de prensagem específico para essas geometrias, produzem-se ferramentas de metal duro a partir de blocos em bruto com formas geométricas simples; os prensados então obtidos são posteriormente maquinados ou na unidade fabril ou nas instalações do consumidor final [34].

É aqui que intervém a maquinaria por electroerosão por fio - EDM pois, para além de apresentar uma grande aptidão para maquinar geometrias complexas, permite atingir elevados ganhos de tempo de operação e económicos. Contudo, afigura-se, como já anteriormente mencionado, como uma das principais causas de indução de tensões residuais no metal duro.

Como se trata de um processo de erosão que atinge temperaturas muito elevadas, introduzem-se bastantes tensões residuais devido aos grandes gradientes de temperatura atingidos no decorrer da operação, e daí o potencial aparecimento de microfissuras. Por outro lado, esses sobreaquecimentos localizados podem induzir a volatilização do cobalto superficial, a depleção em carbono do carboneto de tungsténio, e a difusão do cobalto de camadas inferiores para que sejam ocupados os poros deixados pelo cobalto superficial [34].

Verifica-se então a formação de crateras a nível superficial e o aparecimento de porosidade em camadas sub-superficiais, visto que o cobalto é removido da sua posição inicial (entre os grãos de carboneto de tungsténio). A Figura 15 apresenta a microestrutura relativa a um grau de metal duro onde se pode observar o aparecimento de alguma porosidade sub-superficial resultante da maquinaria por EDM [34].

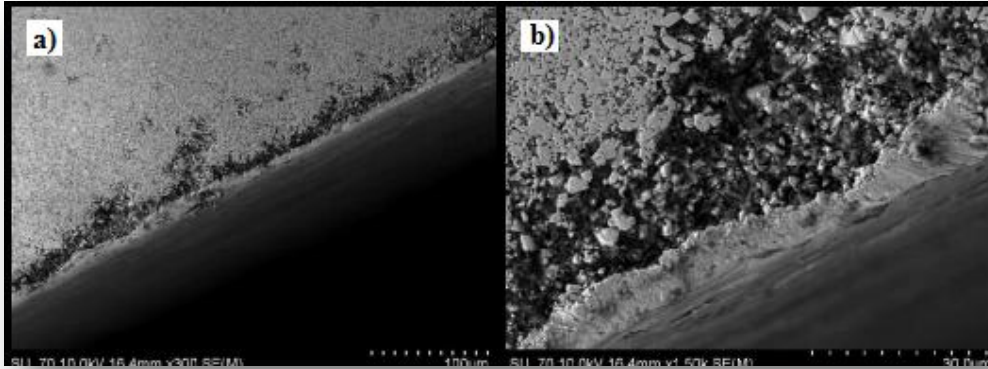


Figura 15: a) Microestrutura de uma estrutura relativa a um grau de metal duro onde se regista o aparecimento de alguma porosidade sub-superficial; b) detalhe de a) a maior ampliação [34].

Para além das diferentes etapas do processamento de metal duro que têm influência directa na formação de tensões residuais térmicas, existem determinados parâmetros intrínsecos ao metal duro que podem favorecer o surgimento dessas tensões, como é o caso do teor de cobalto e o tamanho das partículas de carboneto de tungsténio [35].

Verifica-se que o valor das tensões compressivas sobre as partículas de WC aumenta com o aumento do teor de Co, ou então, para um dado teor de cobalto, com a diminuição do tamanho das partículas de WC [35].

Em relação ao cobalto, observa-se um aumento das tensões de tracção a que está sujeito quando o seu teor diminui ou, para um mesmo teor, quando diminui o tamanho das partículas de WC. Este último aumento está relacionado com o chamado “caminho livre do cobalto”. Este valor varia com o teor de cobalto e a dimensão média das partículas de carboneto de tungsténio, e representa a espessura da película de cobalto que cobre as partículas de WC. Este valor diminui ao reduzir o tamanho das partículas visto que resulta numa diminuição do espaço livre entre partículas [35].

1.4.1.1 - Medição das tensões residuais

As tensões residuais são conhecidas por influenciarem algumas propriedades do metal duro, sendo as mais importantes as resistências à fractura e à fadiga [36].

A técnica mais utilizada para o controlo e medição das tensões residuais é a difracção de raios-X, mais concretamente a técnica comumente designada por $\text{sen}^2\psi$ [36].

Este é um método muito sensível e preciso usado para a medição de tensões residuais presentes em materiais policristalinos [36].

Tal como esquematizado na Figura 16, a posição do feixe de difracção vai sofrer uma deslocação à medida que se promove uma rotação da superfície da amostra em torno do ângulo ψ [36].

A magnitude da deslocação será função da intensidade das tensões residuais, pelo que, no caso das tensões residuais serem nulas, o pico de difracção não sofrerá qualquer deslocação [37].

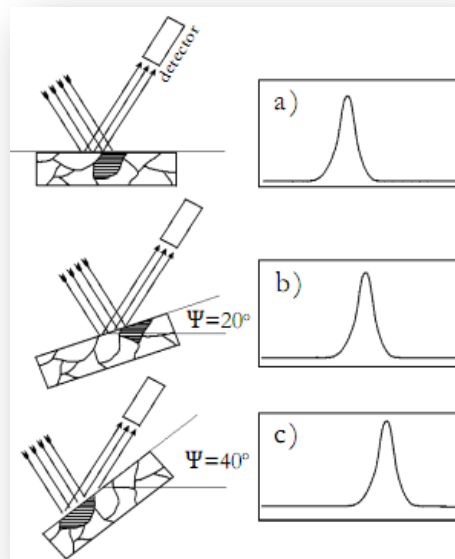


Figura 16: Representação esquemática da deslocação do feixe de difracção em função da variação do ângulo ψ [36].

A equação usada por este método para o cálculo das tensões residuais é a seguinte [34],[36]:

$$d_{\phi\psi} = d_0 \times \left(\frac{1+\nu}{E} \right) \times \sigma \sin 2\psi - d_0 \times \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) + d_0 \quad (10)$$

onde:

d - espaço interplanar (parâmetro de malha);

d_0 - espaço interplanar do material livre de tensões;

σ_1, σ_2 - tensões principais no plano da superfície da amostra;

ϕ - ângulo no plano superficial da amostra;

ψ - ângulo entre os planos examinados e a superfície da amostra;

E - módulo de Young;

ν - coeficiente de Poisson.

Esta equação prevê um comportamento linear de $d_{\phi\psi}$ vs. $\text{sen}^2\psi$. Através deste gráfico é determinada a linha tendência dos resultados obtidos anteriormente. Então, conhecendo o declive desta recta, as tensões residuais podem então ser estimadas aplicando a equação 12 [34],[36].

$$m = d0 \times \left(\frac{1 + \nu}{E} \right) \sigma\phi \quad (11)$$

$$\sigma\phi = \frac{m}{d0} \times \left(\frac{E}{1 + \nu} \right) \quad (12)$$

II - Desenvolvimento experimental

Tal como oportunamente mencionado, este trabalho teve como principal objectivo o estudo comparativo entre as propriedades de um grau de metal duro disponível no mercado e de diferente graus de metal duro produzidos na empresa DURIT. Esse estudo envolveu, numa fase inicial, a caracterização da microestrutura (ataque químico Murakami) e a determinação da densidade (ISO 3369), porosidade (ISO 4505), dureza Vickers (ISO 3878), tenacidade à fractura (ISO 28079), força coerciva (ISO 3326), ferromagnetismo e saturação magnética dos diferentes materiais.

Para o desenvolvimento deste estudo, e a partir dos materiais anteriormente referidos, procedeu-se ao fabrico de blocos paralelepípedicos semelhantes aos comercializados para corte por EDM.

Na indústria do metal duro, estes blocos são usados frequentemente para a produção de componentes de corte, puncionamento, embutidura e conformação de chapa metálica. A produção desses componentes implica operações, mais ou menos extensas, de corte por electroerosão por fio que, tal como já abordado, induzem tensões superficiais que potenciam a rotura desses componentes.

Analisou-se assim a influência desse corte nas tensões residuais geradas nos blocos produzidos a partir de cada um desses graus de metal duro. No caso particular dos graus da DURIT, foi ainda estudada a influência de diversos tratamentos térmicos pós-sinterização nas propriedades mecânicas e nas tensões residuais desses produtos.

II.1 - Materiais ensaiados

Tendo em consideração os diversos casos de sucesso atingidos na produção de blocos para o corte por electroerosão, iniciou-se o estudo com o material produzido pela empresa CB Carbide, com a referência WF40.

No que diz respeito aos materiais produzidos pela DURIT, o estudo incidiu sobre seis graus: GD03, GD10, GD13, GD18, GD20 e GD30, a que correspondem tamanhos de grão de carboneto de tungsténio e/ou teor de cobalto distintos.

II.1.1 - Produto comercial

Os dados facultados pelo fornecedor relativamente à caracterização do material já disponível no mercado são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Composição química e tamanho médio das partículas de WC do produto comercial.

Composição química		
WC (% peso)	Co (% peso)	VC + Cr ₃ C ₂ (% peso)
84,3 - 85,1	14,5 - 15,5	0,5 - 0,7
Tamanho médio das partículas (<i>Fisher sub sieve sizer</i>)		
Fsss = 0,8		

Tabela 4: Propriedades físicas e mecânicas, e porosidade.

Peso específico (g/cm ³)	Propriedades		Porosidade		
	Dureza	Resistência à Rotura Transversa (MPa)	A	B	C
13,95 ± 0,1	1415 HV30	3500	A02	B00	C00

II.1.2 - Produtos da DURIT

Na tabela 5 são apresentados os dados relativos ao tamanho médio das partículas de WC bem como a composição química dos diferentes graus da DURIT que foram objecto de estudo.

Tabela 5: Dimensões das partículas de WC e teor de Co de cada um dos graus estudados.

Grau	Fsss	WC (% peso)	Co (% peso)
GD03	0,8	94,25	5,75
GD10	2,5	94	6
GD13	0,8	90	10
GD18	0,8	85	15
GD20	2,5	90	10
GD30	2,5	85	15

Para a produção de cada um destes graus foi necessário fazer a chamada “selecção de grau” com a finalidade de escolher a mistura de cada grau que mais se adequava a cada um dos graus. Esta selecção foi realizada após a caracterização e aprovação das misturas segundo critérios internos da empresa.

Para essa selecção recorreu-se a registos da empresa de forma a confirmar quais as misturas disponíveis que satisfaziam os requisitos para a produção dos blocos. Os dados em registo para cada uma das misturas seleccionadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados em registo para cada uma das misturas seleccionadas.

Grau	Mistura*	HC	FG	Sat. Mag.	HV30	Densidade
GD03	E12	322	4	141	1821	14,89
GD10	E21	202	5,1	149	1582	14,89
GD13	E03	230	7,5	133	1530	14,54
GD18	E04	180	13,3	139	1285	14,05
GD20	E07	145	9,2	142	1347	14,49
GD30	E10	120	15,2	142	1178	14,05

* - denominação das misturas atribuída internamente.

II.2 - Metodologia experimental

Para cada um dos graus da DURIT seleccionados produziram-se três blocos, a que foram atribuídas as designações “Bloco 1”, “Bloco 2” e “Bloco 3”. Estes blocos, todos com as mesmas dimensões (45x30x40mm), foram obtidos por prensagem isostática a 1375 bar. Cada um dos blocos foi submetido posteriormente a uma sinterização Sinter-HIP, a uma pressão de 20 bar; as temperaturas de sinterização são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Temperaturas utilizadas na sinterização dos blocos.

Grau	Etapa
	Sinter-HIP (°C)
GD03	1460
GD10	1460
GD13	1370
GD18	1370
GD20	1460
GD30	1370

Tal como se poderá observar, foram usados dois ciclos Sinter-HIP distintos: o SinterHIP1 (temperatura inferior - 1370°C) e o SinterHIP2 (temperatura superior - 1460°C); as Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, os perfis de temperatura e de pressão para cada um desses ciclos.

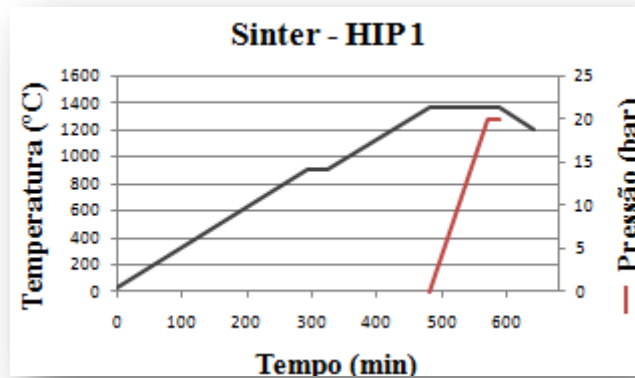


Figura 17: Ciclo Sinter-HIP1 (1370°C).

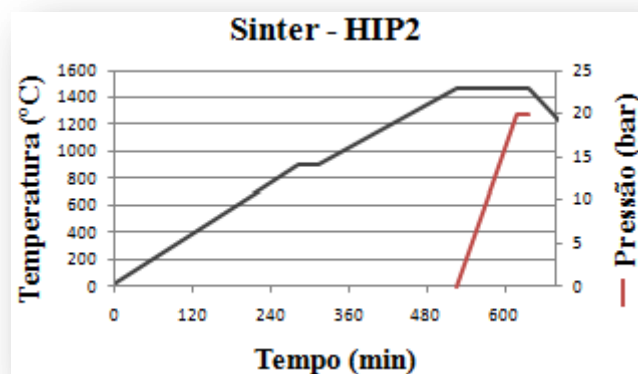


Figura 18: Ciclo Sinter-HIP2 (1460°C).

De uma maneira geral, para os graus produzidos a partir de pós com microgrão, aplica-se um ciclo para uma temperatura de sinterização inferior. Porém, de realçar que, com base na experiência da DURIT, o grau GD30 pode ser perfeitamente sinterizado a temperaturas mais baixas e que, em contrapartida, no caso do GD03, é conveniente sinterizar a temperaturas mais elevadas.

No final da sinterização, cada um dos blocos (ver Fig. 19) teve um encaminhamento distinto, para análise da influência de diferentes tratamentos sobre as propriedades dos materiais; a Figura 20 apresenta o fluxograma relativo às etapas pós-sinterização para cada um dos blocos.

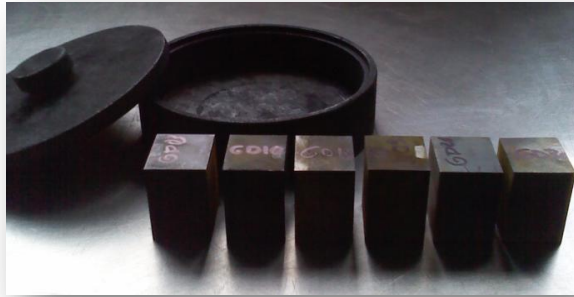


Figura 19: Blocos produzidos a partir dos graus da DURIT.

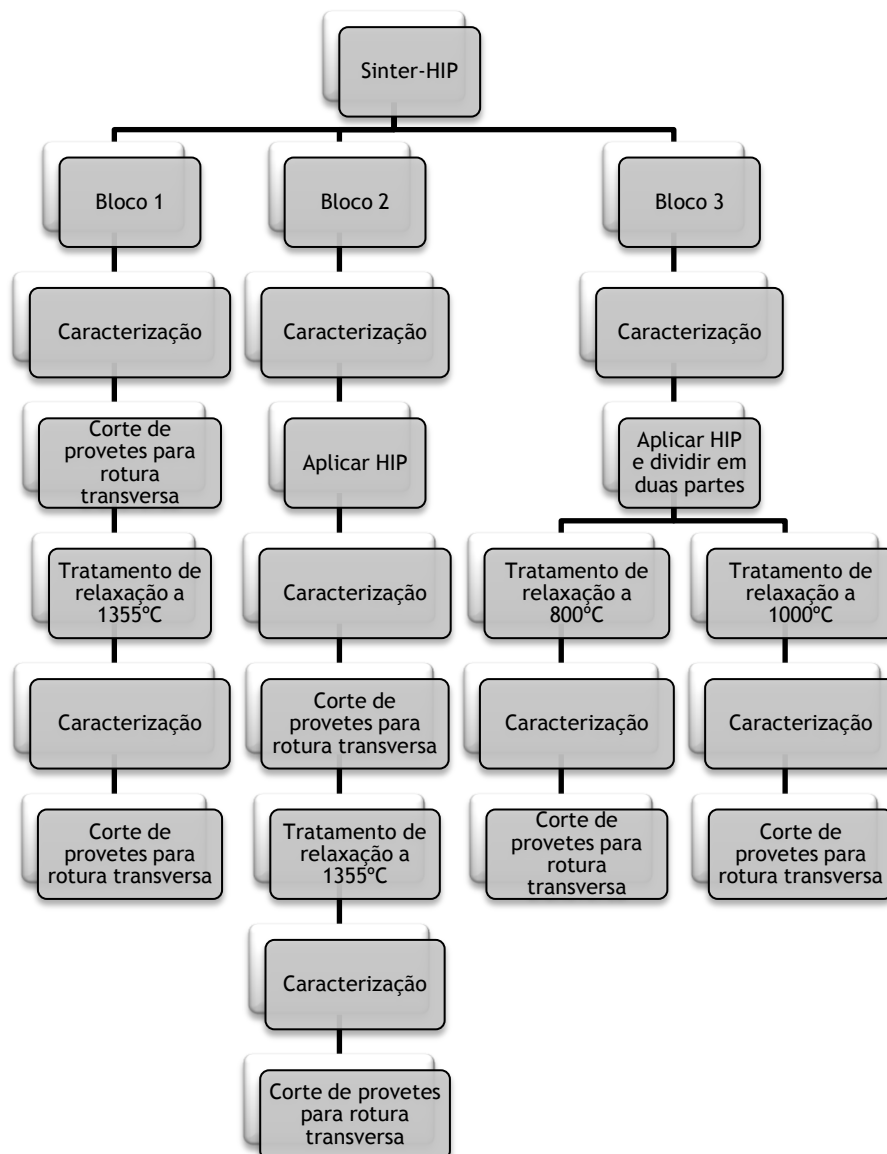


Figura 20: Fluxograma das etapas pós-sinterização para cada um dos seis graus da DURIT.

Foram assim desenvolvidos uma série de ensaios visando analisar:

a) a influência do tratamento HIP pós-sinterização sobre a microestrutura, propriedades mecânicas e tensões residuais dos graus da DURIT; o ciclo utilizado está representado na Figura 21.

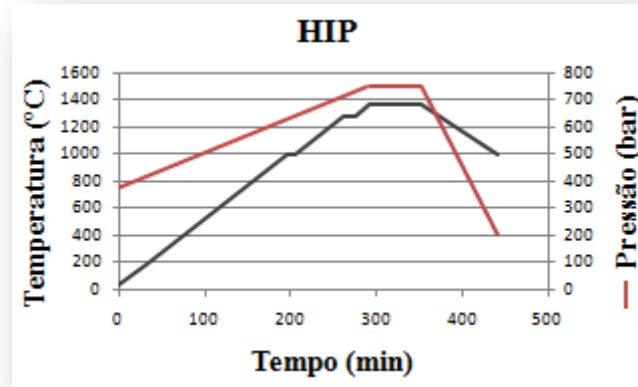


Figura 21: Ciclo HIP pós-sinterização.

b) a evolução das tensões residuais em blocos que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos para alívio de tensões. O tratamento térmico usado pela DURIT é designado por G60 e é realizado a 1355°C, com um estágio de sinterização de 90 minutos - ver representação na Figura 22.

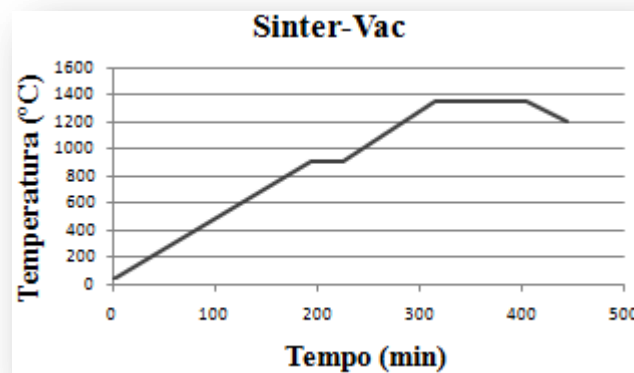


Figura 22: Ciclo do tratamento de relaxação G60.

Foi ainda desenvolvido um estudo comparativo entre os efeitos de outros dois tratamentos térmicos de alívio de tensões a temperaturas inferiores, mais concretamente a 800 e 1000°C com estágio de 60 minutos. Estes ciclos estão representados na Figura 23.



Figura 23: Ciclos dos tratamentos térmicos de relaxação de tensões residuais a 800 e 1000°C.

Os provetes utilizados na determinação da resistência à rotura transversa foram maquinados por electroerosão por fio, de acordo com a norma ISO 3327, tendo-se tomado igualmente todos os cuidados já anteriormente descritos. Estes ensaios de resistência à rotura transversa foram realizados em parceria com Universidade de Aveiro

Cada grupo de blocos foi objecto de corte segundo três programas distintos: desbaste, acabamento e programa para rectificação e polimento posterior (Figura 24).

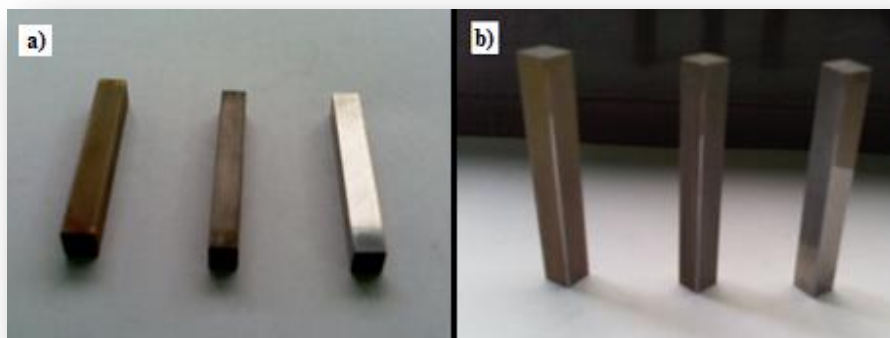


Figura 24: Provetes cortados por EDM por fio. Em ambas as figuras são apresentados, da esquerda para a direita, os provetes referentes aos programas de corte seguintes: desbaste; acabamento; rectificação e polimento.

A utilização destes três programas permitiu avaliar a influência dos diferentes graus de acabamento superficial atingidos em cada um deles sobre a resistência à rotura transversa. Para tal, mediu-se, através de um rugosímetro, a rugosidade superficial dos provetes, seguindo-se a observação em Microscopia Electrónica de Varrimento com sistema de microanálise de raios-X (SEM/EDS) das superfícies resultantes de cada um dos programas de corte.

A etapa seguinte consistiu na observação minuciosa, com uma lupa de ampliação até 30x, das superfícies dos provetes para assegurar que não apresentavam qualquer fissura que pudesse interferir com os resultados.

Realizados os ensaios de rotura transversa, efectuou-se uma análise das superfícies de fractura (análise fractográfica) de cada um dos provetes com o propósito de averiguar a natureza dos defeitos (superficiais ou intrínsecos) críticos de fractura.

Uma vez concluídos todos os ensaios para determinação da resistência à rotura transversa, e sabendo que à partida as tensões residuais estariam presentes em todos os provetes, procedeu-se à sua análise e medição por difracção de raios-X, nomeadamente através do método $\text{sen}^2\psi$. À semelhança dos ensaios de resistência à rotura transversa, esta análise foi realizada em parceria com Universidade de Aveiro

Apresentam-se no Anexo 1 todos os detalhes para cada um dos ciclos referidos anteriormente, nomeadamente as temperaturas, taxas de aquecimento, tempos de estágio e pressões utilizadas, bem como a relação dos equipamentos usados nos diferentes ensaios.

III - Análise e discussão dos resultados experimentais

No final da etapa de sinterização (Sinter-HIP) dos graus da DURIT, deu-se início, tal como mencionado anteriormente, à sua caracterização; os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 8 a 13; no Anexo 1 são apresentadas as respectivas microestruturas.

Tabela 8: Caracterização dos blocos do grau GD03.

Propriedades			
Bloco	1	2	3
Peso específico (g/cm^3)		14,9	
Dureza (HV30)	$1889 \pm 14,5$	$1906 \pm 3,8$	$1906 \pm 8,1$
K_{IC} ($\text{MN}\cdot\text{m}^{3/2}$)	$7,6 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,2$
HC (O.e.)	399	401	398
FG (%)	3,5	3,5	3,4
Sat. Mag. (e.m.u/g)		110	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

Tabela 9: Caracterização dos blocos do grau GD10.

Propriedades			
Bloco	1	2	3
Peso específico (g/cm^3)		14,8	
Dureza (HV30)	$1565 \pm 12,3$	$1576 \pm 10,5$	$1564 \pm 2,2$
K_{IC} ($\text{MN}\cdot\text{m}^{3/2}$)	$9,9 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,3$
HC (O.e.)	208	205	206
FG (%)	4,9	4,9	5,1
Sat. Mag. (e.m.u/g)		145	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

Tabela 10: Caracterização dos blocos do grau GD13.

Bloco	Propriedades		
	1	2	3
Peso específico (g/cm ³)		14,5	
Dureza (HV30)	1506 ± 5,4	1508 ± 4,4	1507 ± 1,0
K _{IC} (MN.m ^{3/2})	10,1 ± 0,2	10,1 ± 0,1	10,2 ± 0,1
HC (O.e.)	247	240	240
FG (%)	7,5	7,5	7,5
Sat. Mag. (e.m.u/g)		127	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

Tabela 11: Caracterização dos blocos do grau GD18.

Bloco	Propriedades		
	1	2	3
Peso específico (g/cm ³)		14,1	
Dureza (HV30)	1285 ± 3,7	1284 ± 2,3	1284 ± 2,4
K _{IC} (MN.m ^{3/2})	---	---	---
HC (O.e.)	156	163	164
FG (%)	12,5	12	12,5
Sat. Mag. (e.m.u/g)		136	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

Tabela 12: Caracterização dos blocos do grau GD20.

Bloco	Propriedades		
	1	2	3
Peso específico (g/cm ³)		14,5	
Dureza (HV30)	1383 ± 9,9	1383 ± 3,6	1384 ± 8,4
K _{IC} (MN.m ^{3/2})	11,7 ± 0,4	12,1 ± 0,5	12,0 ± 0,1
HC (O.e.)	178	166	170
FG (%)	9,2	9,4	9,4
Sat. Mag. (e.m.u/g)		140	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

Tabela 13: Caracterização dos blocos do grau GD30.

Bloco	Propriedades		
	1	2	3
Peso específico (g/cm ³)		13,9	
Dureza (HV30)	1153 ± 6,6	1157 ± 6,4	1186 ± 12,3
K _{IC} (MN.m ^{3/2})	---	---	---
HC (O.e.)	116	116	117
FG (%)	14,9	15,9	15,5
Sat. Mag. (e.m.u/g)		147	
Porosidade (ISO 4505)		<A02	

A fim de complementar a caracterização do produto comercial WF40, procedeu-se à determinação, nos laboratórios da DURIT, de algumas propriedades mecânicas, físicas e magnéticas bem como da sua porosidade (ver Tabela 14). Esse estudo serviu igualmente para confirmar alguns dos valores fornecidos pela empresa CB Carbide.

Tabela 14: Propriedades mecânicas e físicas do WF40 determinadas na DURIT.

Propriedades	
Peso específico (g/cm ³)	13,95 ± 0,1
Dureza (HV30)	1407 ± 4,3
K _{IC} (MN.m ^{3/2})	11,85
HC (O.e.)	212
FG (%)	11
Sat. Mag. (e.m.u/g)	144

III.1 - Dureza e peso específico

Em termos de composição química (ver Tabela 3), o WF40 é similar ao GD18 da DURIT. No entanto, apresenta uma dureza mais elevada, assemelhando-se, nesse aspecto, a um outro grau da DURIT, o GD16 (Tabela 15). O aumento de dureza no WF40 pode ser justificado pelo facto da sua composição compreender agentes (VC e Cr₃C₂) controladores/inibidores do crescimento de grão.

Tabela 15: Composição química e propriedades do grau GD16 da DURIT.

Composição química	
WC (% peso)	Co (% peso)
87	13
Tamanho médio das partículas (<i>Fisher sub sieve sizer</i>)	
F _{ss} = 0,8	
Propriedades físicas e mecânicas	
Peso específico (g/cm ³)	14,2
Dureza (HV30)	1390
HC (O.e.)	200
FG (%)	10,5

Por sua vez, no que diz respeito aos graus da DURIT, os valores de dureza obtidos (ver Tabelas 8 a 13) apresentam a coerência esperada tendo em consideração o tamanho de grão de carboneto de tungsténio e o teor de cobalto (ver Tabela 5); a Tabela 16 apresenta a variação da dureza em função destas duas variáveis.

Tabela 16: Influência do tamanho de grão de WC e teor de Co na dureza do metal duro dos graus da DURIT.

Grau	%Co	F _{ss}	Dureza Vickers (HV30)
GD03	5,75	0,8	1906 ± 3,8
GD10	6	2,5	1576 ± 10,5
GD13	10	0,8	1508 ± 4,4
GD20	10	2,5	1383 ± 3,6
GD18	15	0,8	1284 ± 2,3
GD30	15	2,5	1157 ± 6,4

Em relação ao peso específico dos seis graus da DURIT, foi determinado o seu valor teórico para comparar com o real. Na Tabela 17 são apresentados os valores dos pesos específicos teóricos e reais e ainda a densificação alcançada em cada um dos graus.

Tabela 17: Peso específico teórico, real e densificação dos diferentes graus da DURIT estudados.

Grau	Peso específico (g/cm ³)		
	Teórico	Real	% Densificação
GD03	15,0	14,9	99,3
GD10	15,0	14,8	98,7
GD13	14,6	14,5	99,3
GD18	14,1	14,0	99,3
GD20	14,6	14,5	99,3
GD30	14,1	13,9	98,6

Como seria de esperar, o peso específico real apresentou sempre valores inferiores ao teórico. Isto deve-se sobretudo à presença de alguma porosidade residual no material. Ainda em relação ao peso específico sabe-se que este será tanto menor quanto maior for o teor de cobalto, o que está perfeitamente comprovado pelos resultados patentes na Figura 25.

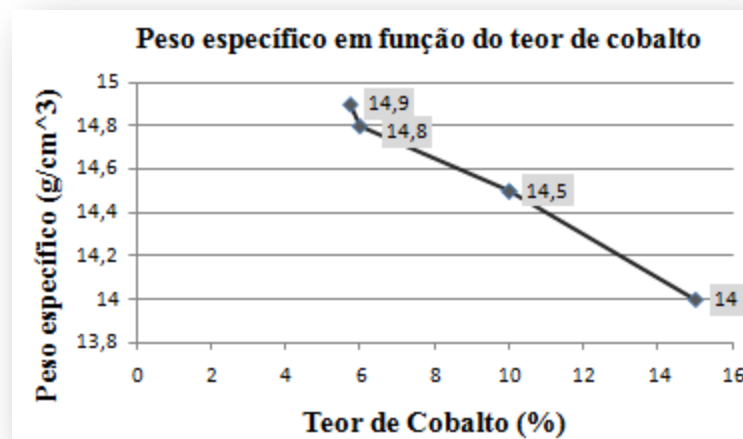


Figura 25: Variação do peso específico dos graus da DURIT em função do teor de cobalto.

III.2 - Resistência à rotura transversa e fractografia

III.2.1 - Resistência à rotura transversa

Tal como anteriormente referido, foi medida a rugosidade superficial dos provetes para avaliar a influência do grau de acabamento superficial na resistência à rotura transversa.

Nas Tabelas 18 a 20 são apresentados, para os três programas de corte, os valores médios de rugosidade superficial dos provetes ensaiados e os respectivos valores de resistência à rotura transversa.

Tabela 18: Valores médios da rugosidade superficial e da resistência à rotura transversa dos provetes maquinados a partir do bloco de WF40.

WF40		
Programa de corte	Rugosidade (μm)	Resistência à rotura transversa (MPa)
Desbaste	$2,20 \pm 0,10$	1091 ± 63
Acabamento	$0,27 \pm 0,03$	1289 ± 120
Rectificação	$0,08 \pm 0,01$	3646 ± 190

Tabela 19: Valores médios da rugosidade superficial dos provetes maquinados a partir dos blocos dos graus da DURIT.

Grau (%Co)	Rugosidade (μm)		
	Desbaste	Acabamento	Rectificação
GD03 (5,75)	$1,00 \pm 0,14$	$0,43 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$
GD10 (6)	$1,13 \pm 0,12$	$0,44 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$
GD13 (10)	$1,26 \pm 0,20$	$0,53 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$
GD20 (10)	$1,20 \pm 0,10$	$0,50 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
GD18 (15)	$1,77 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
GD30 (15)	$1,52 \pm 0,16$	$0,75 \pm 0,19$	$0,09 \pm 0,01$

Tabela 20: Valores médios da resistência à rotura transversa dos provetes maquinados a partir dos blocos dos graus da DURIT (valores para provetes sujeitos apenas ao Sinter-HIP inicial, ver Figura 20).

Grau	Resistência à Rotura Transversa (MPa)		
	Desbaste	Acabamento	Rectificação
GD03	814 ± 27	1031 ± 110	1860 ± 371
GD10	996 ± 245	1303 ± 300	2747 ± 160
GD13	1022 ± 273	1249 ± 97	2924 ± 253
GD18	1158 ± 54	1485 ± 70	2671 ± 95
GD20	933 ± 28	1134 ± 390	2895 ± 196
GD30	1167 ± 157	1498 ± 251	2976 ± 516

Constata-se que, tal como seria de esperar, à medida que se melhora o grau de acabamento superficial dos provetes, ocorre um aumento da resistência à rotura transversa do material em consequência da eliminação de zonas potenciadoras da iniciação de fissuras; esse impacto do grau de acabamento na resistência à rotura transversa é bem mais perceptível da observação dos gráficos da Figura 26.

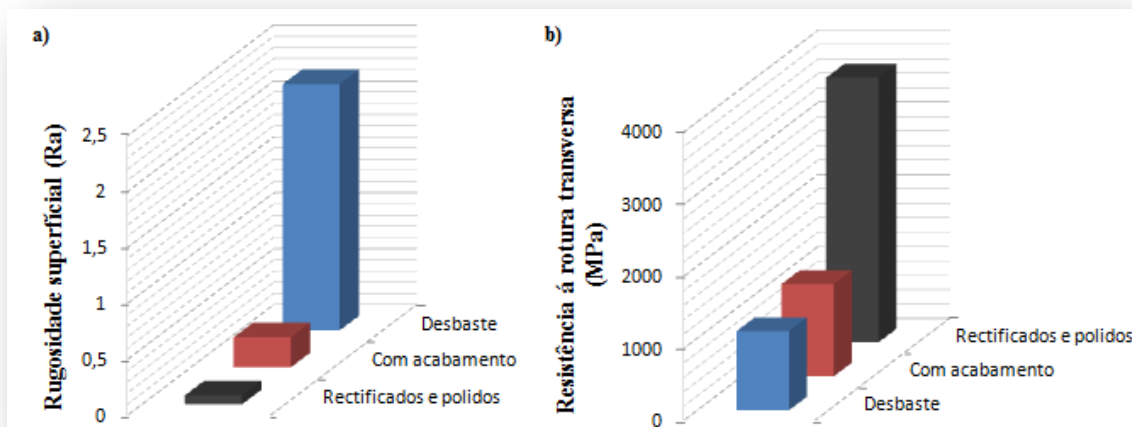


Figura 26: Valores médios de: a) rugosidade superficial; b) resistência à rotura transversa para os provetes maquinados, a partir do bloco WF40, por cada um dos programas de corte por EDM.

Assim, por exemplo, somos levados a afirmar que os valores obtidos nos programas de desbaste e acabamento não reflectem a verdadeira resistência do material.

No entanto, o valor de rotura transversa respeitante aos blocos que foram alvo de rectificação e polimento permite afirmar que os valores obtidos se aproximam da resistência intrínseca do material.

Por último, de realçar que, muito embora o programa de acabamento proporcione um ligeiro aumento da resistência mecânica relativamente ao programa de desbaste, não constitui uma alternativa plausível já que acarreta tempos de maquinação que poderão ser quatro vezes superiores aos de desbaste. Por outro lado, o programa de acabamento conduz à formação de uma saliência à superfície na zona de entrada e saída do fio de corte, constituindo um ponto preferencial para a iniciação da fractura.

Verificou-se ainda que, para além da rugosidade superficial ser superior no programa de desbaste e inferior para o programa de rectificação e polimento, esta sofre alterações consoante o grau de metal duro em questão; a rugosidade aumenta para graus com maior teor de cobalto. Isto acontece devido à remoção electroquímica do cobalto da superfície e conseqüente difusão. Então, quanto maior a quantidade de cobalto maior será a difusão deste para um nível superficial.

A fim de ajudar a perceber as diferenças entre os graus de acabamento, foram analisadas, em SEM/EDS, as superfícies dos provetes maquinados, a partir do bloco de WF40, por cada um dos três programas de corte por EDM. A Figura 27 apresenta imagens da superfície de uma amostra maquinada com o programa de desbaste.

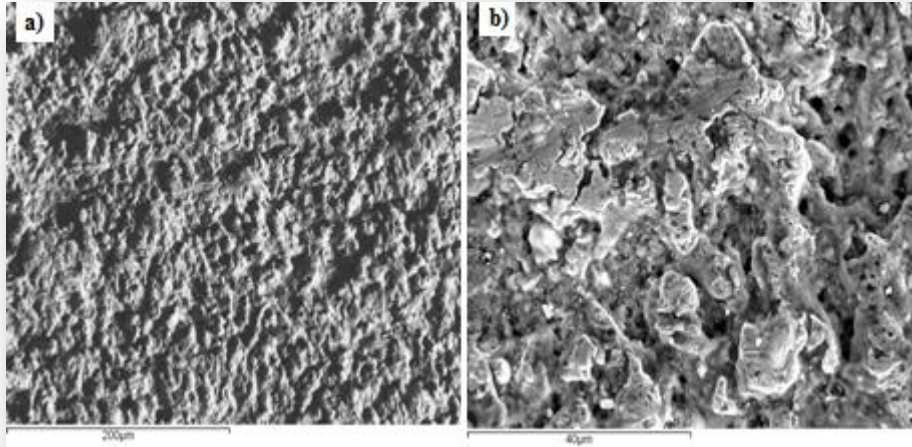


Figura 27: Superfície de corte efectuado com programa desbaste: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.

Esta análise topográfica permitiu confirmar a ocorrência de elevada rugosidade superficial. Na imagem para maiores ampliações (Figura 27.b)), constata-se a presença de algumas micro-cavidades superficiais resultantes da difusão de cobalto para a superfície.

A análise semi-quantitativa (ver Figura 28) dessa superfície permitiu detectar, para além do cobalto, tungsténio e carbono, uma elevada quantidade de cobre e algum zinco residual. Uma vez que o fio de corte usado na electroerosão é de uma liga Cu-Zn, a presença destes dois elementos demonstra que, durante o corte dos provetes, poderá ocorrer uma fusão parcial do fio. Este é outro factor que terá influência na rugosidade superficial.

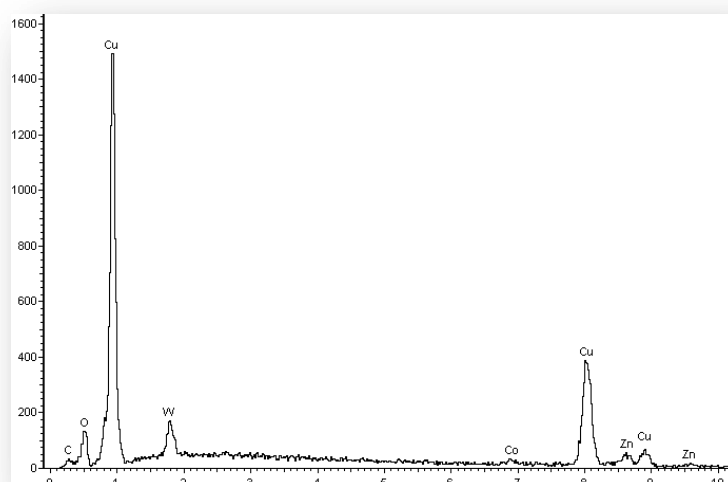


Figura 28: Difractograma relativo a uma zona de uma superfície de corte efectuado com programa de desbaste.

A Figura 29 apresenta, por sua vez, imagens da superfície de uma amostra maquinada com o programa de acabamento.

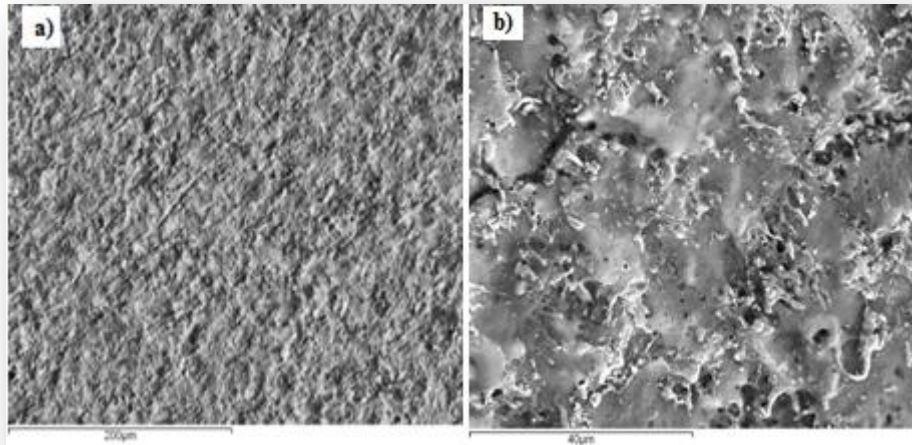


Figura 29: Superfície de corte efectuado com programa de acabamento: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.

Comparando as imagens das Figuras 27.a) e 29.a), é possível observar uma diferença significativa entre a rugosidade superficial das duas superfícies. O programa de acabamento, como os valores de rugosidade o comprovam (Tabela 18), conduz à obtenção de uma superfície mais suave, com menor rugosidade; uma análise dessa superfície (Figura 29.b) a ampliações mais elevadas permite observar um fácies do tipo de um produto que sofreu uma fusão parcial. Sendo este programa de corte mais rigoroso e preciso que o de desbaste, recorre a frequências de corte mais elevadas e velocidades de avanço mais lentas, atingindo-se assim temperaturas de corte bastante elevadas, daí resultando uma fusão parcial do cobalto e também do carboneto de tungsténio.

Uma análise mais cuidada dessa superfície de corte (Figuras 29.b e 30) permitiu detectar a presença de microfissuras características do corte por electroerosão por fio distribuídas por toda a superfície.

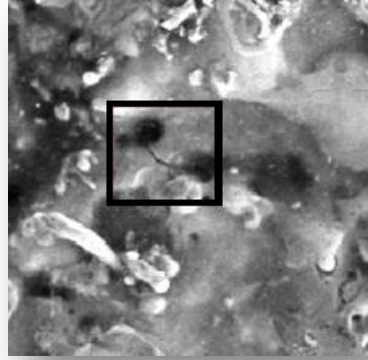


Figura 30: Microfissura presente na superfície de corte efectuado com programa de acabamento, ampliação da Figura 29.b).

A análise semi-quantitativa dessa superfície de corte revelou igualmente a presença de cobre e zinco resultantes da fusão do fio de corte.

Finalmente, a Figura 31 apresenta imagens da superfície dos provetes rectificadas e polidos.

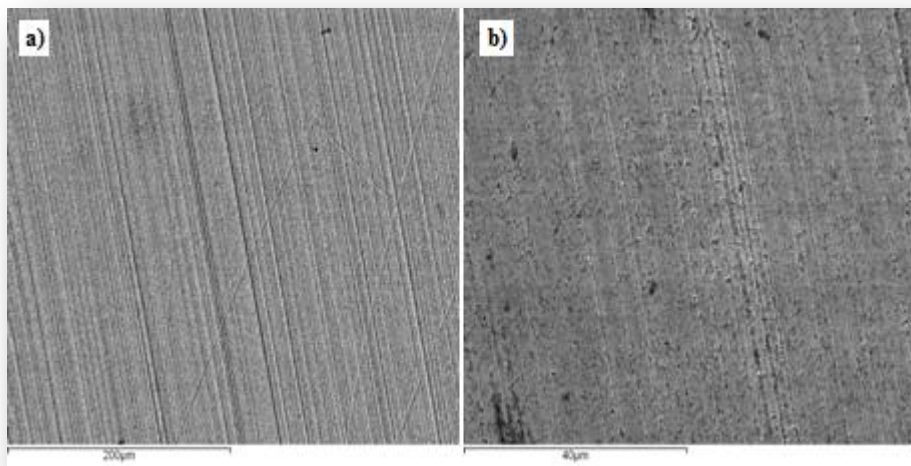


Figura 31: Superfície de corte dos provetes rectificadas e polidos: a) imagem de electrões retrodifundidos, ampliação x300; b) imagem de electrões secundários, ampliação x1500.

Observando a figura anterior é possível confirmar que a rugosidade superficial sofre uma redução muito significativa quando se efectua a rectificação e polimento da superfície dos provetes. Assim, por exemplo, na Figura 31.a), a única rugosidade que consegue ser identificada é relativa aos riscos, com orientação bem definida, introduzidos pela mó de polimento. Esta é uma superfície praticamente “limpa” comparando com as superfícies dos programas de desbaste e acabamento.

Nesta superfície não foram detectados quaisquer indícios de cobre ou zinco visto que a camada criada pelo corte de erosão é removida pela rectificação posterior.

III.2.2 - Fractografia

Tal como já mencionado, efectuou-se uma análise da superfície de fractura de todos os provetes ensaiados à flexão em três pontos.

Na Figura 32 são representadas esquematicamente as superfícies de fractura susceptíveis de serem observadas em metal duro: com defeito superficial (a), com defeito sub-superficial (b) e com defeito intrínseco (c). Nestas superfícies são identificáveis quatro zonas distintas: de origem de fractura (I), espelhada ou de fractura lenta (II), mista (III) e de propagação de fissura frágil (IV) [38].

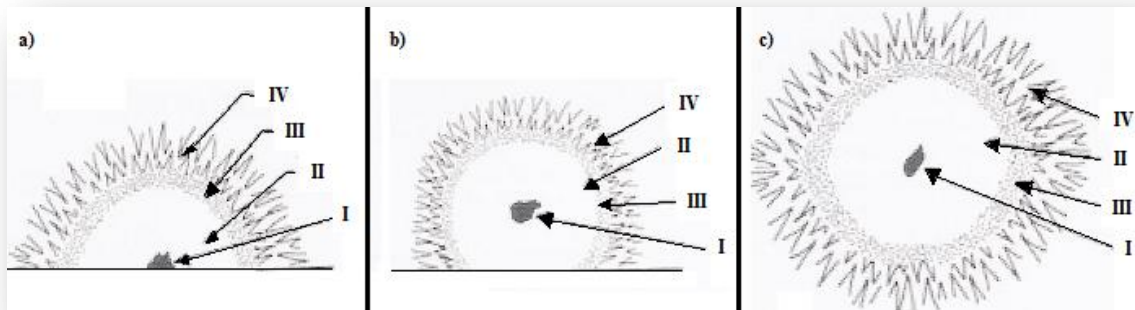


Figura 32: Representação esquemática de diferentes superfícies de fractura após ensaios de resistência à rotura transversa do metal duro: a) com defeito superficial; b) com defeito sub-superficial; c) com defeito intrínseco. Nessas superfícies são identificáveis quatro zonas: I - de origem da fractura; II - espelhada (zona de fractura lenta); III - mista; IV - de propagação de fissura frágil [38].

Nestas superfícies, a primeira diferença que salta à vista é a localização do defeito crítico ou da chamada “zona de origem da fractura”.

De referir que, no caso dos provetes rectificadas e polidos de WF40, durante a análise fractográfica não foi possível tirar qualquer conclusão quanto ao tipo de defeito crítico uma vez que, aquando dos ensaios, se partiram em vários fragmentos (Figura 33). Tal ocorreu porque, não havendo qualquer ponto de iniciação de fissura à superfície, a fractura do material terá sido originada por defeitos intrínsecos do material. Um outro aspecto importante a ter em consideração, e que será alvo de análise posterior, é o estado de tensões do material.



Figura 33: Fractura de um provete maquinado com programa de desbaste (à esquerda) e de rectificação e polimento (à direita).

Em relação aos provetes maquinados com os restantes programas de corte, a análise fractográfica revelou que o defeito crítico de cada um desses provetes era do tipo superficial.

Esta análise demonstra a importância do acabamento dado aos provetes. Para estes dois programas constatou-se que o acabamento que cada um proporciona não é suficiente para promover a eliminação de potenciais fissuras criadas pelo corte de electroerosão ou outras zonas preferenciais de iniciação de fissuras. Na Figura 34 são apresentados alguns exemplos de superfícies de fractura de provetes maquinados com programa de desbaste e de acabamento.

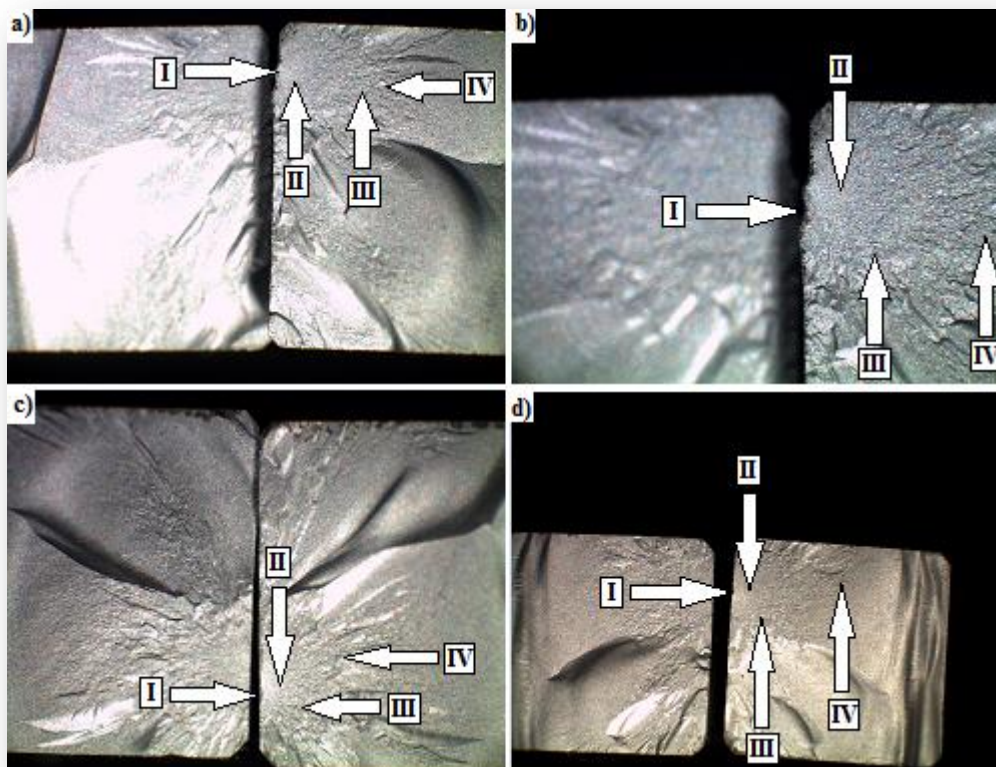


Figura 34: Superfícies de fractura dos provetes maquinados a partir do bloco WF40: a) e b) com programa de desbaste; c) e d) com programa de acabamento. São ainda mais ou menos identificáveis as seguintes zonas: I - de origem da fractura; II - espelhada (zona de fractura lenta); III - mista; IV - propagação de fissura frágil.

Nestas imagens poder-se-á identificar as regiões características deste tipo de fractura. A zona de iniciação da fractura (zona I) situa-se sempre à superfície dos provetes. São igualmente visíveis as zonas de propagação de fractura lenta (zona espelhada - II) e de propagação de fractura frágil (IV). Já a nível da zona mista (III), a sua detecção torna-se bem mais difícil; estará compreendida entre a zona espelhada e de fractura frágil, não tendo sido possível identificar os seus limites.

Em relação aos provetes maquinados a partir dos blocos dos graus da DURIT, os resultados da análise fractográfica são bastante idênticos aos anteriormente apresentados: nas superfícies de fractura dos provetes maquinados com programas de desbaste e acabamento, os defeitos críticos eram do tipo superficial (ver Figuras 35.a) e 35.b)). Já no caso dos provetes rectificadas e polidos, registou-se igualmente grande dificuldade em analisar as superfícies de fractura. Contudo, foram detectados defeitos críticos intrínsecos (ver Figura 36) e do tipo superficial. O facto de se ter conseguido detectar este tipo de defeitos leva-nos a admitir que o polimento mecânico final não terá sido suficiente para eliminar por completo todos os defeitos presentes à superfície dos provetes.

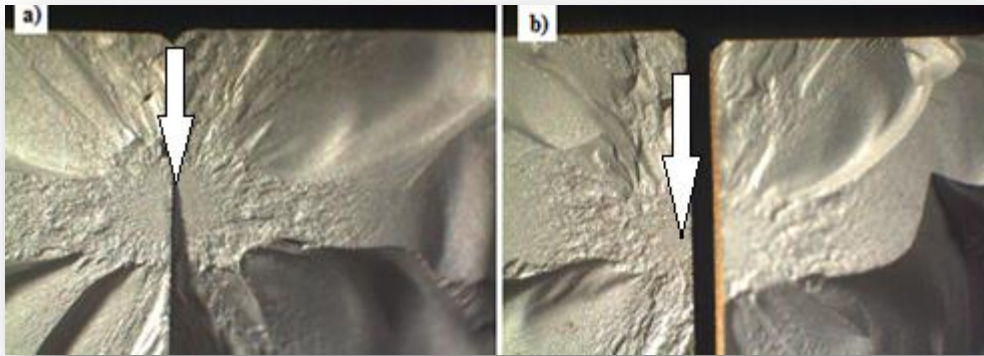


Figura 35: Superfície de fractura de provetes maquinados a partir de blocos dos graus da DURIT: a) defeito crítico superficial de um provete com programa de desbaste; b) defeito crítico superficial de um provete com programa de acabamento.



Figura 36: Defeito intrínseco observado na superfície de fractura de um provete rectificando e polido a partir de blocos dos graus da DURIT.

III.3 - Tenacidade à fractura

Para a determinação da tenacidade à fractura foi necessário começar por seleccionar o modelo de cálculo a adoptar: Fissuras Medianas ou de Palmqvist. Para tal, realizou-se um polimento das superfícies sobre as quais já tinham sido feitas algumas indentações para determinação da dureza.

Para os graus GD03, GD10, GD13 e GD20, concluiu-se que se deveria usar o modelo de Palmqvist uma vez que se verificou um afastamento de algumas das fissuras relativamente aos vértices da indentação ver (Figura 37). Já para os graus GD18 e GD30, não foi possível determinar qual dos métodos se deveria escolher por ausência de fissuras ou por apresentarem dimensões abaixo do valor mínimo estabelecido pela norma. Esta situação era de esperar tendo em conta que estes dois graus apresentam valores de dureza muito reduzidos comparativamente a todos os outros.

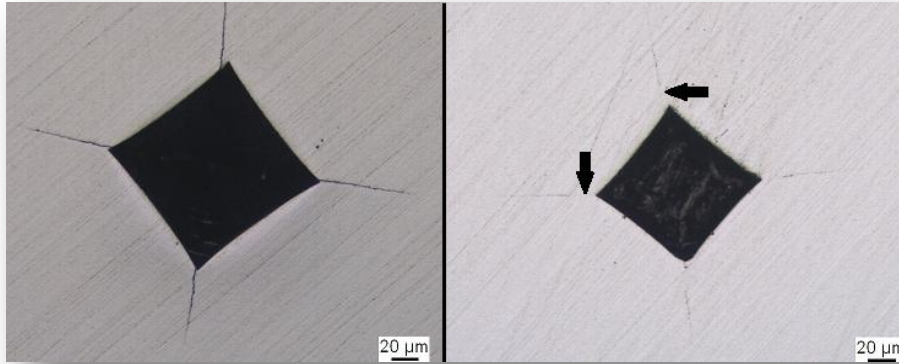


Figura 37: Exemplo das fissuras de uma indentação antes e depois de um ligeiro polimento da superfície.

Sendo a tenacidade à fractura a medida da resistência do material à propagação de fissuras será de esperar que cresça com o aumento do teor de cobalto e que, para um mesmo teor de cobalto, aumente para os graus com maior tamanho de grão. Na Tabela 21 são apresentados os valores da tenacidade à fractura, em função do teor de cobalto e dimensão das partículas de carboneto de tungsténio, dos graus da DURIT que permitem confirmar parcialmente tais correlações [18],[21].

Tabela 21: Tenacidade à fractura em função do teor de Co e tamanho de grão de WC.

Grau	%Co	F _{ss}	K _{IC} (MN.m ^{3/2})
GD30	15	2,5	*
GD18	15	0,8	*
GD20	10	2,5	12,1 ± 0,5
GD13	10	0,8	10,1 ± 0,1
GD10	6	2,5	9,9 ± 0,4
GD03	5,75	0,8	7,6 ± 0,1

* - impossível de determinar face à ductilidade do material.

Por outro lado, e tal como anteriormente abordado quanto menor for a dureza maior deverá ser a tenacidade à fractura; o gráfico da Figura 38 permite também confirmar essa afirmação para o caso dos graus da DURIT estudados.

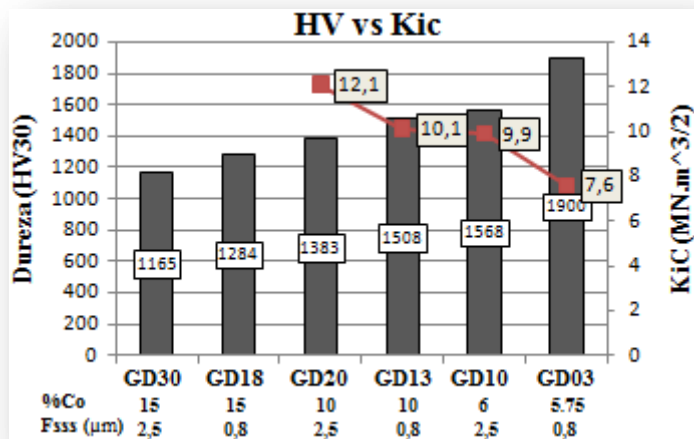


Figura 38: Relação entre a tenacidade à fractura e a dureza para os graus da DURIT estudados.

III.4 - Efeito do tratamento HIP pós-sinterização

A Tabela 22 apresenta os valores do peso específico, dureza e resistência à rotura transversa dos seis graus da DURIT antes e após aplicação de HIP pós-sinterização (ver fluxograma da Figura 20).

Tabela 22: Peso específico, dureza e resistência à rotura transversa dos graus da DURIT antes e após aplicação de HIP pós-sinterização.

	Peso específico (g/cm ³)		Dureza Vickers (HV30)		Resistência à rotura transversa (MPa)	
	Sinter-HIP	Sinter-HIP+HIP	Sinter-HIP	Sinter-HIP+HIP	Sinter-HIP	Sinter-HIP+HIP
GD03	14,9	15,0	1906 ± 3,8	1920 ± 7,8	1860 ± 371	2873 ± 275
GD10	14,8	14,9	1576 ± 10,5	1579 ± 11,0	2747 ± 160	2844 ± 117
GD13	14,5	14,6	1508 ± 4,4	1484 ± 10,1	2924 ± 253	2848 ± 84
GD18	14,0	14,1	1284 ± 2,3	1269 ± 5,0	2671 ± 95	2731 ± 140
GD20	14,5	14,5	1383 ± 3,6	1386 ± 3,8	2895 ± 196	2733 ± 99
GD30	13,9	14,1	1157 ± 6,4	1193 ± 3,0	2976 ± 516	2762 ± 85

Tabela 23 - Densificação dos diversos graus da DURIT após aplicação de HIP pós-sinterização.

Grau	% Densificação após HIP
GD03	100
GD10	99,3
GD13	100
GD18	100
GD20	99,3
GD30	100

Uma análise dos valores relativos ao peso específico permite confirmar que a aplicação de um ciclo HIP pós-sinterização promove uma diminuição de alguma da porosidade residual desses materiais uma vez que, após aplicação do HIP, se registou uma

subida dos valores (à excepção do GD20) para níveis muito próximos do peso específico real de cada um desses graus - ver Tabela 23.

Visando o ciclo HIP um aumento da resistência mecânica do material, procedeu-se à determinação das durezas dos diferentes graus. Era esperado um aumento de dureza após a aplicação do HIP. Contudo, esse aumento não foi registado para os graus GD13 e GD18 muito provavelmente devido a um crescimento de grão.

Por vezes pode verificar-se esse aumento do tamanho dos grãos de WC, sendo mais frequente para os graus com microgrão. Isto ocorre pelo facto dos graus serem sujeitos a temperaturas elevadas e suficientes para promover o crescimento de grão. Na Figura 39 são apresentadas duas microestruturas do grau GD18 onde é possível visualizar, embora com alguma dificuldade, um ligeiro crescimento dos grãos de WC.

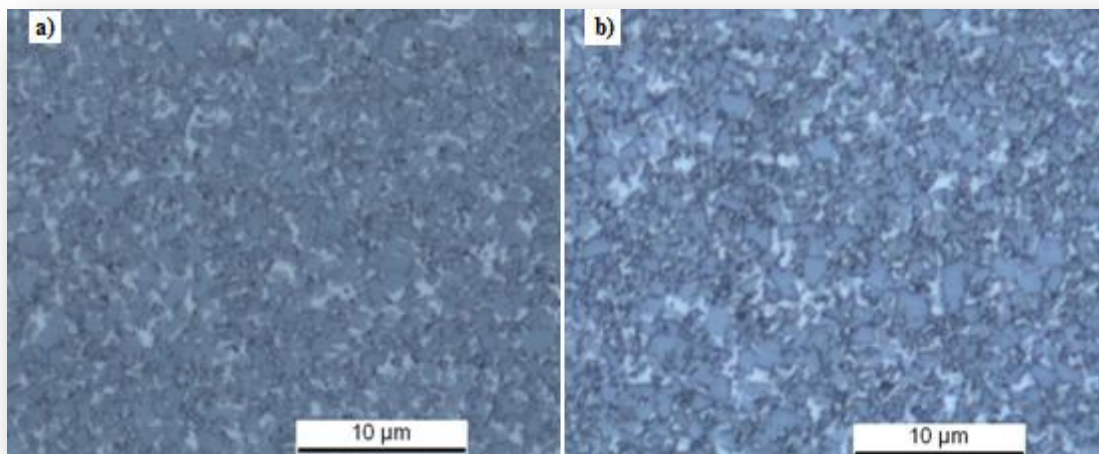


Figura 39: Microestrutura do GD18: a) antes de ser sujeito ao ciclo HIP; b) após ser sujeito ao ciclo HIP.

Em relação à resistência à rotura transversa, esperava-se um aumento do seu valor para todos os graus após a aplicação do HIP. Contudo, tendo em atenção os valores do desvio padrão, só se poderá afirmar que esse aumento tenha ocorrido para o grau GD03. Por outro lado, todos os valores de TRS, à excepção do relativo ao GD03, ficaram aquém do expectável face aos resultados já atingidos com esses mesmos graus da DURIT (ver Tabela 24).

Tabela 24: Valores expectáveis para a resistência à rotura transversa dos graus da DURIT após HIP.

Grau	Resistência à rotura transversa (MPa)
GD03	2700 ± 150
GD10	3100 ± 150
GD13	3574 ± 150
GD18	3650 ± 150
GD20	3000 ± 150
GD30	3150 ± 150

A explicação para esta discrepância poderá prender-se com a ocorrência de defeitos superficiais que permaneceram na superfície dos provetes mesmo após rectificação e polimento. Efectivamente, o polimento mecânico aplicado não será tão eficaz comparativamente ao polimento manual. O primeiro alcançou, como foi referido, rugosidades na ordem dos 0,09 µm, enquanto com o polimento manual, poder-se-á atingir os 0,01 - 0,02 µm. Para além disso, não poderá ser descartada a influência de potenciais defeitos nas superfícies dos chanfros.

De qualquer modo, de relevar uma menor dispersão dos resultados dos ensaios após HIP, o que aponta para uma diminuição de defeitos intrínsecos ao material.

Para além disso, regista-se uma tendência para um aumento da resistência mecânica dos materiais após aplicação do ciclo HIP; efectivamente, observa-se uma subida da tenacidade à fractura (ver Tabela 25) após aplicação desse ciclo.

Tabela 25: Valores de tenacidade à fractura dos diversos graus antes e após aplicação de HIP pós-sinterização.

	K_{Ic} (MN.m ^{3/2})	
	Sinter-HIP	Sinter-HIP+HIP
GD03	7,6 ± 0,1	8,4 ± 0,3
GD10	9,9 ± 0,4	10,3 ± 0,4
GD13	10,1 ± 0,1	11,9 ± 0,3
GD18	*	*
GD20	12,1 ± 0,5	12,7 ± 0,7
GD30	*	*

* - impossível determinar face à ductilidade do material.

III.5 - Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre as propriedades mecânicas dos materiais

A fim de não estender excessivamente o desenvolvimento do trabalho, a análise do efeito destes tratamentos recaiu única e simplesmente sobre amostras dos graus GD13 e GD18 da DURIT pois são os que mais se assemelham ao material WF40 da CB Carbide.

Uma análise dos resultados patentes nas Tabelas 26 e 27 permite verificar que apenas o tratamento de alívio de tensões a 1000°C proporcionou um aumento, embora muito ligeiro, da dureza e da resistência à rotura transversa do GD18 sobre o qual já tinha

vido aplicado um tratamento HIP pós-sinterização. No geral, observa-se uma redução da dureza e da resistência à rotura transversa à medida que se aumenta a temperatura e a duração do tratamento térmico de alívio de tensões.

Tabela 26: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre a dureza dos graus GD13 e GD18.

	Dureza Vickers (HV30)	
	GD13	GD18
Sinter-HIP	1508 ± 4,4	1284 ± 2,3
Sinter-HIP + G60	1458 ± 4,4	1242 ± 3,8
Sinter-HIP + HIP	1484 ± 10,1	1269 ± 5,0
Sinter-HIP + HIP + 800	1455 ± 6,8	1225 ± 1,4
Sinter-HIP + HIP + 1000	1447 ± 6,1	1272 ± 1,4
Sinter-HIP + HIP + G60	1435 ± 8,0	1209 ± 7,1

Tabela 27: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões na resistência à rotura transversa dos graus GD13 e GD18.

Ciclo	Resistência à rotura transversa (MPa)	
	GD13	GD18
Sinter-HIP	2924 ± 253	2671 ± 95
Sinter-HIP + G60	2748 ± 82	2651 ± 105
Sinter-HIP + HIP	2848 ± 84	2731 ± 140
Sinter-HIP + HIP + 800	2823 ± 85	2723 ± 193
Sinter-HIP + HIP + 1000	2741 ± 91	3077 ± 127
Sinter-HIP + HIP + G60	2573 ± 62	2282 ± 212

Apesar de ocorrer uma perda aparente de resistência mecânica do grau GD13 após aplicação dos diversos tratamentos térmicos de alívio de tensões, verifica-se a subida da sua tenacidade à fractura (ver Tabela 28) à medida que aumenta a temperatura e a duração desses tratamentos.

Tabela 28: Efeito dos tratamentos térmicos de alívio de tensões sobre a tenacidade à fractura do grau GD13.

Ciclo	K_{IC} (MN.m ^{3/2})	
	GD13	GD18
Sinter-HIP	10,1 ± 0,1	*
Sinter-HIP + G60	12,3 ± 0,2	*
Sinter-HIP + HIP	11,9 ± 0,3	*
Sinter-HIP + HIP + 800	12,5 ± 1,0	*
Sinter-HIP + HIP + 1000	13 ± 0,2	*
Sinter-HIP + HIP + G60	13,8 ± 0,1	*

* - impossível determinar face à ductilidade do material.

O facto de os materiais estarem sujeitos a temperaturas elevadas (800, 1000 e 1355°C) por períodos de tempo mais ou menos extensos (60 e 90 minutos) durante os tratamentos de alívio de tensões, potencia a ocorrência de um aumento do tamanho de

grão de WC. Como se sabe, para um dado teor de cobalto, a dureza diminui com o aumento do tamanho de grão e daí um aumento da tenacidade à fractura do material (ver Figura 40).

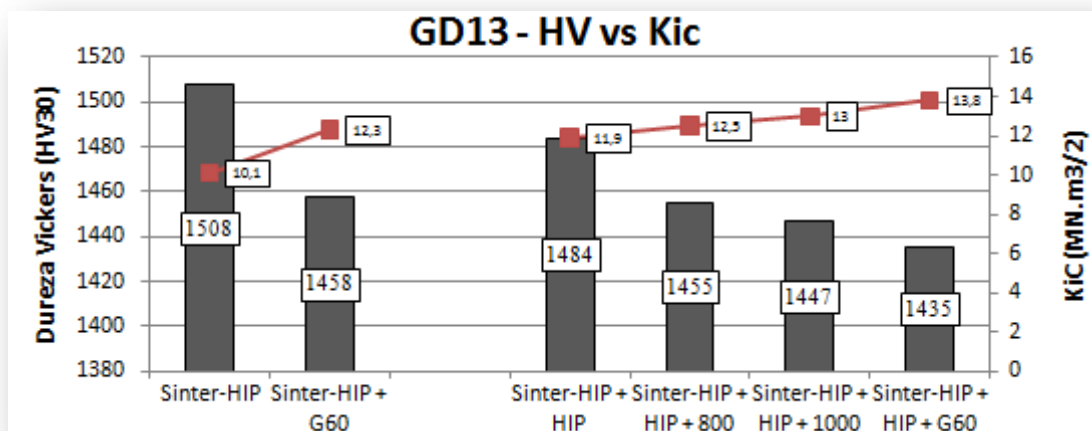


Figura 40: Variação da tenacidade à fractura e da dureza do grau GD13 em função dos tratamentos térmicos de alívio de tensões.

III.6 - Medição das tensões residuais

Em relação às tensões residuais, foram realizadas análises sobre as superfícies resultantes dos três programas de corte por electroerosão por fio assim como sobre as superfícies em bruto de provetes após os diferentes tratamentos térmicos de alívio de tensões.

A Tabela 29 apresenta, a título exemplificativo, os resultados relativos à deslocação sofrida pelo feixe de difracção calculados, a partir da Equação 10, pelo software associado ao equipamento de raios-X utilizado.

Tabela 29: Valores obtidos na análise por raios-X para a amostra do grau GD18 logo após o ciclo de sinterização Sinter-HIP.

GD18 Sinter-HIP (SH)	
$\text{sen}^2\psi$	Deslocação média $d(\phi\psi)$
0,883	1,14476
0,773	1,146145
0,662	1,14761
0,552	1,148415
0,441	1,14902
0,331	1,149455
0,221	1,149795
0,11	1,14995

De seguida, procedeu-se à determinação do declive das diferentes rectas representativas da variação de $d(\Phi\psi)$ vs. $\text{sen}^2\psi$ (ver Figura 41) e, finalmente, à estimativa, com base na equação 12, da magnitude das tensões residuais. No Anexo 1 são apresentados os valores respeitantes ao Módulo de Young e do Coeficiente de Poisson para cada um dos graus estudados.

A Figura 41 apresenta as curvas relativas à variação de $d(\Phi\psi)$ vs. $\text{sen}^2\psi$ para cada um dos ciclos térmicos a que o grau GD18 foi sujeito ao longo deste trabalho.

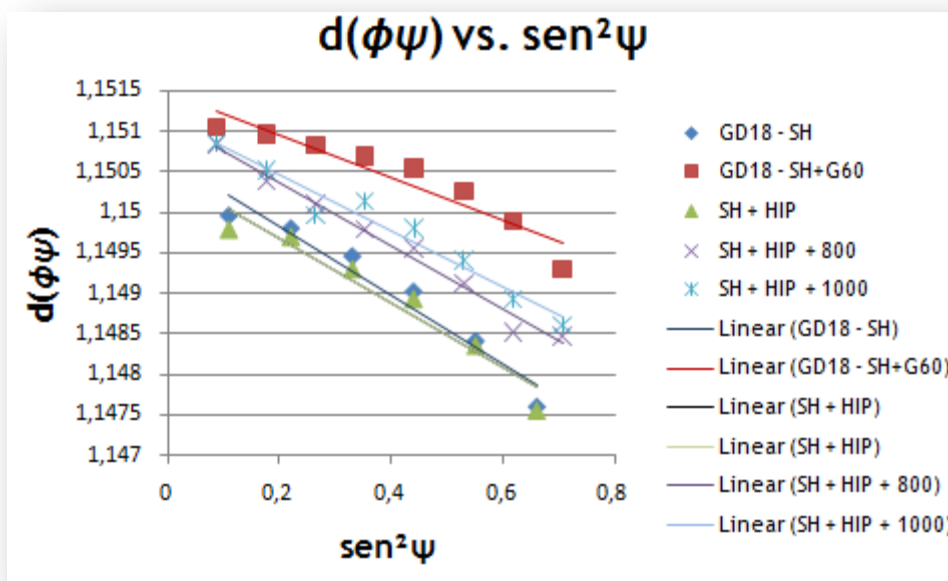


Figura 41: Curvas relativas à variação de $d(\Phi\psi)$ vs. $\text{sen}^2\psi$ para cada um dos ciclos térmicos a que o grau GD18 foi sujeito.

Na Tabela 30 são apresentados os valores das tensões residuais medidas nas superfícies dos provetes que foram maquinados, recorrendo aos três programas de corte EDM, a partir dos blocos dos graus GD13 e GD18.

Tabela 30: Variação das tensões residuais nos provetes dos graus GD13 e GD18 em função do programa de corte por EDM.

Grau	Tensões residuais (GPa)		
	Desbaste	Acabamento	Rectificação e polimento
GD13	$-1,8 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,2$
GD18	---	$-1,3 \pm 0,3$	$-1,2 \pm 0,1$

Ao longo da medição das tensões residuais das superfícies de corte subsistiu a dúvida se os valores obtidos corresponderiam ao verdadeiro estado superficial do material uma vez que no, programa de desbaste, as superfícies resultantes apresentam uma elevada

rugosidade e uma grande quantidade de cobre (resultante da fusão do fio de corte). Nestas condições criam-se grandes obstáculos à penetração do feixe de electrões usado no ensaio que, como se sabe, só alcança profundidades na casa de alguns micrómetros.

Contudo, da análise dos valores apresentados na Tabela 30, constata-se que, para o grau GD13, a superfície de desbaste apresenta um nível de tensões mais elevado (-1,8 GPa) que o das superfícies de acabamento e de rectificação e polimento que, por seu turno, apresentam um mesmo valor (-0,7 GPa), o que está em consonância com o que seria de esperar.

Assim, fica comprovado o benefício resultante da utilização do programa de acabamento no que toca à redução das tensões residuais na superfície de corte dos materiais. Por outro lado, no caso das superfícies rectificadas e polidas, as tensões residuais medidas não têm origem no corte por erosão mas sim na própria operação de rectificação e polimento.

Para o grau GD18, não foi possível determinar o valor das tensões residuais das superfícies obtidas com o programa de desbaste; porém constata-se que, para as superfícies de acabamento e rectificadas, o nível das tensões residuais é muito semelhante (respectivamente -1,3 e -1,2 GPa; ver Tabela 30).

Foi ainda desenvolvido um estudo visando:

- a) a análise do impacto dos diferentes tratamentos térmicos sobre as tensões residuais de superfícies em bruto de diversos blocos;
- b) estabelecer, para um mesmo tamanho de grão de WC, a relação entre as tensões residuais e o teor de cobalto.

Esse estudo incidiu sobre os graus GD03, GD13 e GD18. No caso do grau GD03, analisou-se única e simplesmente a influência da sinterização (Sinter-HIP) e do ciclo HIP posterior. No caso dos dois graus restantes, o estudo já abrangeu todos os tratamentos térmicos a que foram submetidos todos os graus da DURIT.

A Tabela 31 apresenta os valores das tensões residuais medidas nas superfícies em bruto dos provetes dos blocos produzidos a partir dos graus GD03, GD13 e GD18 em função dos diferentes tratamentos.

Tabela 31:Variação das tensões residuais na superfície em bruto dos provetes dos blocos produzidos a partir dos graus GD03, GD13 e GD18 em função dos diferentes tratamentos pós-sinterização.

	Tensões Residuais (GPa)		
	GD03	GD13	GD18
Sinter-HIP	-1,1 ± 0,2	-1,0 ± 0,2	-1,9 ± 0,3
Sinter-HIP + G60	---	-0,7 ± 0,1	-0,7 ± 0,1
Sinter-HIP + HIP	-1,0 ± 0,1	-1,1 ± 0,2	-1,6 ± 0,1
Sinter-HIP + HIP + 800	---	-0,9 ± 0,1	-1,5 ± 0,1
Sinter-HIP + HIP + 1000	---	-0,8 ± 0,1	-1,2 ± 0,1
Sinter-HIP + HIP + G60	---	-0,4 ± 0,1	Sinal muito ténue

Tal como já anteriormente constatado (ver Tabelas 30 e 31), continua a verificar-se que as tensões são do tipo compressivo sobre as partículas de carboneto de tungsténio. Tal facto resulta da diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes das misturas ($W = 5 \times 10^{-6} (1/^\circ C)$, $C = 3 \times 10^{-6} (1/^\circ C)$) e $Co (12 \times 10^{-6} (1/^\circ C))$. Efectivamente, sendo o coeficiente de expansão térmica do cobalto superior à dos outros elementos, assistir-se-á, durante a solidificação da mistura, ao desenvolvimento de tensões compressivas sobre as partículas de carboneto de tungsténio.

Assim, para um mesmo tamanho de grão, dever-se-á obter valores de tensão mais elevados com o aumento do teor de cobalto das amostras. Ora, essa correlação pôde ser perfeitamente comprovada com os resultados obtidos (ver Tabela 31 e Figuras 42 e 43) com os tratamentos térmicos de alívio de tensões efectuados sobre os blocos de GD13 e GD18.

Tal como já mencionado, o tratamento HIP pós-sinterização, para além de permitir recuperações a nível microestrutural, pode igualmente proporcionar melhorias ao nível das tensões residuais [16]. Os resultados obtidos (ver Tabela 31) parecem apontar para uma ligeira diminuição das tensões residuais após a aplicação do HIP pós sinterização. No entanto, haveria que ter desenvolvido um maior número de ensaios que permitisse confirmar essa tendência.

No que diz respeito à influência dos outros tratamentos térmicos de alívio de tensões ensaiados, regista-se, tal como esperado, uma tendência para a sua diminuição das tensões residuais à medida que aumenta a temperatura e tempo de tratamento (ver Tabela 31 e Figuras 42 e 43).

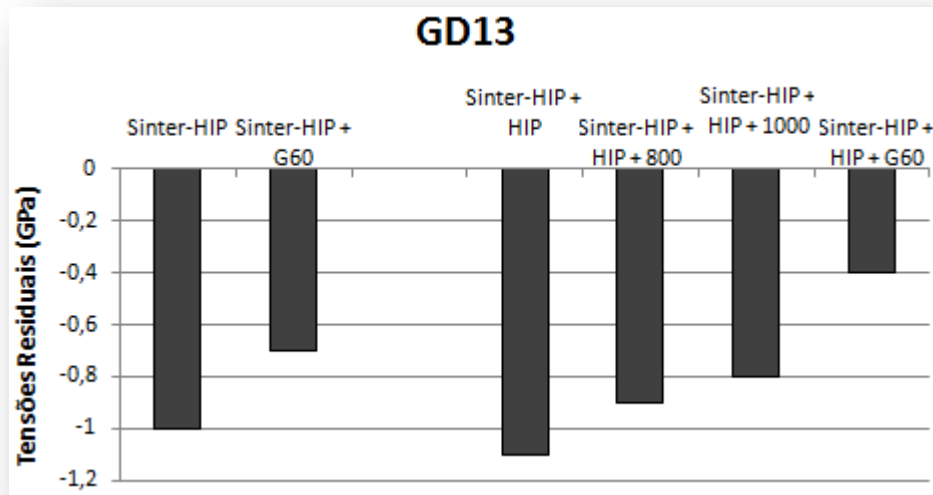


Figura 42: Evolução da magnitude das tensões residuais, à superfície dos blocos produzidos com o grau GD13, em função dos diversos tratamentos pós-sinterização ensaiados.

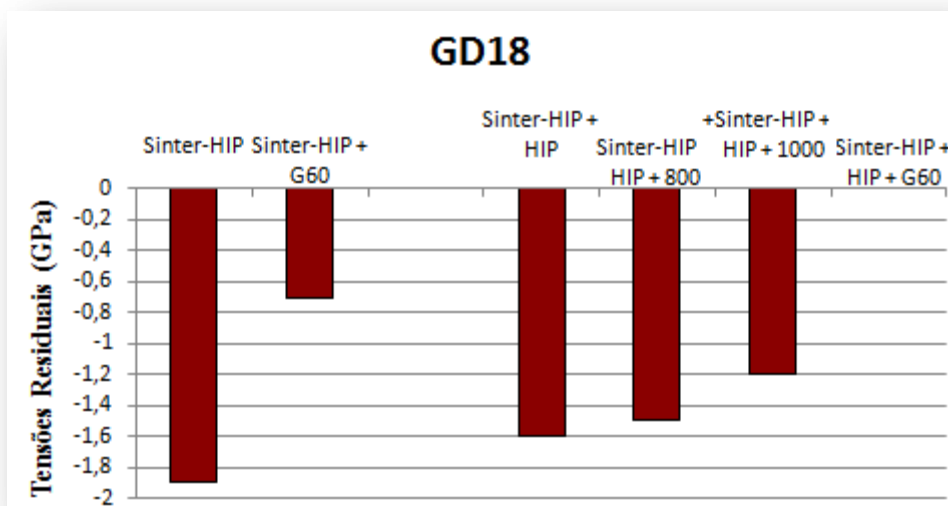


Figura 43: Evolução da magnitude das tensões residuais, à superfície dos blocos produzidos com o grau GD18, em função dos diversos tratamentos pós-sinterização ensaiados.

São dignos de particular relevo os bons resultados alcançados com o tratamento a 1355°C (G60), confirmando-se assim como sendo o mais eficaz para a atenuação/eliminação de tensões residuais, pelo menos na série de tratamentos analisados.

Esta análise permitiu ainda confirmar que o aumento da resistência do material à propagação de fissuras (K_{IC} ; ver Figura 40) poderá estar relacionado com a diminuição das tensões residuais dos produtos.

Verificou-se ainda que, para o grau GD18, ao longo dos tratamentos de alívio de tensões os valores das tensões residuais são sempre superiores comparativamente ao grau GD13. Isto acontece porque para um dado tamanho de grão (0,8 µm para estes graus), as tensões compressivas sobre as partículas de carboneto de tungsténio aumentam com o aumento do teor de cobalto [35].

Por último, procedeu-se à medição das tensões residuais (ver Tabela 32) presentes à superfície do bloco de WF40 fornecido pela CB Carbide.

Tabela 32: Tensões residuais medidas à superfície do bloco de WF40.

Tensões Residuais (GPa)	
WF40	-2,6 ± 0,6

Se admitirmos que este material não sofreu qualquer tipo de tratamento térmico pós sinterização, podemos afirmar que existe uma certa similitude entre os valores das tensões residuais deste produto e as determinadas para o GD18 (ver Tabela 31). Contudo, tendo em atenção os valores relativos à resistência à rotura transversa do produto comercial (ver Tabela 18), somos levados a admitir que este alvo de um ciclo HIP pós-sinterização.

No entanto, regista-se que o valor das tensões residuais no GD18, após ciclo HIP, é inferior (ver Tabela 31) ao do WF40. Uma possível justificação para esta diferença passa pelo já referido crescimento de grão que terá ocorrido no GD18 durante a aplicação do HIP pois, como já é bem conhecido, as tensões compressivas sobre as partículas de WC diminuem com o aumento das suas dimensões [34].

IV - Conclusões

Este estudo, tendo conduzido à caracterização de vários graus de metal duro, tanto da produção da DURIT como da CB Carbide, permitiu ainda apurar a influência do corte por electroerosão por fio bem como dos diversos tratamentos pós-sinterização nas propriedades e tensões residuais desses produtos.

A aplicação de diferentes programas de corte por electroerosão por fio na maquinação dos provetes ensaiados permitiu confirmar que, à medida que se melhora o seu grau de acabamento superficial, promove-se um aumento da resistência à rotura transversa dos produtos em consequência da eliminação de zonas susceptíveis à iniciação de fissuras.

A análise fractográfica das superfícies de fractura possibilitou constatar que, tanto para o WF40 como os graus da DURIT, para os programas de desbaste e de acabamento, o defeito crítico era sempre do tipo superficial, comprovando-se assim a deficiente

qualidade do acabamento alcançado. Já para o programa de rectificação e polimento, para o WF40 não foi possível determinar o tipo de defeito crítico uma vez que os provetes se partiram em vários fragmentos. Para os graus da DURIT foram detectados defeitos críticos intrínsecos e do tipo superficial; estes últimos podem ser resultando do facto do polimento mecânico efectuado não ter sido suficiente para eliminar por completo os defeitos à superfície dos provetes.

A medição da rugosidade das diferentes superfícies de corte permitiu verificar que esta é superior nos provetes maquinados com programa de desbaste e inferior para os provetes rectificadas e polidos, sendo igualmente muito influenciada pela quantidade de cobre à superfície resultante da fusão parcial do fio de corte. A medição da rugosidade permitiu igualmente verificar que esta sofre alterações consoante o grau de metal duro, aumentando com o teor de cobalto.

Em relação a outras propriedades do metal duro, foi possível comprovar o aumento da dureza com o abaixamento do teor de cobalto e/ou a diminuição do tamanho dos grãos de carboneto de tungsténio. Por sua vez, o peso específico é tanto menor quanto maior é a quantidade de cobalto, sendo a densidade real sempre inferior à teórica devido à presença de porosidade residual. Verificou-se ainda que a tenacidade à fractura aumenta com a diminuição da dureza, o aumento do teor de cobalto e que, para um mesmo teor de cobalto, com o aumento do tamanho de grão.

A aplicação de um HIP pós-sinterização mostrou-se eficaz não só em termos da melhoria da densificação dos materiais (redução de porosidade residual) como também do aumento da sua resistência mecânica. Este tratamento tem o inconveniente de proporcionar, em determinadas condições, um crescimento de grão do carboneto de tungsténio. Após aplicação deste ciclo, constata-se uma tendência para o aumento da resistência mecânica dos materiais. A comprovar este facto estão os valores da tenacidade à fractura obtidos que apontam para uma melhoria significativa da resistência mecânica de todos os graus.

Relativamente aos tratamentos para alívio de tensões, apesar de se ter registado uma aparente perda de resistência à rotura transversa após esses tratamentos, assistiu-se a um aumento da tenacidade à fractura dos materiais à medida que foi sendo aumentada a temperatura e a duração desses tratamentos térmicos.

Em relação às tensões residuais, apurou-se que são todas do tipo compressivo sobre as partículas de carboneto de tungsténio, sendo o seu valor máximo para o programa de desbaste. Foi ainda possível observar que, ao longo de todos os tratamentos de alívio de tensões, o grau GD18 apresenta sempre valores de tensões residuais superiores ao GD13.

Isto acontece porque, para um dado tamanho de grão, as tensões compressivas sobre as partículas de carboneto de tungstênio aumentam com o aumento do teor de cobalto.

Analisada a influência dos diversos tratamentos pós-sinterização na evolução das tensões residuais, constata-se, tal seria de esperar, que o ciclo HIP, para além de possibilitar recuperações a nível microestrutural, pode também proporcionar melhorias ao nível das tensões residuais. Foi ainda possível observar uma tendência para a diminuição das tensões residuais à medida que aumenta a temperatura e a duração do tratamento de alívio de tensões.

Por último, foi possível chegar à conclusão de que o tratamento de alívio de tensões já implementado na DURIT ($T=1355^{\circ}\text{C}$) é o mais eficaz, pelo menos de entre os tratamentos que foram estudados.

V - Trabalhos futuros

Neste ponto são apresentadas algumas sugestões de trabalhos a desenvolver no futuro que permitiam complementar o estudo desenvolvido.

Seria interessante estender os mesmos tratamentos térmicos agora ensaiados para o alívio de tensões aos restantes graus da DURIT (GD03, GD10, GD20 e GD30) o que permitiria ter uma maior percepção do efeito da dimensão das partículas de WC e/ou do teor de cobalto nas suas propriedades.

Entretanto, tendo em atenção que os valores da resistência à rotura transversa agora determinados são inferiores aos expectáveis, somos de opinião que deveriam ser repetidos os ensaios após polimento mais profundo dos chanfros e superfícies dos provetes a ensaiar. Para além disso, não seria de descartar a hipótese de vir a ensaiar novos tratamentos HIP pós-sinterização, aplicando pressões de compactação mais elevadas.

De modo a completar a caracterização dos diversos graus ensaiados, seria igualmente interessante proceder à determinação de outras propriedades do metal duro tais como a resistência à compressão, módulo de Young, entre outras.

Finalmente, seria interessante testar novos ciclos de tratamento de alívio de tensões, com temperaturas e durações de ciclo diferentes das agora ensaiadas. Esse estudo deveria ser complementado com a realização de tratamentos no sistema de alívio de tensões por vibração recentemente adquirido pela DURIT.

Bibliografia

- [1] Callister Jr., W. D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5ª edição, págs. S-6 a S-10 e S-119 a S-123.
- [2] Carvalho Ferreira, J. M. G. de, “Tecnologia da Pulverometalurgia”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 2002, págs. 19 - 35, 255 - 257.
- [3] Metals Handbook, ASM, *Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications*, págs. 435 - 455, 1141 - 1143.
- [4] Sandvik, Cemented Carbide, *Sandvik new developments and applications*, págs. 2 - 10.
- [5] Frayman, Dr. L.I., *Advancements in Cemented Carbide Products & Processing*, presented at APMI Monthly Technical, General Carbide, Janeiro de 2009.
- [6] Soares, E., “Produção de Ferramentas em Metal Duro”, Palestra no âmbito da disciplina Materiais Avançados do Curso Mestrado Integrado Engenharia de Metalúrgica e Materiais, ano curricular 2009/2010.
- [7] General Carbide, *The Designer’s Guide to Tungsten Carbide*, Julho de 2008, págs. 1-1 até 2-8.
- [8] Lassner, Erik; Schubert, Wolf-Dieter, *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* - Vienna University of Technology, Vienna, Austria - págs. 321 - 362.
- [9] “DURIT - Metal duro”, disponível em: www.durit.com (acedido a 5/01/2011).
- [10] “Metal duro por especialistas”, págs. 4 e 5, disponível em: http://www.hartmetall.de/PDF_GB/RZ_Image_P.pdf (acedido a 5/01/1011).
- [11] *Atomization drying process*, disponível em: <http://www.sprayprocess.com> (acedido a 10/12/2010).
- [12] Health and Human Services, U.S. Department of, *Cobalt - Tungsten Carbide: Powders and Hard Metals*, 16 de Março de 2009, págs 1 - 11.
- [13] *Powder Metallurgy - Component Manufacture by Uniaxial Pressing*, disponível em: www.azom.com/Details.asp?ArticleID=155 (acedido a 5/01/2011).
- [14] *Methods of shape forming ceramic powders - Isostatic Pressing*, disponível em: www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders (acedido a 5/01/2011).
- [15] Lee, W.E., Rainforth, W.M., *Ceramic microstructures: property control by processing*; 1ª edição, Londres 1994.
- [16] Upadhyaya, G., S., *Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties and Testing, Chapter 6 - Sintering of WC-Co hardmetals*, págs 111 - 131, 1998.
- [17] Torres, C.S., Schaeffer, L., “Sinterização do compósito metal duro WC-Co”, *Revista Electrónica de Materiais e Processos*, v 4.3 (2009) 58-63.

- [18] Lopes, A. C., “Sinterização de um Grau de metal duro submicrométrico com 3,5% de cobalto usando pressões variáveis de argon e sua caracterização física, metalúrgica e mecânica”; Dissertação para obtenção do grau de mestre, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa; Setembro de 2007, págs. 24-29, 33-43.
- [19] Wang, X., Fang, Z. Z., Sohn, H. Y., *Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 25 de Abril de 2007.
- [20] Cavanaugh, J., *Cemented Carbides with Enhanced Functional Properties for Tooling used in Stamping Applications*, General Carbide Corporation, disponível em: <http://www.generalcarbide.com/PDF/FabTech-11-3-2010.pdf> (acedido a 6/01/2011).
- [21] Sánchez, J.M., Ordóñez, A., González, R., *HIP after sintering of ultrafine WC-Co hardmetals*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 23 (2005) 193-198.
- [22] S., Júlio Navarra, K., Aloísio Nelmo, C., Edmilson Otoni, “Desenvolvimento de metais duros WC-Ni-Si para aplicações de engenharia”, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v.6, n. 3, págs. 162 - 166, Jan, - Mar. 2010.
- [23] Fang, Z. Z., *Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 23 (2005) 119-127.
- [24] ISO 3327:2009 - *Hardmetals - Determination of transverse rupture strength*.
- [25] ISO 28079:2009 - *Hardmetals - Palmqvist toughness test*.
- [26] Smith, William F.; “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, Capítulo 10 - Materiais Cerâmicos, 3ª Edição McGraw-Hill, 1998, pág. 581 - 639.
- [27] ISO 28079:2009 - *Hardmetals - Palmqvist toughness test*.
- [28] Rocha, J.; “Caracterização das propriedades físicas, mecânicas e magnéticas do metal duro” - Relatório de Seminário, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; Porto, Fevereiro de 1999.
- [29] ISO 3878:1983 - *Vickers hardness test*.
- [30] ISO 3369:2006 - *Impermeable sintered metal materials hardmetals - Determination of density*.
- [31] Kolaska, H., Grewe, H., *Powder Metallurgy of Hardmetals - Testing of Hardmetals: Part 2 - Physical and Mechanical - Technological Properties*, 1995.
- [32] “Magnetismo de materiais”, disponível em: <http://www.mspc.eng.br/elemag/eletrm0260.shtml> (acedido a 10/05/2011).
- [33] *Hard Metal Characterization*, 1997, Relatório Interno efectuado na DURIT - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio Lda.

- [34] W., Wahyu, *Internship program in Durit company*, 2008/2009, Estudo efectuado na DURIT - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio Lda.
- [35] D.L Coats, A.D. Krawitz, *Effect of particle size on thermal residual stress in WC-Co composites*, *Materials and Engineering* A359, 28 Abril de 2003, págs. 338 - 342.
- [36] *Analysis of residual stresses*, H&M - Analytical Services, disponível em: http://www.h-and-m-analytical.com/pdfs/residual_stress.pdf (acedido a 19/04/2011).
- [37] Hornsey, J., S., *Residual Stresses: Their Causes, and the Effective Means of Treatment to Reduce the Residual Stresses and to Improve the Fatigue Life in Engineering Components*, por Vibratory Stress Relieving (Africa) cc, Janeiro de 2006, disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/14427990/Reduction-of-Residual-Stress->.
- [38] ASTM C1322 - 05b(2010) *Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics*.
- [39] Brookes, K. J. A., *World Directory and Handbook of Hardmetals*, por Metal Powder Industries Federation, 6^a edition, 1997

Anexo 1

1.1 - Equipamentos utilizados

Força coerciva: Coercímetro Koerzimat CS 1.096

Teor de ferrite: Ferritgehaltmesser 1.054

Dureza Vickers: Durómetro Wolpert

Ensaio de resistência à rotura transversa: Zwick \ Roell Z020

Pesagens/densidade: Balança Mettler AE200

Saturação magnética: Multímetro magnético LDJ Model 702

Análise metalográfica: Microscópio óptico Leica DMLM

Análise da superfície de fractura: Lupa Stemi 2000-C - ZEISS associado a câmara Leica EC3

Análise SEM/EDS: JSM - 6301F Scanning microscope - Oxford INCA Energy 350

Rugosidade: Rugosímetro Rehr

1.2 - Parâmetros dos ciclos térmicos aplicados

Ciclo	Gama de temperaturas (°C)	Taxa de aq. (°C/min)	Tempo (min)	Pressão (bar)	Ciclo	Gama de temperaturas (°C)	Taxa de aq. (°C/min)	Tempo (min)
Sinter-HIP1	25 - 900	3,0	292	---	G60	25 - 900	4,5	194
	900	---	30	---		900	---	30
	900 - 1370	3,0	157	---		900 - 1355	4,5	101
	1370	---	90	---		1355	---	90
	1370	---	20	20				
Sinter-HIP2	25 - 900	3,1	282	---	800°C	25 - 800	5	155
	900	---	30	---		800	---	60
	900 - 1460	2,6	215	---				
	1460	---	90	---				
	1460	---	20	20				
HIP	25 - 200	5	35	375	1000°C	25 - 1000	5	195
	1000	5	160	(*)		1000	---	60
	1000	---	10	(*)				
	1275	5	55	(*)				
	1275	---	15	(*)				
	1360	5	17	750				
	1360	---	60	750				

* - valor em crescendo desde os 375 até os 750°C.

1.3 - Análise metalográfica após ciclo de sinterização Sinter-HIP

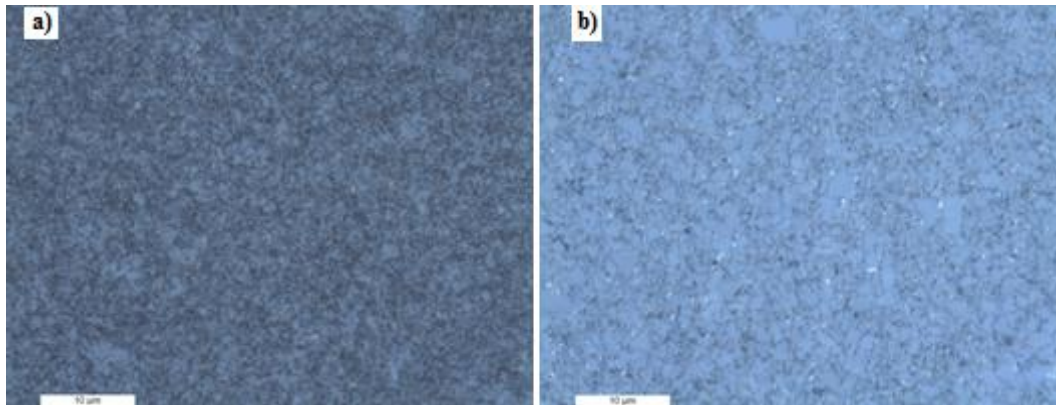


Figura 1.3.1 - a) Microestrutura do grau GD03; b) Microestrutura do grau GD10.

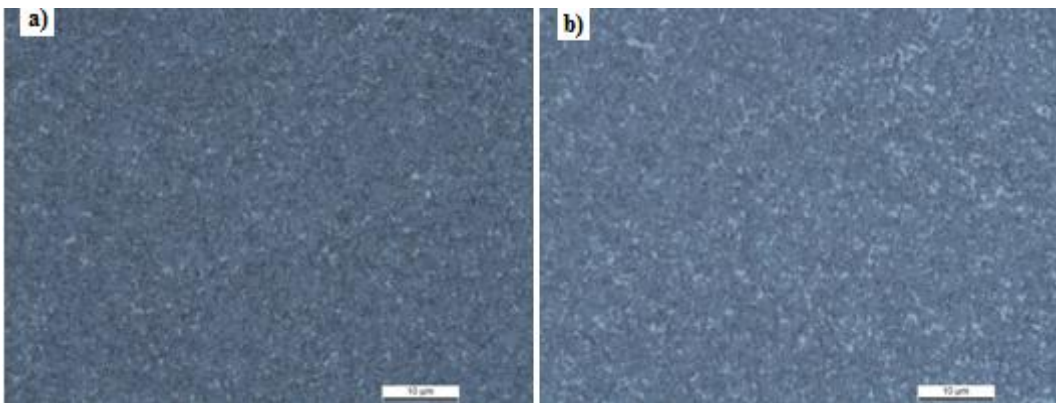


Figura 1.3.2 - a) Microestrutura do grau GD13; b) Microestrutura do grau GD18.

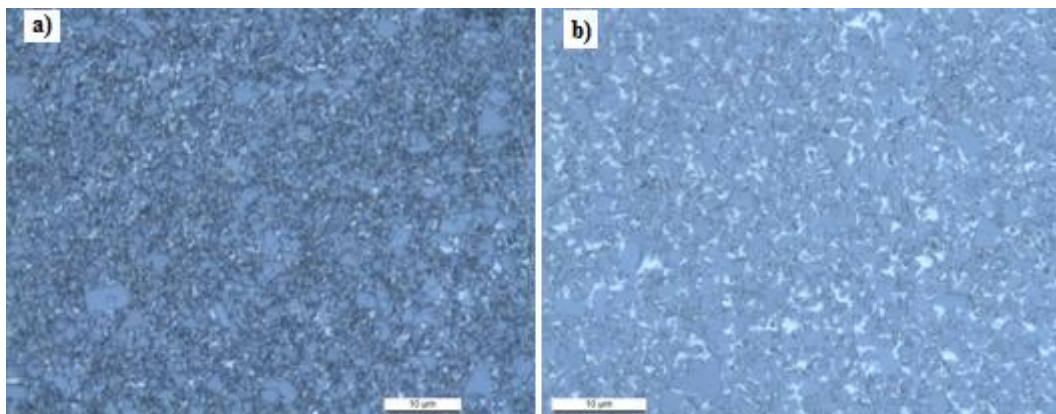


Figura 1.3.3 - a) Microestrutura do grau GD20; b) Microestrutura do grau GD30.

1.4 - Módulo de Young e Coeficiente de Poisson de todos os graus estudados (valores referência da empresa Kennametal Inc. [39])

	Módulo de Young (GPa)	Coeficiente de Poisson (ν)
GD03	609	0,23
GD10	609	0,23
GD13	565	0,23
GD18	560	0,23
GD20	565	0,23
GD30	560	0,23