



**Universidade de
Aveiro 2017**

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Luís Pedro Alves
Henriques**

Valorização de resíduos de pó de metal duro



**Universidade de
Aveiro 2017**

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Luís Pedro Alves
Henriques**

**Valorização de resíduos de pó de metal
duro**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes responsável de desenvolvimento de materiais da Palbit S.A.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã por me terem ensinado a olhar de baixo para cima pessoas que outros olham de cima para baixo, porque lá no fundo não somos assim tão diferentes.

o júri

presidente

Professor Doutor Rui Silva
Professor associado da Universidade de Aveiro

Doutor André João Cavaleiro Leitão de Carvalho
Investigador principal, INEGI

Professora Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos
Professora associada da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao Engenheiro Daniel Figueiredo e à Palbit por me terem proporcionado a oportunidade de realizar este projeto e por toda a disponibilidade e ajuda dada ao longo deste trabalho.

À Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes por me ter ensinado tudo o que sei sobre esta área e por toda a ajuda e disponibilidade durante todo o projeto.

À Professora Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos pelas correções preciosas e pela oportunidade de aprender tanto sobre esta área.

Ao João Pedro Cardoso e à Engenheira Ana Almeida pela ajuda prestada e boa disposição no laboratório.

A todos os trabalhadores da Palbit pois sempre mostraram boa disposição e ajudaram neste percurso, muitas vezes sacrificando o seu tempo, não podia ter pedido melhor.

Aos meus pais, à minha irmã e à minha família porque sem eles nada disto fazia sentido, são e sempre serão um dos pilares da minha vida.

À Catarina Ruivo pela força dada e por me fazeres uma pessoa feliz, és o meu tesouro.

Aos meus Amigos porque foram eles que me acolheram desde que cheguei a esta cidade e que estiveram ao meu lado durante todo o percurso académico, encontrei uma família aqui com vocês.

palavras-chave

Metal duro, reciclagem, gradientes de composição, cobalto, carboneto de tungstênio, propriedades mecânicas, migração do cobalto

resumo

Neste trabalho investigou-se a incorporação de resíduos de pó WC-Co, provenientes das peças rejeitadas durante a etapa de prensagem e da maquinação das peças em verde, na produção de pastilhas de corte de metal duro. O pó reciclado foi incorporado numa peça cilíndrica em percentagens variáveis entre 50-70%, constituindo a base de suporte da peça. A outra parte do cilindro, a parte virgem, correspondente à zona de trabalho da peça, é constituída por um pó virgem de composição controlada. Estas peças, com dois tipos de pós, foram apelidadas de bimatéria.

Selecionaram-se dois tipos de pós virgem, do mesmo grau mas utilizando num caso a parafina como lubrificante de prensagem e no outro o polietilenglicol (PEG). Estes pós virgem, assim como o pó resultante da mistura de resíduos, foram inicialmente, analisados, com caracterização sistemática a nível de composição química (fluorescência de raios-X), estrutura cristalina (difracção de raios-X, DRX), morfologia (microscopia electrónica de varrimento, SEM) e distribuição granulométrica (Coulter). Foi ainda avaliado o seu comportamento térmico após compactação por análise dilatométrica e o comportamento magnético (balança magnética e força coerciva).

O desenvolvimento dos bimatéria foi feito de acordo com as etapas de processamento disponíveis na empresa Palbit, começando com a preparação das misturas de pós, seguindo-se a moagem, granulação, prensagem e finalizando-se com a remoção do lubrificante de prensagem e sinterização. Na etapa de prensagem recorreu-se a uma prensa uniaxial com sistema CNC, tendo sido colocado o pó reciclado e efectuada uma pré-compactação; seguidamente, introduziu-se o pó virgem e realizou-se a prensagem final. Foram utilizados dois ciclos térmicos no processo de sinterização por SinterHIP. Foram caracterizadas duas amostras de bimatéria, correspondentes a cada um dos pós virgem utilizados (com parafina e com PEG), recorrendo à análise estrutural (DRX), microestruturais e química (SEM/EDS), magnética (balança magnética e força coerciva) e mecânica (dureza e tenacidade à fratura). As peças de bimatéria produzidas apresentaram uma densificação elevada em toda a peça, sem vestígios de porosidade ou de segundas fases, e não apresentaram empenos significativos. A análise química e microestrutural mostrou existir um gradiente de cobalto nas peças produzidas que se traduz num gradiente de propriedades magnéticas e mecânicas. Este gradiente de Co e de propriedades foi avaliado, tendo em perspectiva a produção de peças com uma zona de trabalho detentora de propriedades mecânicas adequadas à sua função de corte e dentro dos parâmetros de qualidade da empresa.

keywords

Hardmetals, composition gradient, cobalt, tungsten carbide, mechanical properties, cobalt migration

abstract

In this work, the incorporation of WC-Co powder residues from the rejected parts of the pressing stage and machining of the green parts, during the production of carbide cutting inserts was investigated. The recycled powder was incorporated in a cylindrical part in variable amounts between 50-70%, constituting the support base of the part. The other part of the cylinder, the pristine part, corresponding to the working zone of the part, consists of a pristine powder with controlled composition. These pieces, with two types of powders, were named bimerals.

Two types of pristine powders of the same grade were selected, but using paraffin as a lubricant in one case and polyethylene glycol (PEG) in the other. These pristine powders, as well as the powder resulting from the mixture of residues, were initially analyzed with the systematic characterization at the level of chemical composition (X-ray fluorescence), crystal structure (X-ray diffraction, XRD), morphology (scanning electron microscopy, SEM) and particle size distributions (Coulter). It was also evaluated its thermal behavior after compaction by dilatometric analysis and the magnetic behavior (magnetic balance and coercive force).

The development of the bimerals was done according to the processing steps available at the company Palbit, starting with the preparation of the powder mixtures, followed by milling, granulating, pressing and ending with the lubricant removal and sintering. In the pressing step an uniaxial press with CNC system was used. The recycled powder was placed and a precompaction was carried out; then the pristine powder was introduced and the final pressing realized. Two thermal cycles were used in the SinterHIP sintering process.

Two samples of bimeral, corresponding to each of the pristine powders used (with paraffin and with PEG) were characterized, using structural analysis (XRD), microstructural and chemical analysis (SEM / EDS), magnetic (magnetic balance and coercive force) and mechanical analyses (hardness and fracture toughness).

The pieces of bimeral produced showed a high densification throughout the piece, without trace of porosity or second phases, and did not present significant deformations. The chemical and microstructural analysis showed that there is a cobalt gradient in the parts produced which transposes into a gradient of magnetic and mechanical properties. This gradient of Co and properties was evaluated, taking into account the production of parts with a work zone that possesses mechanical properties adequate to its cutting function and within the quality parameters of the company.

Índice

<i>Capítulo 1 – Introdução</i>	1
<i>Capítulo 2 – Estado de Arte</i>	3
2.1 Matérias-primas	7
2.2 Sistema WC-Co	9
2.3 Processamento	10
2.4 Sinterização WC-Co	14
2.5 Gradiente de composição de WC-Co.....	16
2.6 Características do metal duro	26
<i>Capítulo 3 – Metodologia Experimental</i>	29
3.1 Matérias-primas	31
3.2 Processamento de pós.....	31
3.4 Análises Térmicas.....	36
3.5 Análise granulométrica	36
3.6 Densidade	37
3.7 Difração de raios X	37
3.8 Caracterização Microestrutural	37
3.9 Caracterização Química EDS	38
3.10 Caracterização Mecânica.....	39
3.11 Caracterização Magnética.....	41
<i>Capítulo 4 – Resultados e discussão</i>	43
4.1. Caracterização das composições	45
4.2 Processamento do bimatéria.....	50
4.3 Caracterização do bimatéria	53
<i>Capítulo 5-Conclusões</i>	67
Bibliografia	71

Índice de figuras

Figura 1 -Estimativa mundial da produção de metal duro entre 1930-2008 (a) e estimativa da produção de metal duro na Europa entre 2008-2015 (b) [4,5].....	5
Figura 2 -Gráfico da variação da dureza/resistência ao desgaste com a resistência do material à fratura [4].	6
Figura 3 -(a) Estrutura do carboneto de tungstênio hexagonal simples, com os átomos de W a azul e os de C a preto. (b) Diagrama de fases do W-C [7].	8
Figura 4 -Diagrama de fase do carboneto de tungstênio com 10 % de Co, onde A e B definem a quantidade mínima e máxima de carbono respectivamente [8].....	10
Figura 5 -Esquema representativo do processo de produção de peças em metal duro: preparação dos pós (a), moagem (b), granulação (c), prensagem (d), sinterização (e). Após estas etapas são realizadas operações de acabamento e revestimento.	11
Figura 6 -Imagem ilustrativa da prensagem isostática a frio [4].	13
Figura 7 -Alteração da microestrutura durante a sinterização com presença de fase líquida [11].	16
Figura 8 -Esquema das pastilhas prensadas em duas camadas, com 19,4mm de diâmetro e 4mm de altura.....	17
Figura 9 -Esquema do provete cilíndrico com diferentes tamanhos de grão: camada 1 com 1 μm e camada 2 com 5 μm	18
Figura 10 -Distribuição de Co numa amostra WC-10% Co com diferentes tamanhos de grão [13].	19
Figura 11 -Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de cobalto em cada camada: camada 1 com 6% de Co e camada 2 com 16% Co.....	20
Figura 12 -Imagem de SEM de uma microestrutura de WC-Co após sinterização, que inicialmente apresentava diferentes percentagens de Co: 6% de Co na camada 1 e 16% de Co na camada 2 [13].	20
Figura 13 -Diagrama ilustrativo dos canais líquidos formados durante (a) a sinterização de uma bicamada de WC-Co com tamanho de grão semelhante mas diferentes % de Co iniciais nas camadas. (b) Tubo cilíndrico capilar com duas secções de diferentes raios [13].....	21
Figura 14 -Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de carbono em cada camada: camada 1 com 6% de C e camada 2 com 5% C.	22
Figura 15 -Distribuição de Co numa bicamada de WC-Co com teor de Co e tamanho de grão idênticos inicialmente, mas com uma quantidade de carbono inicial diferente, após sinterização a 1400 °C durante 1 hora [13].	22

Figura 16 -Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de carbono e cobalto em cada camada: camada 1 com 6% de Co e 6,1% de C e camada 2 com 16% de Co 4,7% de C.....	24
Figura 17 -Gráficos comparativos da distribuição de cobalto numa bicamada de WC-Co tamanho de grão idênticos mas diferentes quantidades de carbono e %Co (linha sólida) e WC-Co com tamanho de grão semelhantes e quantidade estequiométrica de carbono, mas com diferentes %Co (linha pontuada). As amostras foram sinterizadas a 1400°C durante 1 hora [13].	24
Figura 18 -Efeito do tempo de sinterização na distribuição de Co numa bicamada WC-Co com uma quantidade de Co inicial e tamanho de grão inicial idêntico mas com diferentes quantidades de carbono [13].	25
Figura 19 -Direção da migração do cobalto consoante o gradiente de volume de líquido de cobalto, tamanho de grão e quantidade de carbono presente na fase líquida [18].	26
Figura 20 -Aplicações do WC-Co consoante o tamanho de grão e teor de Co que provocam variações na dureza [4].	27
Figura 21 -Fotografia de dois moinhos de bolas utilizados na empresa Palbit S.A. com uma capacidade de 200kg.....	32
Figura 22 -Esquema de prensagem com pesagem dos pós (1º), enchimento da matriz (2º), seguido de pré compactação (3º), finalizando com o segundo enchimento compactação final (4º e 5º).	34
Figura 23 - Matriz onde foi prensado o provete com o punção superior ao seu lado...	34
Figura 24 -Esquema de uma indentação de Vickers e respectiva medição das diagonais [12].....	39
Figura 25 -Indentação de Vickers 30 kgf.	40
Figura 26 -Gráfico de uma análise de distribuição granulométrica dos graus virgem 1 e 2 e do grau reciclado.....	47
Figura 27 -Microscopia electrónica de varrimento (SEM) de pó reciclado sem parafina (27a), pó reciclado com parafina (27b), pó virgem 1 (27c) e pó virgem 2 (27d).	48
Figura 28 - Análises de DRX dos pós virgem 1 e 2 e do pó reciclado, todos com a lubrificante de prensagem (parafina e PEG respectivamente).....	48
Figura 29 -Microestruturas de provetes sinterizados de grau virgem1 (a) e do grau reciclado (b).	50
Figura 30 -Provete de baterial obtido (esq.) e respetivo esquema (dir.)	51
Figura 31 -Dilatometria de dois provetes, um com pó reciclado, um com pó virgem e outro com ambos os graus com o nome de baterial, onde se observa a densificação com a variação da temperatura.	53
Figura 32 -Análise de raios X de um provete sinterizado da A50-Parafina.....	55

Figura 33- Imagem de microscopia ótica da A50-Parafina.	55
Figura 34- Imagens de SEM da A50-Parafina, com 50 % de grau reciclado incorporado (em baixo) e 50% de grau virgem (em cima).....	56
Figura 35- Imagens de SEM da A50-Parafina, com 50 % de grau reciclado incorporado (esquerda) e 50% de grau virgem (direita).	57
Figura 36- Perfil de distribuição de cobalto segundo o comprimento de um provete com 50% de resíduo incorporado, sendo que a linha a tracejado corresponde à interface.....	59
Figura 37- Esquema do corte dos provetes sinterizados para caracterização magnética.....	60
Figura 38- Gráfico da percentagem de cobalto livre em função da zona da A50-Parafina (esq.) e da A50-PEG (dir.).	61
Figura 39 – Valores de força coerciva (HC) da A50-Parafina (esq.) e A50-PEG (dir.).	62
Figura 40- Dureza de Vickers ao longo de uma amostra da A50-Parafina e 2 com 50% de incorporação de resíduos.	63
Figura 41- Valores de tenacidade à fratura das amostras 1 e 2.	64
Figura 42- Variação da dureza de Vickers 30kgf consoante a incorporação de resíduos no bimaterial	65

Índice de Tabelas

Tabela 1- Classificação do tamanho de grão do carboneto de tungsténio (WC)[6].....	6
Tabela 2- Composição e quantidade de carbono das diferentes camadas de cada amostra, onde a quantidade de cobalto e o tamanho de carbono são variados [13]..	17
Tabela 3- Propriedades mecânicas e magnéticas do metal duro [4].	28
Tabela 4- Matérias-primas e composição inicial (virgem).	31
Tabela 5- Dados da prensagem para ambas as amostragens com parafina e PEG onde estão descritas as forças de compactação, pré-compactação , o lubrificante de prensagem utilizado e o ciclo térmico.	35
Tabela 6- Composição do pó virgem e composição do pó reciclado através de uma análise de XRF.	45
Tabela 7- Características dos provetes sinterizados através dos pós virgem com PEG e com parafina, bem como com pó reciclado.	49
Tabela 8- Composição das diferentes amostras com diferentes incorporações de resíduo.....	51

Tabela 9 -Resultados obtidos durante a análise dilatométrica ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1450°C) para as composições recicladas, originais e a junção de ambas numa proporção 50/50 (bimaterial).....	52
Tabela 10 -Resumo das propriedades mecânicas, físicas e magnéticas das amostras 1 e 2.....	54
Tabela 11 -Valores de tenacidade à fratura pelo método de Palmqvist das amostras 1 e 2.....	64

Capítulo 1 – Introdução

Os carbonetos de tungstênio cementados ou metal duro são relevantes para a indústria metalomecânica, incorporando a maior parte das ferramentas de corte, torneamento e para mineração, bem como peças anti-desgaste. O metal duro é constituído por carboneto de tungstênio que confere dureza e resistência ao desgaste, estando disperso numa matriz de cobalto que confere tenacidade e ductilidade. Embora a composição dos pós tenham uma influência relevante nas propriedades finais, o tamanho de grão dos mesmos também é de extrema importância, pois um menor tamanho de grão implica maior dureza e resistência ao desgaste, e é a combinação destes parâmetros que permite a obtenção de ferramentas com elevado desempenho dentro da sua função [1].

O cobalto e o carboneto de tungstênio são matérias-primas bastante dispendiosas, sendo o cobalto considerado pela União Europeia um elemento crítico dadas as baixas reservas e um *Herfindahl-Hirschman Index* (HHI) consideravelmente elevado, o que implica risco de abastecimento do mesmo [2]. Para além das suas baixas reservas o cobalto é ainda considerado pela REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) um elemento tóxico para a saúde humana e bastante perigoso para a vida aquática causando danos no ecossistema a longo prazo, sendo por isso fundamental potenciar ao máximo a reutilização dos desperdícios de ambos os materiais durante o processamento do metal duro, em especial do cobalto. Na produção de metal duro é gerada uma quantidade elevada de resíduos de cobalto e carboneto de tungstênio com origem na etapa de prensagem e maquinação de peças em verde. Uma solução para estes resíduos surgiu através da criação de uma peça bi-composicional, obtendo-se assim um produto de valor acrescentado. A peça bi-composicional é constituída por duas secções: uma secção de suporte constituída por materiais provenientes dos resíduos reciclados e uma secção de trabalho constituída por um grau virgem/nobre com composição bem determinada que será denominada de normal ou convencional. Os resíduos gerados na empresa são, atualmente, consumidos parcialmente através da sua reincorporação nas composições denominadas nobre ou virgem numa percentagem de $\approx 25\%$, contudo a sua valorização através da incorporação parcial durante a prensagem de uma peça gera um produto de valor acrescentado de interesse económico para a empresa.

Apesar da sua reincorporação em parte nas composições virgem ainda sobram muitos resíduos provenientes da maquinação em verde e da etapa de prensagem, nomeadamente as peças rejeitadas e as peças teste usadas na criação dos programas de prensagem que são separadas consoante o tamanho de grão do pó utilizado. Os pós reciclados estão divididos em oito grupos, sendo que neste projeto apenas será utilizado pó

de um dos grupos com tamanho submicrométrico de grão em conjunção com um pó virgem. Dada a utilização destas duas composições que podem apresentar diferentes tamanhos de grão, teor de carbono e cobalto, surgiu a necessidade de estudar a sua influência nas propriedades físicas e mecânicas das peças produzidas. Foi dado especial ênfase ao processo de prensagem, nomeadamente na percentagem de material reciclado a incorporar na peça.

Este projeto foi realizado na empresa Palbit, outrora com o nome Minas e Metalurgia, criada no ano de 1916. A atividade inicial era a exploração mineira e o comércio de metais e seus associados. Em 1941 o grupo SAPEC (*Produits et Engrais Chimiques du Portugal*) adquiriu a empresa Minas e Metalurgia e iniciou a produção de ferramentas para perfuração mineira em aço. Com o passar do tempo foi sendo adquirido conhecimento que permitiu o início de produção de ferramentas em metal duro, bem como a produção de peças de Anti-Desgaste. Em 1952 foi criada a linha de produção de pós de tungstênio e misturas de WC-Co. Atualmente a empresa desenvolve ferramentas de corte e desgaste em metal duro para vários sectores da indústria incluído a indústria automóvel, moldes e matrizes, aeroespacial e indústria metalomecânica. A área com maior volume de negócios da empresa é a de ferramentas de corte para fresagem, torneamento, furação e ferramentas especiais, tendo uma menor cota de mercado em ferramentas de desgaste e em ferramentas para exploração mineira[3].

Capítulo 2 – Estado de Arte

No ano de 1927 apareceram no mercado as primeiras peças de carboneto de tungstênio com 6% de cobalto, composição que ainda hoje é utilizada. O nome dado a este produto foi Widia (Wie Diamant) que significa “como diamante”, dadas as suas propriedades mecânicas [1]. A produção de metal duro aumentou ao longo dos anos desde o seu surgimento, começando com 10 toneladas em 1930 e atingindo as 60 000 toneladas em 2008¹ (figura 1a) [5]. A produção de metal duro na Europa entre os anos de 2008 a 2015 está presente na figura 1b onde se denota uma estabilização da produção de metal duro num valor de ~14 000 toneladas de 2013-15 [4]. Uma das principais razões para o incremento da produção do metal duro desde o seu surgimento foi o aumento contínuo da produção e maquinação do aço, nomeadamente o corte, a fresagem, o torneamento e a furação, com equipamentos que utilizam controlo numérico computacional (CNC) e permitiram o elevado aumento das velocidades de maquinação do aço. Os desenvolvimentos neste sector continuaram a surgir ao longo dos anos e um marco importante na evolução da maquinação foi a aplicação de revestimentos nas peças de metal duro utilizando técnicas de deposição química a vapor (CVD) e técnicas de deposição física a vapor (PVD) [4].

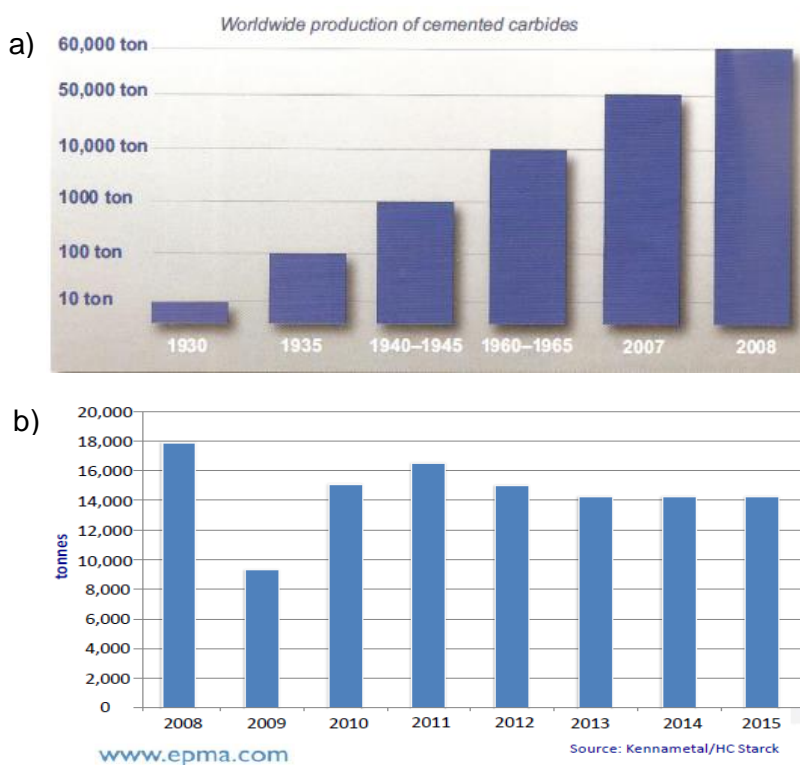


Figura 1-Estimativa mundial da produção de metal duro entre 1930-2008 (a) e estimativa da produção de metal duro na Europa entre 2008-2015 (b) [4,5].

¹ Dados mais atuais encontrados na bibliografia.

A indústria do metal duro utiliza o cobalto como ligante, com percentagens em peso entre os 5% e os 25%, sendo que o tamanho de grão pode variar entre dimensões nanométricas até vários micrómetros (tabela 1). O tamanho de grão e a percentagem de cobalto são ajustados consoante a aplicação da ferramenta, de forma a garantir ou uma maior dureza e resistência ao desgaste ou maior tenacidade e ductilidade.

Tabela 1-Classificação do tamanho de grão do carboneto de tungsténio (WC)[6].

Designação	Tamanho de grão (μm)
Nano	<0,2
Ultrafino	0,2-0,5
Submicrométrico	0,5-0,8
Fino	0,8-1,3
Médio	1,3-2,5
Grosso	2,5-6,0
Extra grosso	>6

A redução do tamanho de grão provoca um aumento da dureza e da resistência ao desgaste, enquanto o aumento da quantidade de cobalto provoca um aumento da ductilidade e da tenacidade, sendo por isso crucial controlar ambos os parâmetros referidos de modo a otimizar as características da ferramenta criada (figura 2).

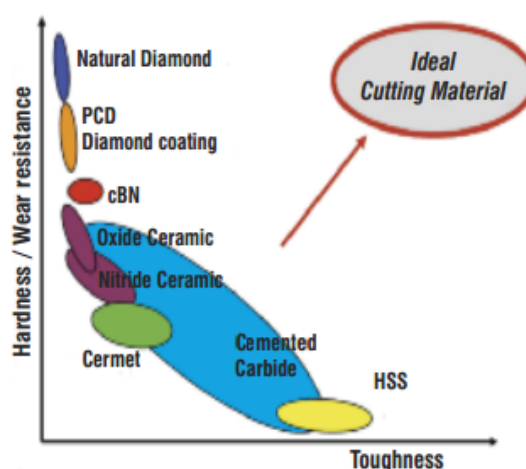


Figura 2-Gráfico da variação da dureza/resistência ao desgaste com a resistência do material à fratura [4].

2.1 Matérias-primas

Carboneto de tungsténio (WC)

O carboneto de tungsténio (WC) é a fase dispersa mais utilizada na indústria de metal duro com uma percentagem de $\approx 95\%$. A sua estrutura sofre uma mudança consoante a temperatura e a percentagem de carbono. A solubilidade do carbono (C) no tungsténio (W) é dada pela seguinte equação em função da temperatura:

$$\ln C_{max} = 4.67 - \frac{15.0 \times 10^3}{T} \quad (\text{equação 1})$$

A quantidade estequiométrica de carbono é de 6.13% (fracção mássica) o que equivale a 50% em percentagem molar, sendo esta cuidadosamente controlada de modo a ser obtido WC com uma estrutura hexagonal simples AAA (resultante da introdução de planos de átomos de carbono entre os de tungsténio) que é a pretendida para a produção de metal duro (figura 3a). Contudo, outras estruturas podem surgir no diagrama de fases do WC (figura 3b) tais como $\beta - W_2C$ com um sistema hexagonal compacto (hcp) com os átomos de carbono a preencherem os interstícios octaédricos e $\gamma - WC_{1-x}$ com $x \approx 0,4$ de estrutura cúbica de faces centradas (CFC) do tipo NaCl. Uma maior quantidade de carbono potencia a formação de fases de grafite, enquanto um défice de carbono promove a formação de fases W_2C . A fase $\gamma - WC$ resulta da reação euteutóide entre a fase β e δ a 2516°C, com um ponto de fusão a 2785°C. A fase pretendida para a produção de peças em metal duro é o WC disperso num ligante metálico normalmente cobalto, devendo ser evitada a precipitação das fases de carboneto de tungsténio W_2C ou grafite durante a sinterização [7].

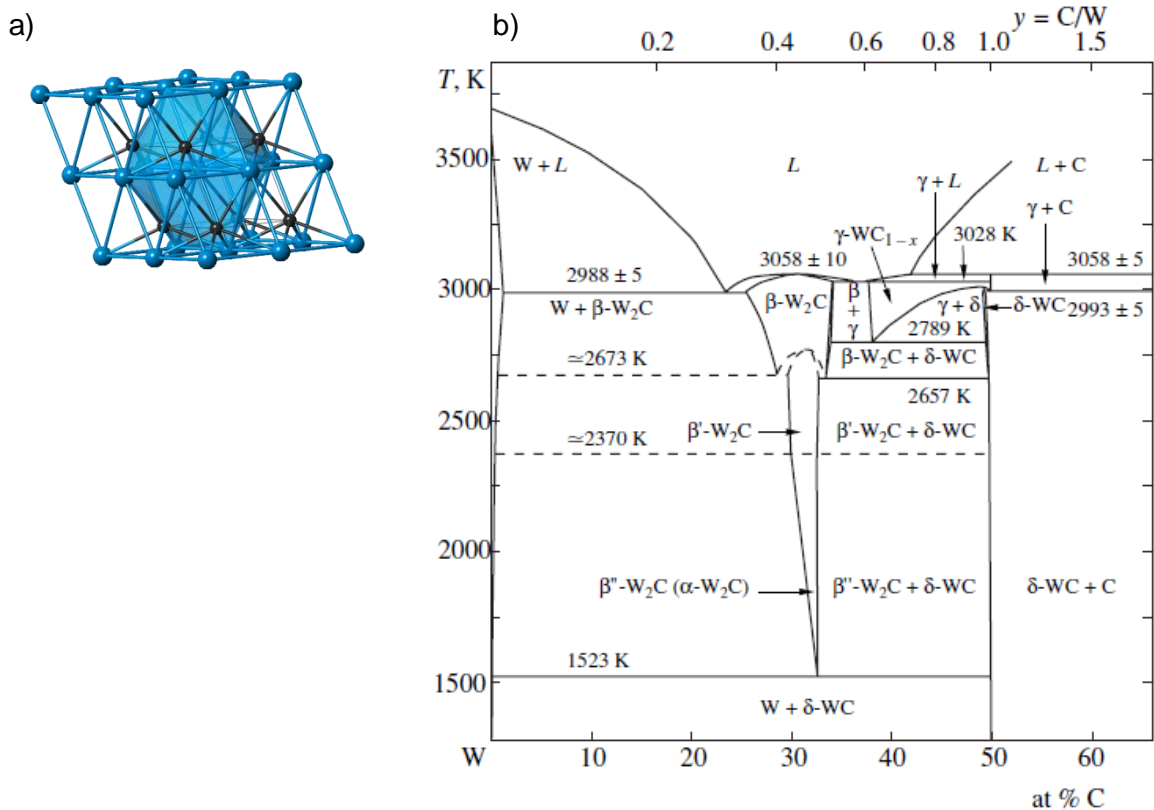


Figura 3-(a) Estrutura do carboneto de tungstênio hexagonal simples, com os átomos de W a azul e os de C a preto. (b) Diagrama de fases do W-C [7].

Cobalto (Co)

O cobalto (Co) é o ligante mais usado na produção de metal duro tendo duas modificações alotrópicas, uma hexagonal compacta (hcp do acrônimo em inglês *hexagonal close packed*), estável a temperaturas inferiores a 400°C, e uma cúbica de faces centradas (FCC do acrônimo inglês *face centered cubic*) a temperaturas mais elevadas. A temperatura de mudança de hcp para fcc varia com a percentagem de WC dissolvida, e quanto maior a quantidade de WC presente no sistema WC-Co maior a temperatura de transição. As excelentes propriedades do Co, nomeadamente a solubilidade do WC no cobalto durante a fase de sinterização e a molhabilidade da fase líquida rica em Co, assim como os testes de controlo de qualidade através de ensaios não destrutivos dadas as propriedades magnéticas do cobalto (balança magnética (BMS) e os testes de força coerciva (H_c)), fazem do cobalto um ligante privilegiado no processamento de metal duro [1,7].

2.2 Sistema WC-Co

O sistema WC-Co tem uma grande importância na indústria do metal duro, e uma das razões é porque o teor de C estequiométrico a ser utilizado pode ser controlado de modo a não se precipitarem fases indesejadas. As percentagens de cobalto no metal duro variam muito deste os 6% aos 25% em peso, sendo que para elevadas percentagens de ligante as aplicações têm um carácter especial. A maior parte das composições varia entre os 8% e os 15 % em peso de cobalto. O sistema estudado durante este projeto foi WC-Co com 10% Co pois as composições utilizadas apresentam esse teor, inclusive o grau reciclado que tem uma composição próxima desse valor.

A temperatura eutética do sistema WC-Co é de 1280°C (figura 4), sendo esta temperatura inferior ao ponto de fusão do cobalto situado nos 1490°C. À temperatura de 1400°C, no sistema WC-10%Co a percentagem de fase líquida corresponde a 16% do volume do compacto. Para esta composição a quantidade estequiométrica de carbono corresponde a 5,517% de carbono em massa sendo os pontos A e B na figura 4 correspondentes ao mínimo e ao máximo de carbono presente de modo a que a microestrutura apenas apresente WC disperso numa matriz de cobalto (figura 4), evitando-se assim a precipitação de grafite devido a excesso de carbono ou à formação de fase eta por défice do mesmo. Com a diminuição da percentagem de Co, o carbono estequiométrico vai variar assim como os limites onde são estáveis as duas fases, sendo que numa mudança de um sistema WC com 10% de Co para um sistema de WC com 6% Co, ocorre uma redução de 70% nos limites de carbono para que não se formem fases indesejadas. A formação de fase eta M_6C ou $M_{12}C$, consome cobalto livre diminuindo a ductilidade do material e aumentando a sua dureza, sendo por isso considerada uma fase dura [1, 4, 7].

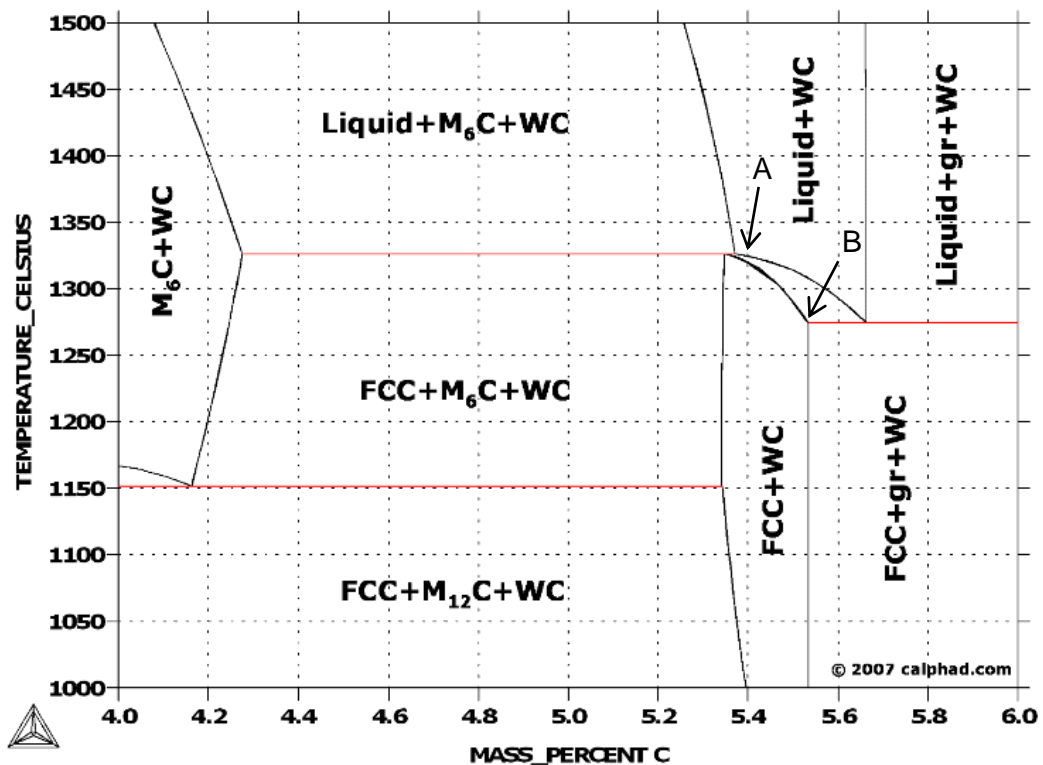


Figura 4-Diagrama de fase do carboneto de tungstênio com 10 % de Co, onde A e B definem a quantidade mínima e máxima de carbono respectivamente [8].

2.3 Processamento

O metal duro é produzido através do processo de pulverometalurgia, partindo de pós de carboneto de tungstênio e de cobalto como matérias-primas. O processo de produção na empresa Palbit passa por várias etapas tendo início na preparação das misturas de pós, seguindo-se a moagem, granulação, prensagem, remoção de lubrificante de prensagem, sinterização e operações de acabamento (rectificação, polimento, revestimento) que se descrevem nas secções seguintes (figura 5). A Palbit dedica-se, principalmente, ao processamento de pastilhas de corte para operações de maquinação e torneamento e, de modo a satisfazer as exigentes condições de utilização das pastilhas, estas são maioritariamente revestidas por processos de PVD (deposição física em fase de vapor) ou CVD (deposição química em fase de vapor).

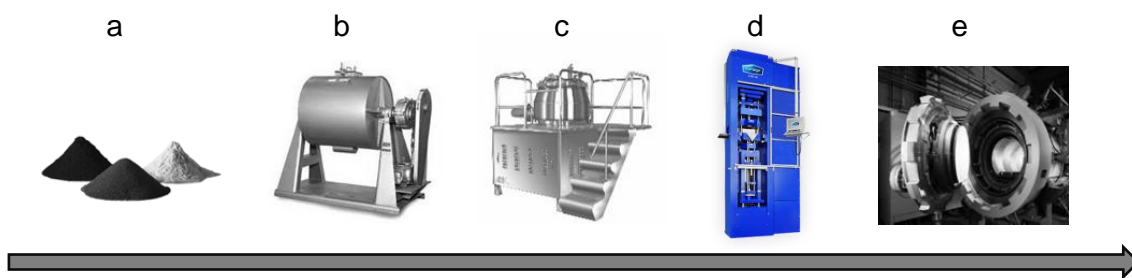


Figura 5-Esquema representativo do processo de produção de peças em metal duro: preparação dos pós (a), moagem (b), granulação (c), prensagem (d), sinterização (e). Após estas etapas são realizadas operações de acabamento e revestimento.

Preparação dos pós

As matérias-primas que são utilizadas na produção de metal duro chegam sob a forma de pós, com o carboneto de tungstênio, WC, classificado de acordo com tamanho médio de grão segundo uma distribuição de Fisher (tabela 1). Os pós são proporcionados nas quantidades adequadas para cada composição de modo a evitar a formação de fases indesejadas aquando da etapa de sinterização, sendo o teor de carbono muito controlado. Para cada composição ou grau (denominação dada na indústria do metal duro) a quantidade de carbono é ajustada consoante o teor de cobalto na composição e os conteúdos de carbono e oxigénio existentes nas matérias-primas. A composição preparada contém ainda outros carbonetos (VC e Cr_3C_2), em percentagens até 0,7%, de modo a inibir o crescimento de grão, o que é sobretudo crítico nos graus submicrométricos. Durante a etapa de moagem adiciona-se também um lubrificante de prensagem, normalmente parafina ou PEG (polietilenoglicol).

Moagem

A moagem dos pós é feita em meio húmido num moinho de bolas WC-Co de modo a evitar contaminação. Os pós de cobalto e de carboneto de tungstênio são introduzidos no moinho de bolas com o solvente tolueno. Após 24h de moagem é introduzido o composto orgânico (parafina ou PEG) que funciona como lubrificante, auxiliando posteriormente o processo de prensagem pois facilita a escoabilidade dos grânulos, sendo que também protege os pós da oxidação [1]. A adição do lubrificante ocorre 24h após o início da moagem pois o aumento da temperatura dentro do moinho durante esse tempo de moagem auxilia a solubilidade e conseqüente dispersão uniforme do ligante de prensagem. No início da etapa de moagem ocorre redução do tamanho de partícula. A presença do composto orgânico irá auxiliar na prensagem na medida em reduz o atrito entre as

partículas de pó e as paredes do molde bem como reduz o atrito entre as próprias partículas do pó.

Destilação e secagem

A pasta resultante da etapa de moagem é constituída por cobalto, carboneto de tungstênio, composto orgânico e solvente (tolueno na Palbit). A remoção do solvente ocorre na etapa de destilação/secagem onde após a pasta sair do moinho é destilada e posteriormente seca numa estufa para remoção total do tolueno.

Granulação

As partículas provenientes da etapa de moagem têm uma forma geométrica pouco arredondada o que afeta a sua escoabilidade, sofrendo por isso um processo de agitação vigorosa num tambor de modo a produzir grânulos arredondados, facilitando posteriormente o processo de prensagem. A distribuição mais uniforme do ligante nos grânulos também é uma vertente importante que ocorre nesta etapa, sendo que os diferentes grânulos formados são separados em dois grupos, tendo em conta o seu tamanho. Esta separação é realizada com duas malhas que funcionam de forma idêntica a um peneiro e que durante a granulação permitem uma separação dos aglomerados com diferentes dimensões.

Prensagem

A prensagem é realizada através de prensas uniaxiais ou isostáticas. A prensagem uniaxial pode ser realizada manualmente ou através de um sistema numérico computacional (CNC). A prensagem isostática é realizada a frio e manualmente (*CIP-Cold Isostatic Pressing*) dentro de uma autoclave com um líquido que envolve a peça em todas as direções, sendo aplicada uma pressão de modo a que ocorra a conformação (figura 6).

A prensagem uniaxial utiliza uma força de compactação entre 150 a 200 MPa visando conformar a peça com a forma desejada, obtendo-se uma compactação que atinja entre 50% a 60% da densidade teórica, contribuindo deste modo para o controlo dimen-

sional desejado. As peças em verde conformada oferecem baixa resistência mecânica que só é ultrapassada aquando da sinterização.

A execução desta etapa gera algumas peças rejeitadas, nomeadamente nas prensas uniaxiais que utilizam sistema CNC pois cada série produzida requer o ajuste de parâmetros que gera peças teste, bem como amostras utilizadas durante a prensagem para análise de qualidade. Adicionalmente também são rejeitadas, durante o processo de prensagem, as peças que apresentem fissuras ou uma quantidade anormal de rebarba que não se encontre dentro dos parâmetros de qualidade.

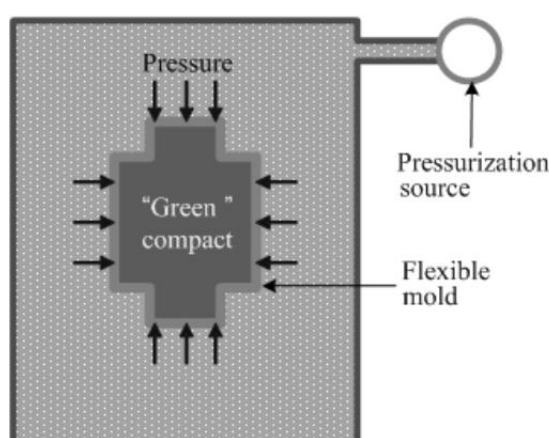


Figura 6-Imagem ilustrativa da prensagem isostática a frio [4].

Desparafinação e Sinter-HIP

A etapa de desparafinação visa a remoção do composto orgânico presente e simultaneamente, pode funcionar como uma etapa de pré-sinterização. Quando o composto orgânico é o PEG esta etapa ocorre durante a sinterização com a utilização de um único ciclo térmico. Quando é utilizada a parafina como composto orgânico, esta etapa ocorre em separado da sinterização, sendo as peças aquecidas em tabuleiros de grafite até à temperatura de 600°C (ocorre pré sinterização), com um patamar de temperatura de modo a remover o composto orgânico, pois se o composto não for removido antes de atingir temperaturas elevadas decompõe-se, libertando carbono que interfere com a estequiometria do metal duro. Uma corrente de hidrogénio é utilizada de modo a funcionar como meio de transporte para escoamento do lubrificante de prensagem.

Posterior à etapa de remoção do lubrificante de prensagem, surge a sinterização onde é utilizado um forno Sinter-HIP de modo a que haja a possibilidade de aplicar uma

pressão externa durante a sinterização, garantindo assim uma densificação próxima dos 100%. A sinterização do metal duro ocorre em presença de fase líquida, por formação de uma fase líquida rica em Co que envolve os grãos de carboneto de tungstênio, eliminando a porosidade através de força capilar, de modo a densificar as peças. Os mecanismos de sinterização em presença de fase líquida serão abordados posteriormente.

Acabamentos/revestimentos

As peças após sinterização passam pela etapa de acabamento onde é efectuada uma maquinação das peças, sendo que pode ser seguidamente aplicado um revestimento através do método de deposição química em vapor (*CVD-Chemical vapor deposition*) ou pelo método de deposição física em vapor (*PVD-Physical vapor deposition*). Estes revestimentos são muito comuns para ferramentas de corte pois permitem um melhoramento no desempenho das ferramentas, especialmente na sua resistência ao desgaste e, por isso, na sua durabilidade. A deposição química a vapor é um processo onde ocorre uma reação química entre reagentes gasosos numa superfície aquecida (substrato), ou perto da, mesma de modo a depositar o material. O processo começa pela geração de um composto volátil que serve de mecanismo de transporte, seguido do transporte deste composto para a zona de deposição e, por fim, uma reação química de modo a formar uma camada sólida de revestimento no substrato. A técnica de deposição física a vapor (PVD) consiste na aplicação de vácuo numa câmara que contém o substrato e o alvo (fonte de material para a deposição) e posterior aplicação de uma voltagem na presença de um gás inerte (usualmente argon), o que provoca a ejeção de átomos do alvo para o substrato formando-se um filme. Os filmes de PVD têm usualmente uma espessura menor quando comparado com filmes de CVD, melhor desempenho, mas contudo, um custo mais elevado. O aumento da durabilidade devido aos revestimentos de CVD e PVD permite um tempo de maquinação do aço mais elevado, atingindo-se os padrões de qualidade exigidos pelos consumidores [1,4].

2.4 Sinterização WC-Co

O processo de sinterização do WC-Co inicia-se com difusão no estado sólido, seguido de sinterização em presença de fase líquida (*LPS-Liquid Phase Sintering*). A densificação é mais rápida nesta fase devido à difusão atômica causada pela presença de fase

líquida que facilita o transporte da matéria e, eventual contribuição da deformação viscosa da fase líquida. A principal causa de densificação é a redução da energia superficial sendo que factores mais importantes neste tipo de sinterização são a solubilidade do sólido no líquido e a molhabilidade do líquido nos grãos sólidos. Este tipo de sinterização ocorre em três estágios como proposto por Cannon e Lenel [9] que sugerem um estágio inicial de deformação viscosa onde ocorre rearranjo das partículas, com densificação rápida. Subsequentemente sucede-se um outro estágio de solução-precipitação que provoca um aumento da densificação e, por fim, uma fase de coalescência cuja densificação abranda para uma velocidade semelhante à de sinterização em fase sólida. Conclui-se, por isso que a densificação é mais intensa nos estágios 1 e 2 (figura 7) [1,10].

No estágio inicial de LPS, a densificação é rápida devido à força capilar exercida nas partículas sólidas (WC) pelo líquido (Co), ocorrendo em simultâneo a eliminação de poros devido à necessidade do sistema minimizar a sua energia superficial, pois é este parâmetro que comanda a densificação em todos os estágios. Nesta fase, os fatores que influenciam a densificação máxima obtida são a quantidade de líquido, o tamanho de partícula, a solubilidade do sólido no líquido, o ângulo de contacto e o ângulo diedro, entre outros. Para uma baixa fracção de líquido foi observada uma maior aproximação das partículas de WC, cujo formato é irregular, gerando um torque que provoca um rearranjo das partículas dispondo as superfícies lisas em contacto. Este mecanismo é consequência da força capilar exercida sobre as partículas de WC.

No estágio de solução – precipitação a densificação ocorre devido à acomodação dos grãos tendo em conta a sua forma, a dissolução dos grãos com dimensões menores e a reprecipitação de grãos maiores, a coalescência devido à migração de fronteiras de grão e solução-precipitação são os fenómenos ocorrentes [1,12].

No último estágio ocorre principalmente crescimento de grão com alteração da forma dos grãos e distribuição do cobalto. Apesar de ocorrerem estas alterações no tamanho de grão, este continua a ser principalmente influenciado pelo tamanho de grão inicial aquando da preparação dos pós. As mudanças na microestrutura influenciam as propriedades, tais como: resistência ao desgaste, dureza, resistência à fractura, tenacidade, ductilidade e propriedades magnéticas [1].

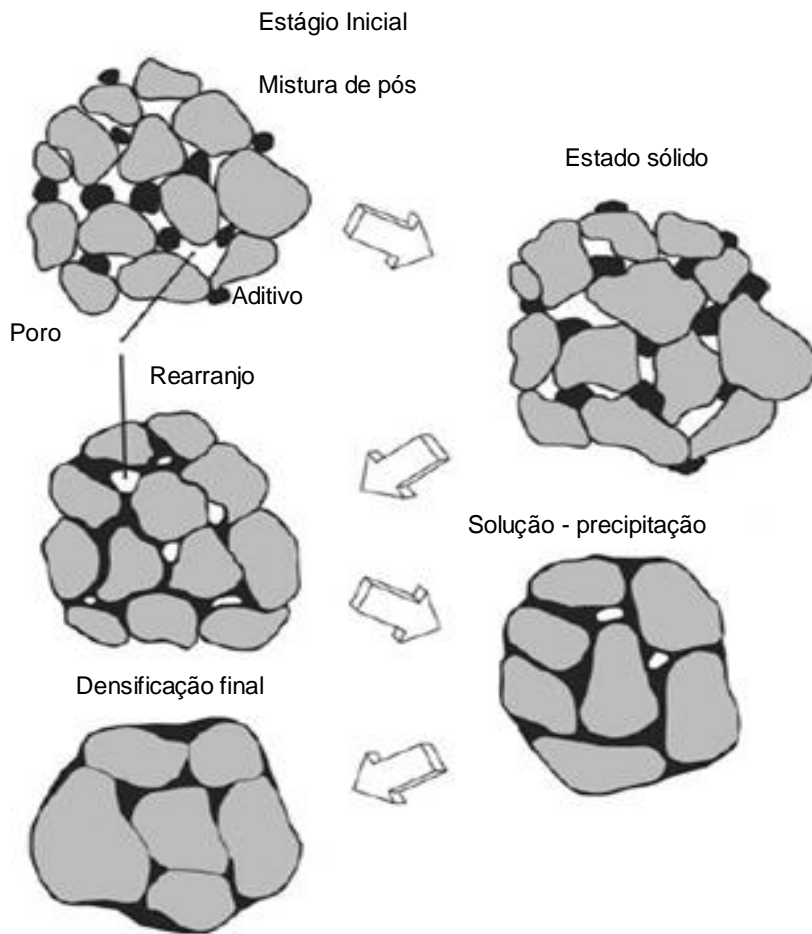


Figura 7-Alteração da microestrutura durante a sinterização com presença de fase líquida [11].

2.5 Gradiente de composição de WC-Co

O processamento da peça de bimatéria requer a introdução de dois tipos de graus que terão diferenças entre eles surgindo assim um gradiente de composição. O gradiente de composição consiste na variação das características das misturas de pós utilizados, nomeadamente o teor de carbono, cobalto e o tamanho de grão que vão alterar as propriedades mecânicas, físicas e magnéticas do material. A investigação sobre gradiente de composição surgiu da possibilidade da criação de um material com diferentes propriedades ao longo da sua estrutura, trazendo assim vantagens para aplicações específicas de engenharia. A criação dos gradientes de composição pode ser realizada através da prensagem de dois pós com composições diferentes ou através do controlo da atmosfera de sinterização, utilizando metano. Para a realização do trabalho proposto, isto é, a produção de uma peça com uma percentagem de material virgem e outra de material

reciclado, foi necessária uma revisão da literatura na área dos gradientes de composição do metal duro dado que quer em efeitos microestruturais, quer de propriedades é um caso análogo ao dos gradientes de composição. Os graus que serão objecto de estudo possuem tamanhos de grão distintos e teor de carbono e cobalto diferentes, sendo necessário um estudo sobre a influência destas variáveis na microestrutura após sinterização.

Existem alguns trabalhos publicados que incidiram sobre os gradientes de composição, nomeadamente os de O. Eso e Z. Fang [10, 13–17], que investigaram gradientes de cobalto, tamanho de grão, carbono e tempo de sinterização (tabela 2). Os estudos seguidamente apresentados incidiram em pastilhas com geometria cilíndrica com cerca de 4 mm de altura e 19,4 mm de diâmetro, divididas em 2 camadas em altura com composições distintas (figura 8). Os compactos foram prensados a 200 MPa e sinterizados a 1400°C, durante 60 minutos. Os resultados são apresentados seguidamente.



Figura 8-Esquema das pastilhas prensadas em duas camadas, com 19,4mm de diâmetro e 4mm de altura.

Tabela 2-Composição e quantidade de carbono das diferentes camadas de cada amostra, onde a quantidade de cobalto e o tamanho de carbono são variados [13].

Gradiente	Camada	Composição	Carbono (% pp)	Tamanho de Partícula (µm)
Tamanho de grão	1	WC-10% Co	Estequiométrico	1,0
	2			5,0
Cobalto	1	WC-6% Co	Estequiométrico	5,0
	2	WC-16% Co		
Carbono	1	WC-10% Co	6,0	5,0
	2		5,0	
Carbono e Cobalto	1	WC-6% Co	6,1	5,0
	2	WC-16% Co	4,7	

Variação do tamanho de grão

A variação do tamanho de grão foi estudada, sendo que a concentração de Co se manteve nos 10% em ambas as camadas e a percentagem de carbono foi estequiométrica, $\approx 5,517\%$ (tabela 2). Provoca-se um gradiente de composição, após sinterização, devido ao gradiente de tamanho de grão ($1\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$ em cada camada (figura 9)). As variações no teor de Co após sinterização devido a um gradiente de tamanho de grão são observadas na figura 10. Denota-se uma variação do teor de cobalto entre as duas camadas de $1\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$ que surgiu após a sinterização a 1400°C . Ocorreu uma migração do cobalto da camada 2 com maior tamanho de grão ($5\ \mu\text{m}$) para a camada 1 com menor tamanho de grão ($1\ \mu\text{m}$), surgindo assim, um gradiente de composição de cobalto. Este gradiente de composição de cobalto surge devido à força capilar que é a força motriz da sinterização, sendo que a distribuição do cobalto na estrutura do WC-Co pode ser vista como um sistema de canais interligados. A quantidade de cobalto presente nesses canais pode ser medido pelo caminho médio livre (MFP-*Mean Free Path*), d , pois o seu valor varia consoante a quantidade de cobalto presente e o tamanho de grão, onde uma maior quantidade de cobalto e maior tamanho de grão corresponde a um caminho médio livre superior. O caminho médio livre da fase ligante (cobalto) consiste na distância linear entre os grãos de carboneto de tungstênio, e relaciona-se com a ductilidade do material da seguinte forma: uma distância maior entre grãos de WC implica um maior tamanho de grão considerando uma quantidade de cobalto fixa, e está associada a uma redução da dureza e um aumento da ductilidade. Assim, na figura 10, a zona da amostra com um maior tamanho de grão tem um caminho médio livre maior, logo a pressão capilar é também maior (maior percentagem de Co) do que na zona com menor tamanho de grão, surgindo assim, um fluxo de cobalto para a zona com menor tamanho de grão.

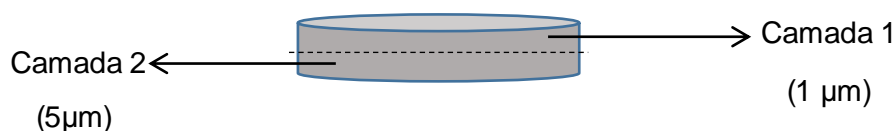


Figura 9-Esquema do provete cilíndrico com diferentes tamanhos de grão: camada 1 com $1\ \mu\text{m}$ e camada 2 com $5\ \mu\text{m}$.

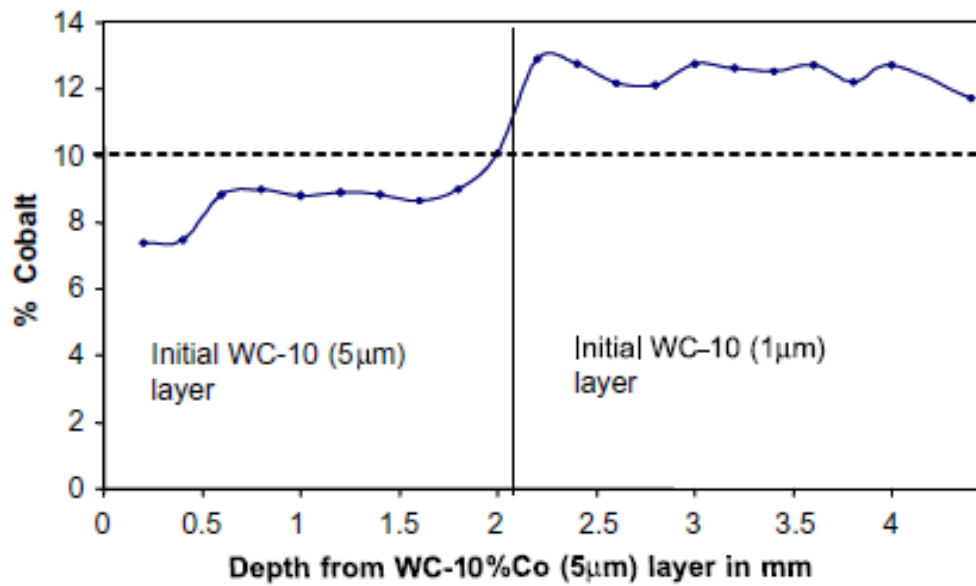


Figura 10-Distribuição de Co numa amostra WC-10% Co com diferentes tamanhos de grão [13].

Varição da percentagem de Cobalto

O efeito da variação de percentagem de Co inicial nas duas camadas mantendo o tamanho de grão igual em ambas as camadas (5 µm), bem como o teor de carbono estequiométrica ≈5,517% em peso foi também estudada (tabela 2). A percentagem de cobalto inicial na camada 1 foi de 6% e na camada 2 de 16% (figura 11). Após a etapa de sinterização ocorreu uma uniformização do cobalto na estrutura como se observa na figura 12. A quantidade de cobalto estabilizou nos 12% ao longo da microestrutura, pois diferentes percentagens de cobalto inicialmente na estrutura levam a uma migração do mesmo durante a sinterização. A presença de uma maior quantidade de cobalto inicial numa camada provoca uma maior pressão capilar que aquando da sinterização vai provocar a migração do Co para a zona com menor pressão capilar até haver uma homogeneização da estrutura.

Na interface entre as duas camadas, o fluxo de cobalto varia consoante a diferença entre a força capilar, sendo que o cobalto presente na camada com maior teor irá fluir para a camada com menor quantidade de cobalto (figura 13a). Na figura 13b observa-se que fluxo de cobalto irá provocar a redução de r_1 e o conseqüente aumento de r_2 sendo que o fluxo irá cessar quando $r_1=r_2$. O fenómeno anterior é suportado pela seguinte equação 2:

$$F = 2\pi\sigma\left(\frac{r_1^2}{r_2} - \frac{r_2^2}{r_1}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

A equação 2 representa a diferença da força capilar (F), onde σ corresponde à tensão superficial (N/m) e r_1 e r_2 são o raio maior e menor respectivamente do menisco do caudal de líquido, fig. 13b. Quando os raios se igualam a força capilar é igual a zero e a migração do cobalto cessa.

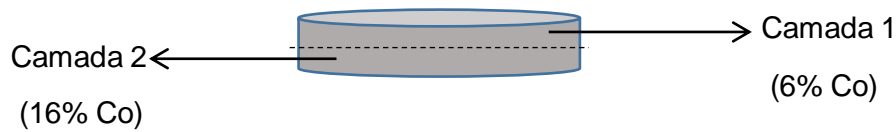


Figura 11-Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de cobalto em cada camada: camada 1 com 6% de Co e camada 2 com 16% Co.

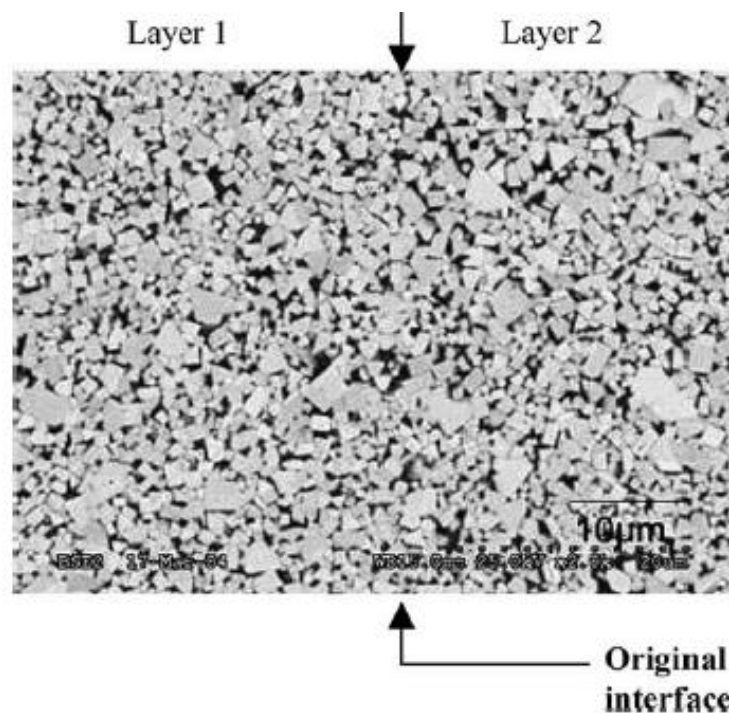


Figura 12-Imagem de SEM de uma microestrutura de WC-Co após sinterização, que inicialmente apresentava diferentes percentagens de Co: 6% de Co na camada 1 e 16% de Co na camada 2 [13].

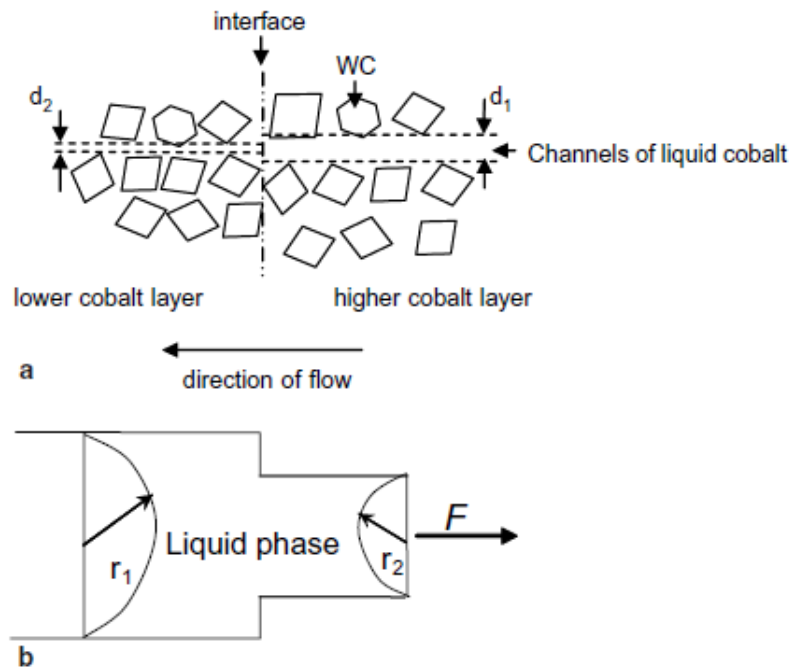


Figura 13-Diagrama ilustrativo dos canais líquidos formados durante (a) a sinterização de uma bicamada de WC-Co com tamanho de grão semelhante mas diferentes % de Co iniciais nas camadas. (b) Tubo cilíndrico capilar com duas secções de diferentes raios [13].

Variação da percentagem de carbono

A alteração da percentagem de carbono presente também foi estudada (tabela 2), tendo sido mantidas iguais a percentagem de Co (10%) e o tamanho de grão ($5\mu\text{m}$) nas duas camadas. A quantidade de carbono variou, isto é a camada 1 apresentava carbono acima da estequiometria com 6%, favorável a formar uma fase de grafite e camada 2 apresentava 5% encontrando-se abaixo da estequiometria e com propensão para formar fase eta (figura 14). Após sinterização a diferença de carbono entre as duas camadas provoca uma variação na microestrutura, surgindo um gradiente de composição de cobalto. A formação de fase eta e de grafite nas amostras era espectável se tivessem sido sinterizadas em separado, contudo dado que é uma pastilha única os resultados são diferentes, tal como é apresentado na figura 15 [13,15]. Inicialmente o teor de Co é igual a 10% nas duas camadas, contudo após a sinterização, observa-se um gradiente de cobalto tendo este migrado da camada com maior teor de carbono para a camada com menor teor de carbono. A camada que inicialmente tinha 6% de C apresenta, após sinterização, 8% de Co, enquanto que, na interface, o teor de Co é de 10%. Na camada com 5% de C ocorreu um aumento de Co, atingindo os 13%, contudo na extremidade dessa mesma camada ocorreu formação de fase eta acompanhada por um decréscimo no teor de co-

balto para uma quantidade inferior aos 10% iniciais. A formação de fase eta provoca uma redução na quantidade de cobalto líquido disponível, dado que parte dele se incorpora na fase eta. O surgimento da fase eta provoca uma diferença no volume de líquido entre as camadas originando a migração do cobalto em direção à zona com menos ligante disponível, que corresponde à zona de formação da fase eta, dado que o caminho médio livre tem uma dimensão menor, o que origina uma força capilar provocando o movimento do cobalto nessa direção [13].

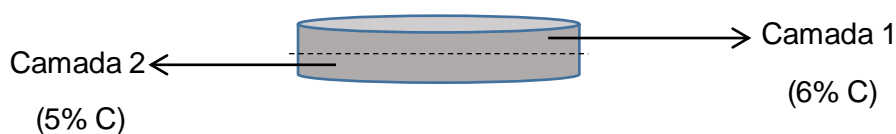


Figura 14-Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de carbono em cada camada: camada 1 com 6% de C e camada 2 com 5% C.

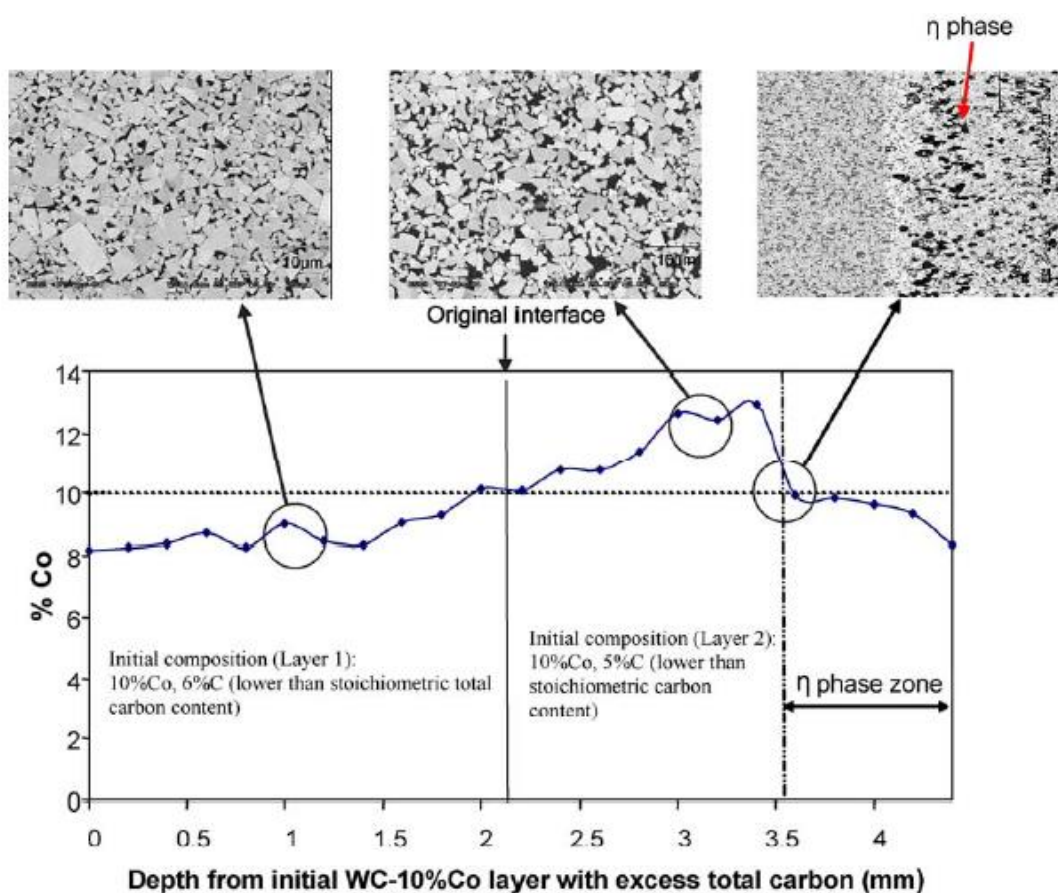


Figura 15-Distribuição de Co numa bicamada de WC-Co com teor de Co e tamanho de grão idênticos inicialmente, mas com uma quantidade de carbono inicial diferente, após sinterização a 1400 °C durante 1 hora [13].

Variação da quantidade de cobalto e carbono

De modo a analisar o impacto da alteração de dois factores na microestrutura final, variou-se o teor de carbono e cobalto presentes (tabela 2). Uma das camadas apresenta 6% Co e 6.1% C e a outra camada 16% Co e 4,7% C, tendo ambas as camadas um tamanho de grão de 5 μm (figura 16). Ambas as quantidades de carbono presentes estão fora da estequiometria dada a quantidade de cobalto presente. A variação destes dois parâmetros na composição dos graus permite saber-se qual dos parâmetros provoca um maior impacto na alteração da microestrutura. Após sinterização, a microestrutura de WC-Co não apresentou qualquer presença de fase eta ou grafite, demonstrando uma homogeneização total, tendo a fase eta reagido com a grafite que eventualmente surgiu durante a sinterização, e só se obteve WC disperso na matriz de cobalto sem a presença de fases indesejadas. Apesar da homogeneização do carbono, um gradiente de cobalto continuou presente tal como está representado na figura 17.

Comparando o gradiente de Co na presente amostra com amostra sem gradiente inicial de C observa-se na figura 17 que o resultado é muito diferente. Aquando da presença de carbono fora da estequiometria e diferentes concentrações de cobalto a uniformização do cobalto ocorreu em muito pouca quantidade variando apenas 3% em cada camada ao contrário da amostra sem gradiente de C onde o Co variou $\approx 6\%$ na camada 1 e $\approx 4\%$ na camada 2. A partir destes resultados, O. Eso e Z. Fang sugerem que o cobalto migra na direcção da difusão do carbono, e, neste caso, a diferença de carbono entre as duas camadas contrariou a migração do cobalto que tendia para a uniformização da microestrutura [13]. Os resultados apresentados suportam ideia de que a composição da fase líquida é um dos principais factores que influencia a pressão de migração da fase líquida durante a sinterização, sendo o gradiente de carbono o factor com maior impacto na composição, na alteração da energia interfacial sólido-líquido (γ_{SL}). Através de testes semelhantes aos anteriormente apresentados, onde duas camadas com diferentes quantidades de carbono foram analisadas, sugeriu-se que com uma maior percentagem de carbono está associada uma maior energia interfacial quando comparado com uma camada com menor percentagem de carbono. Com isto surgiu a hipótese de que a energia interfacial específica entre os grãos de WC e a fase líquida γ_{WC-Co} aumenta com a diminuição da percentagem de carbono na fase líquida. Por outras palavras, a pressão de migração do líquido é maior na camada com menor percentagem de carbono [16], [17].

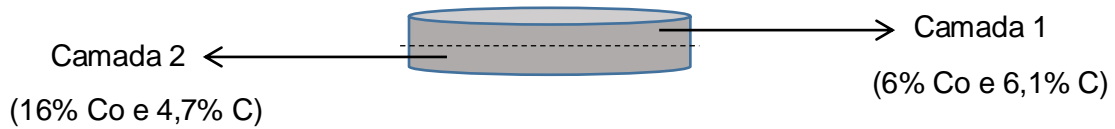


Figura 16-Esquema do provete cilíndrico com diferente teor de carbono e cobalto em cada camada: camada 1 com 6% de Co e 6,1% de C e camada 2 com 16% de Co 4,7% de C.

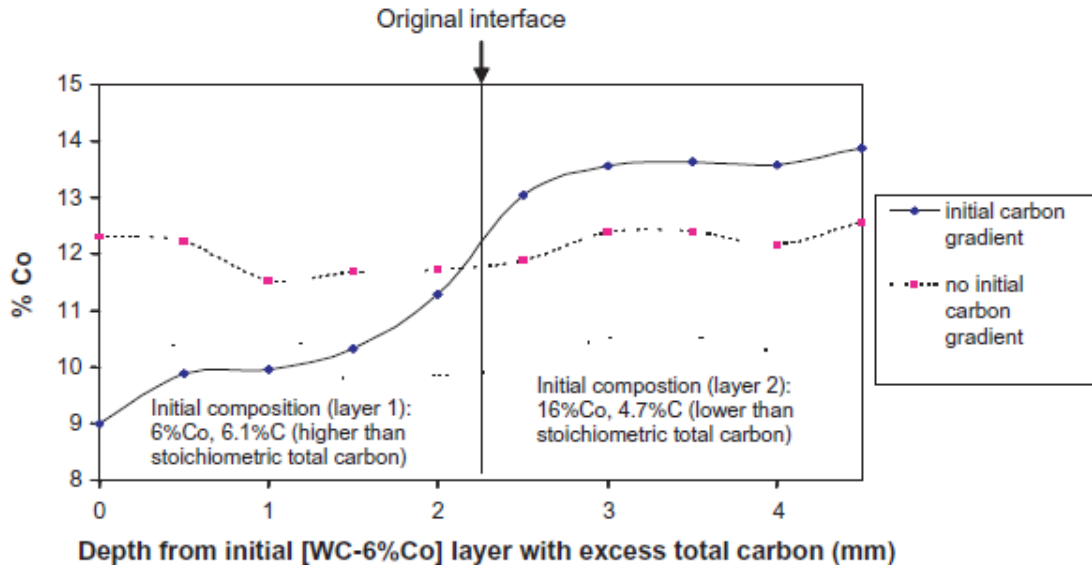


Figura 17-Gráficos comparativos da distribuição de cobalto numa bicamada de WC-Co tamanho de grão idênticos mas diferentes quantidades de carbono e %Co (linha sólida) e WC-Co com tamanho de grão semelhantes e quantidade estequiométrica de carbono, mas com diferentes %Co (linha pontilhada). As amostras foram sinterizadas a 1400°C durante 1 hora [13].

Variação do tempo de sinterização em materiais com bicamada

O efeito do tempo de sinterização na microestrutura foi também estudado numa das composições anteriormente descrita (tabela 2): uma das camadas apresenta uma quantidade de 6% C e outra com 5% de C, tendo ambas as camadas 10% de Co e tamanho de grão idêntico (tabela 2). Foi variado o tempo de sinterização tendo uma amostra sido submetida a 15 minutos de sinterização e outra 60 minutos (figura 18). Com o aumento do tempo de sinterização denotou-se uma redução da zona com fase eta que se formou devido à presença de um gradiente de carbono. Com um tempo de sinterização de 15 minutos, a espessura da camada com WC+Co+ η foi de $\approx 0,8$ mm, sendo que a amostra que foi sinterizada durante 60 minutos apresentava uma região equivalente com uma espessura menor, de 0,4mm. Para além da redução da espessura da região WC+Co+ η o pico de distribuição do Co e a interface de reação movem-se na direção da

extremidade da amostra onde se encontra a zona com fase eta. Estes resultados indicam que com o aumento do tempo de sinterização ocorre uma maior difusão do carbono que reage com a fase eta de modo a formar WC+Co sem fases indesejadas. Esta difusão é acompanhada por uma migração do cobalto na mesma direção.

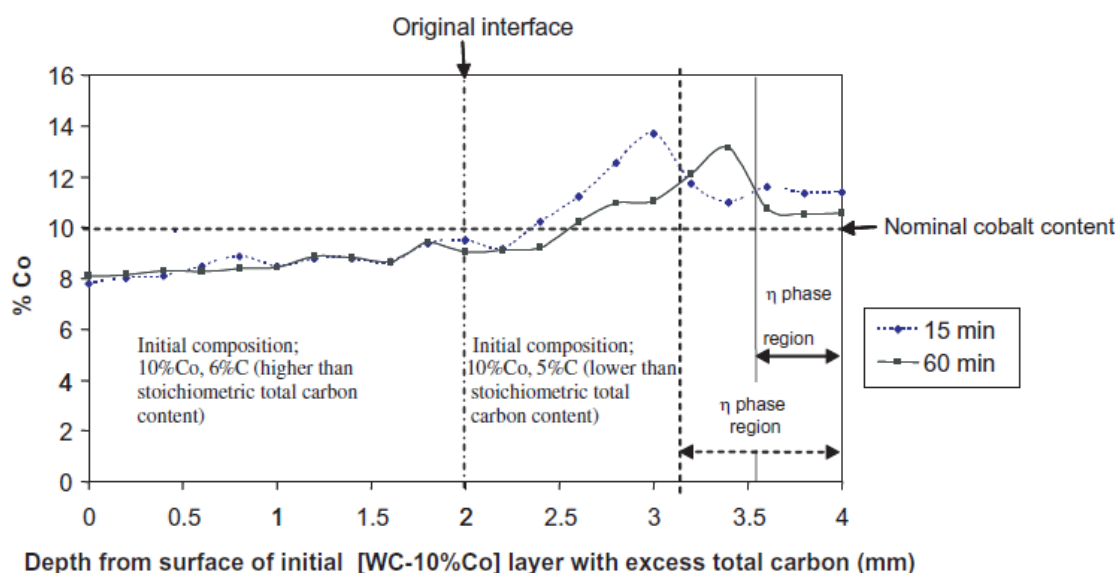


Figura 18-Efeito do tempo de sinterização na distribuição de Co numa bicamada WC-Co com uma quantidade de Co inicial e tamanho de grão inicial idêntico mas com diferentes quantidades de carbono [13].

Conclui-se que a sinterização tem como força motriz a pressão de migração do líquido, neste caso o Co. O líquido flui de uma zona com maior pressão para uma zona com menor pressão de líquido durante a sinterização. O fluxo de líquido pára quando a pressão de migração do líquido é uniforme em toda a estrutura. Esta pressão de migração pode ser alterada por diversos fatores, nomeadamente a energia interfacial entre o sólido e a fase líquida γ_{sl} , a energia interfacial entre os grãos da fase sólida γ_{ss} , o tamanho de grão, a fração de fase líquida presente numa região (u) e pelo número de coordenação dos grãos sólidos (n_c). Este último está dependente dos outros três factores (u , γ_{sl} e γ_{ss}) em muitos sistemas de sinterização, entre eles os do metal duro. A energia interfacial sólido-sólido é fixa para um dado sistema, sendo que a energia interfacial sólido-líquido varia com a composição do líquido. Dadas estas condições, a pressão de migração do líquido no sistema depende da fração em volume do líquido, do tamanho de grão das partículas de carboneto de tungstênio e da composição do líquido (rico em Co) (figu-

ra 19) sendo que o teor de carbono é um factor crítico na composição do líquido [13]– [15].

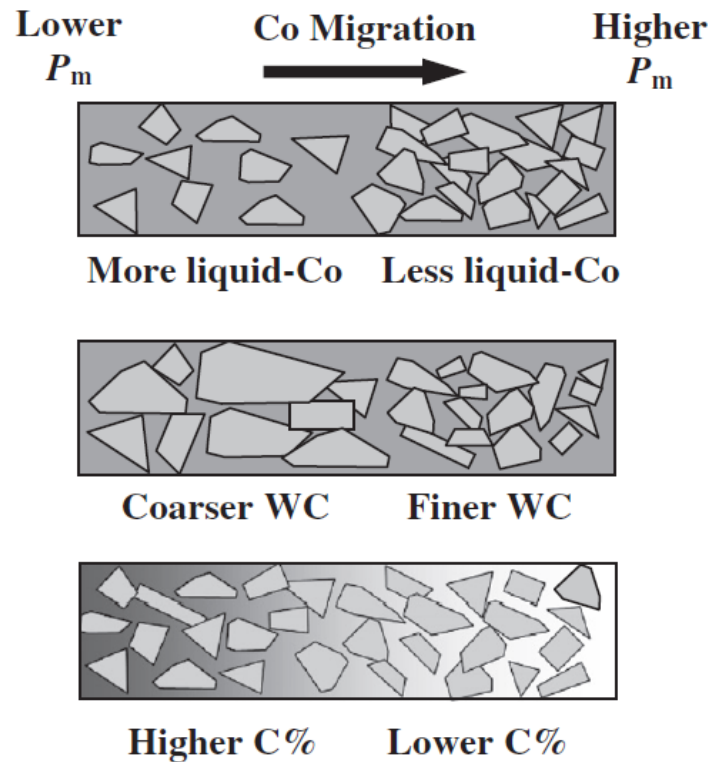


Figura 19-Direção da migração do cobalto consoante o gradiente de volume de líquido de cobalto, tamanho de grão e quantidade de carbono presente na fase líquida [18].

2.6 Características do metal duro

Os ensaios mecânicos normalmente realizados na indústria do metal duro para controlar as propriedades mecânicas englobam os ensaios de dureza (HV10 ou HV30), de tenacidade à fratura (Palmqvist) e resistência à rotura transversa (TRS). A dureza é um dos requisitos principais de uma ferramenta de metal duro, dado o seu campo de aplicações (figura 20), podendo variar devido a vários fatores, nomeadamente o tamanho de grão e teor de cobalto (figura 20).

Quanto menor o tamanho de grão, maior será a dureza do compósito WC-Co, por outro lado quanto maior o teor de fase ligante, i.e. Co menor a dureza (figura 20). Consoante o campo de aplicação existem compósitos com as características adequadas em termos de tamanho de grão e conteúdos de Co, de forma a obter a dureza

pretendida (figura 20). A indústria de maquinação do aço normalmente utiliza durezas mais elevadas entre os 1200 e 2200 HV30 (kgf.mm²), sendo estes os compósitos preferencialmente processados na empresa Palbit S.A..

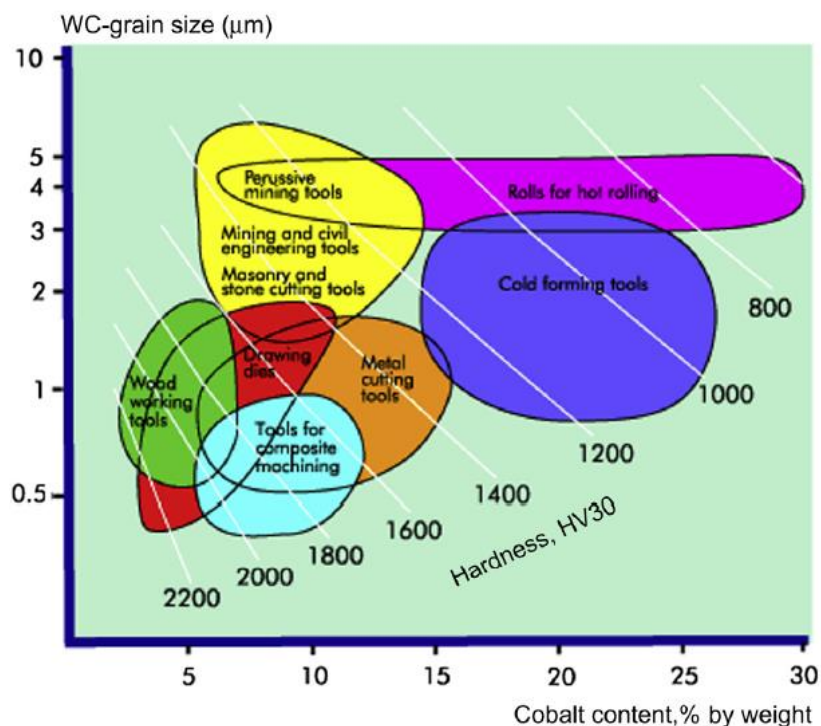


Figura 20-Aplicações do WC-Co consoante o tamanho de grão e teor de Co que provocam variações na dureza [4].

Na tabela 3 estão representadas características mecânicas e magnéticas de compósitos WC-Co com conteúdos de cobalto e tamanhos de grão variáveis. As características magnéticas são obtidas através de ensaios não destrutivos, permitindo o controlo de qualidade das peças. Observa-se na tabela 3 que o aumento do tamanho de grão provoca uma redução do valor de dureza, bem como uma redução do módulo de rotura transversa e uma diminuição da força coerciva (H.C.). O aumento do teor de cobalto nos compósitos com o mesmo tamanho de grão provoca uma menor dureza como referido anteriormente e, um aumento da tenacidade à fratura pois, o cobalto confere tenacidade e ductilidade ao metal duro. Denota-se também que uma menor percentagem de cobalto provoca um aumento da densidade. O valor da densidade do compósito diminui conforme o aumento do conteúdo de Co, devido à diferença de densidades, $d_{WC}= 15,63 \text{ g/cm}^3$ e $d_{Co}=8,9 \text{ g/cm}^3$ [4].

Tabela 3-Propriedades mecânicas e magnéticas do metal duro [4].

Tamanho de grão (μm)	Co (%pp)	d ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) $\pm 0,10$	H.C. (Oe)	HV10 ($\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$) ± 50	TRS (MPa)	KIC ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Extra grosso (>6)	6,5	14,9	55-75	1100	2200	-
	8,6	14,65	45-60	1050	2300	-
	9,5	14,55	50-64	1050	2300	-
Grosso (2,5-6,0)	6	14,95	130-160	1450	2800	-
	8	14,70	90-110	1250	2800	-
	10	14,50	75-110	1230	2900	-
	11	14,40	75-100	1150	2900	-
	15	14,00	65-90	1050	2800	-
Médio (1,3-2,5)	6	14,95	190-220	1600	2800	10,70
	8	14,70	160-200	1480	3000	11,80
	11	14,40	130-170	1320	3300	13,10
	15	14,00	110-150	1200	3200	15,20
	20	13,50	90-120	1050	3100	16,90
	26	13,00	70-100	870	2900	18,90
Submicrométrico (0,5-0,8)	4	15,10	350-450	1850	2000	-
	5	15,00	310-360	1800	-	9,60
	6	14,90	270-350	1750	-	9,90
	7	14,70	260-320	1700	-	9,00
	10	14,40	21-290	1620	-	10,70
	15	13,90	190-250	1400	3700	12,70

TRS- resistência à rotura transversa; K_{IC} -tenacidade à fractura

Capítulo 3 – Metodologia Experimental

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizados na mistura dos pós de composição virgem foram o carboneto de tungstênio (WC), dopado com carboneto de crômio (Cr_3C_2), utilizado como inibidor de crescimento de grão, o cobalto (Co) e outros carbonetos mistos, nas porcentagens indicadas na tabela 4.

Tabela 4-Matérias-primas e composição inicial (virgem).

Matérias-primas	% Ponderal	% O ₂	Fornecedor	Tamanho de grão (Fisher)
Carboneto de tungstênio (WC)	88,6	0,0381	Starck	0,8 μm
Cobalto (Co)	10	0,43	Eurotungsten	1,2 μm
Outros carbonetos	1,4	0,225	Treibacher	-

Para a produção do bimatéria foram também utilizados resíduos provenientes dos graus submicrométricos que constituem o pó reciclado, com tamanho de grão diferente do pó virgem dado que foram sujeito a um maior tempo de moagem. A composição destes resíduos também é ligeiramente diferente do pó virgem, sendo esta analisada no capítulo 4.1 dos resultados experimentais, onde a caracterização do pó reciclado será exposta.

3.2 Processamento de pós

Os pós descritos anteriormente foram preparados nas quantidades adequadas, sendo posteriormente processados segundo as etapas presentes na Palbit descritas no capítulo anterior, nomeadamente a moagem, a prensagem a desparafinação e a sinterização num forno Sinter-HIP.

Moagem/homogeneização e Secagem

A etapa de moagem e homogeneização foi realizada num moinho de bolas de carboneto de tungstênio com presença de solvente após a preparação dos pós (pesagem dos pós). A moagem no pó virgem teve uma duração de 48h com uma velocidade de 17 ± 1 rotações por minuto, tendo sido utilizado o tolueno como solvente. A introdução do

lubrificante apenas foi realizada após 24h de moagem de forma a facilitar a dispersão e homogeneização do composto orgânico. Este processo foi idêntico para as composições originais com parafina e PEG, mas para o pó reciclado o processamento é diferente como se descreve seguidamente.

Os resíduos de pó gerados dos processos de maquinação em verde, peças prensadas são separados por tamanho de grão. Posteriormente, os resíduos de pó são desaglomerados e submetidos a etapa de desparafinação. Finalmente os resíduos de pós são novamente homogeneizados no moinho durante 24h de forma a obter uma mistura mais uniforme dos componentes, WC e Co. Estes resíduos nesta fase são analisados quimicamente e, posteriormente, integrados novamente de forma parcial na preparação de novos banhos. Contudo dada a criação do bimatéria é necessária a adição de lubrificante de prensagem, sendo por isso adicionado o composto orgânico ao pó que é submetido a mais 24 horas de moagem, perfazendo um total 96 horas de moagem.

O moinho onde foi realizada esta etapa (figura 21) tem uma capacidade máxima de 200kg de pó e utiliza uma velocidade correspondente a 70-80% da velocidade crítica de modo a que ocorra uma redução de tamanho de partícula tendo esta uma forma pouco arredondada que posteriormente sofre um processo de granulação. A esta velocidade ocorre uma maior dispersão do Co no WC ocorrendo uma maior homogeneização [1].



Figura 21-Fotografia de dois moinhos de bolas utilizados na empresa Palbit S.A. com uma capacidade de 200kg.

No final da moagem a suspensão obtida é colocada em destiladores durante 8h a uma temperatura de 90 °C, sendo posteriormente colocados numa estufa de modo a completar a remoção do solvente.

Prensagem

A prensagem é uma etapa fundamental na indústria da pulverometalurgia podendo ser realizada manualmente ou de forma automática através de máquinas de controlo numérico computacional (CNC). Na Palbit esta etapa é realizada das duas formas, contudo para a realização deste projeto foi utilizada uma prensa uniaxial com sistema numérico CNC Komage S100. A compactação do pó, aquando do enchimento do molde, foi aumentada através de vibração, o que provoca acomodamento das partículas de modo a estas ocuparem menos espaço, ou, também através de vários enchimentos com pré-compactações entre eles. Este último método não é aplicável na empresa, no entanto neste projeto serão efectuados dois enchimentos do molde recorrendo a uma pressão de pré-compactação. A prensagem de uma peça cilíndrica com uma dimensão de altura maior comparativamente ao seu diâmetro gera uma distribuição de densidades maior devido ao atrito com as paredes da matriz. Uma pré-compactação auxilia na uniformização e redução da distribuição de densidades, especialmente no centro da peça. Esta distribuição de densidades é importante pois durante a sinterização podem surgir variações dimensionais demasiado acentuadas que não podem ser corrigidas através da maquinação das mesmas.

Para a realização da prensagem o pó foi pesado numa balança não incorporada na prensa onde se realiza a prensagem dos provetes. Após a pesagem das composições (1º) é introduzido o grau reciclado na matriz (2º) e uma pressão de pré compactação é aplicada para compactar apenas parcialmente o pó e de modo a que seja criado espaço para introdução do pó virgem (3º). Após a pré-compactação é introduzido o pó virgem (4º) e é feita a prensagem final (5º) para se obter uma peça suficientemente compactada. A peça é extraída e um novo ciclo de prensagem é iniciado (figura 22).

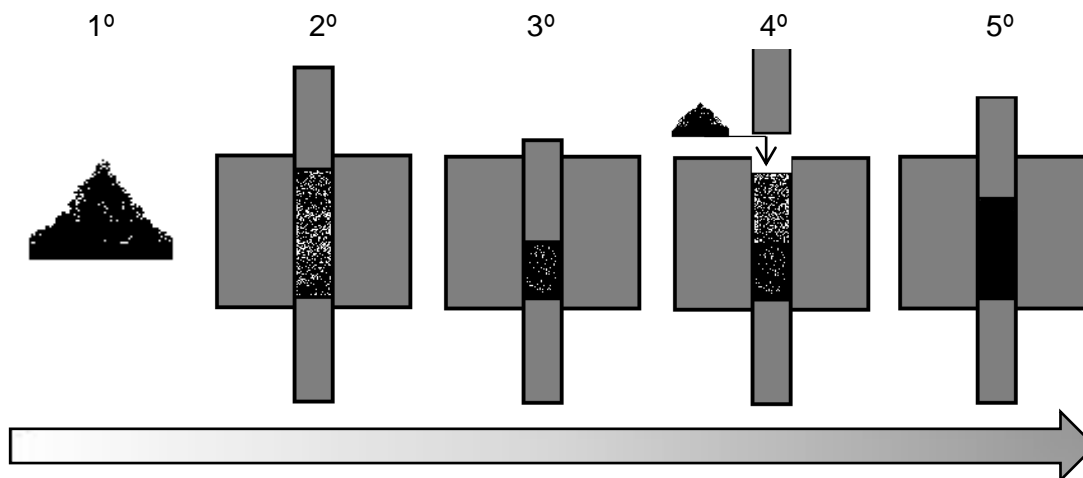


Figura 22-Esquema de prensagem com pesagem dos pós (1º), enchimento da matriz (2º), seguido de pré compactação (3º), finalizando com o segundo enchimento compactação final (4º e 5º).

A geometria dos provetes cilíndricos, amostragens 1 e 2, apresentam as dimensões em verde de 7,4mm de diâmetro e 20,25mm de altura e de respetivamente 6,0mm e 15,5mm após sinterização. Foram prensados 15 provetes em cada amostragem com 50%, 60% e 70% de incorporação de pó reciclado (5 provetes de cada por amostragem), com apenas alguns a serem analisados detalhadamente. As amostragens 1 e 2 distinguem-se pelo tipo de lubrificante utilizado e o ciclo térmico a que foram submetidas (tabela 5).

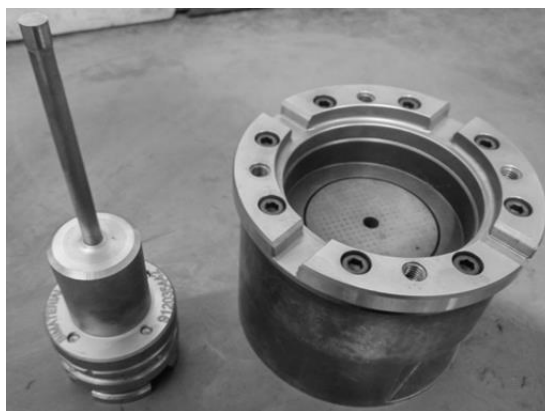


Figura 23- Matriz onde foi prensado o provete com o punção superior ao seu lado.

A etapa de prensagem assume uma importância significativa dado o facto do gradiente de composição ser afectado por diferenças de compactação dos pós.

As condições de prensagem são dependentes da geometria das peças e pó utilizado, fazendo-se variar a posição e velocidade dos punções para obter uma pressão de pré-compactação entre ≈ 76 - 106 MPa e uma pressão de compactação final igual a ≈ 200 MPa (tabela 5). A realização da pressão de pré-compactação altera o gradiente de densidades, provocando uma distribuição mais uniforme das mesmas. A diferença de densidades da peça em verde provoca aquando da fase de sinterização diferentes contrações na peça, podendo deixar esta com uma geometria irregular, que poderá ou não ser corrigida.

Tabela 5- Dados da prensagem para ambas as amostragens com parafina e PEG onde estão descritas as forças de compactação, pré-compactação, o lubrificante de prensagem utilizado e o ciclo térmico.

	Pressão de pré compactação	Pressão de compactação	Lubrificante	Ciclo térmico
Amostragem 1	≈ 71 - 106 MPa	200MPa	Parafina	1480°C 25bar
Amostragem 2	≈ 71 - 106 MPa	200MPa	PEG	1450°C 35bar

Desparafinação e Sinterização

A etapa que antecede a sinterização é a desparafinação, se tiver sido usada parafina como lubrificante. Nesta etapa os fornos são aquecidos até uma temperatura de 700°C ocorrendo a remoção da parafina e uma pré-sinterização. A parafina é removida muito antes de serem atingidas estas temperaturas, pois a 400°C já terá sido removida por sublimação com o auxílio de hidrogénio que serve como meio de transporte para o seu escoamento. Nesta etapa ocorrem perdas acentuadas de carbono, o que interfere com a estequiometria do material durante a sinterização, sendo susceptível a formação de fase eta, se a descarburização for significativa.

A etapa de sinterização das peças conformadas de metal duro realiza-se num forno Sinter-HIP. Quando é utilizado o lubrificante de prensagem parafina, a sinterização ocorre a uma temperatura de 1480°C, durante 1h, com uma atmosfera de hidrogénio e argon a uma pressão de 25 bar (o hidrogénio é sobretudo utilizado para facilitar a remoção do material ligante, enquanto o argon fornece a pressão média para densificação e remoção de vazio). Novos desenvolvimentos na empresa estão a ser realizados com o intuito de alterar o lubrificante de prensagem para PEG. O ciclo térmico para o lubrificante de prensagem PEG atinge uma temperatura de 1450°C durante 1h, em atmosfera de hidrogénio e argon com pressão de 35 bar. Este ciclo é mais económico pois ocorre uma redução da temperatura e permite um maior controlo da composição dos produtos, embora seja necessário um aumento da pressão de argon.

3.4 Análises Térmicas

Análise Dilatométrica

A análise dilatométrica foi realizada com o intuito de determinar o comportamento térmico dos graus (grau virgem e grau reciclado).

A análise dilatométrica foi realizada com provetes rectangulares com as dimensões de 3,8x3,8x15 mm. Estes foram introduzidos num dilatómetro criado no DEMaC, com várias partes constituídas por grafite (tubo, vareta, porta-amostra. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min até ser atingido um patamar de 1450 °C, com atmosfera de vácuo, cuja pressão foi de 10⁻⁵ bar. Esta técnica permite medir a retração linear que ocorre na amostra. As seguintes equações 3, e 4 representam a variável de retração (y) e a densidade relativa (ρ), respectivamente:

$$y = \Delta l / l_0 \quad (\text{equação 3})$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1-y)^3} \quad (\text{equação 4})$$

3.5 Análise granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi realizada no equipamento denominado Coulter Beckman Coulter LS 230 que realiza a contagem e medição de partículas suspensas numa solução de eletrólitos, neste caso uma solução aquosa onde o pó estava suspenso. Previamente à análise, a suspensão aquosa é agitada em banho de ultrassons

durante 1 minuto. A análise foi efectuada após a moagem e granulação dos pós utilizados.

3.6 Densidade

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada através do método de Arquimedes. Foi seguida a norma ISO 3369, determinando-se a massa das amostras em ar (m_1) e imersas em líquido (água) através do seu deslocamento (m_2). A equação 5 foi utilizada de forma a determinar a densidade das amostras, onde ρ_1 é a densidade do líquido em ar.

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_1}{m_2} \quad (\text{equação 5})$$

3.7 Difração de raios X

As análises de caracterização estrutural foram realizadas num difractómetro de raio X de modo a identificar as fases presentes. O equipamento utilizado foi um difractómetro Rigaku-Radiation Shield Bruker com uma ampola de cobre com o comprimento de onda, $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$. A tensão aplicada foi de 40 kV e 30 mA de corrente. Foi utilizado um monocromador de grafite localizado entre o cintilador e a amostra, permitindo a redução do efeito de fluorescência.

Os ângulos de varrimento da amostra tiveram uma variação entre 10° e 60° e um “tempo de passo” de 0,02 s.

3.8 Caracterização Microestrutural

Microscopia ótica

Durante este projeto foi utilizado um microscópio ótico Nikon Microphot de modo a observar e posteriormente fotografar indentações realizadas durante os ensaios de dureza, utilizando um dispositivo de captura de imagem Infinity1-3C-NS acoplado ao microscópio. Foram também efectuada observações das microestruturas óticas de forma a identificar a presença de fases indesejáveis e porosidade.

Microscopia electrónica de varrimento SEM

Para a análise da microestrutura foi utilizado microscópio electrónico de varrimento de modo a obter-se imagem de alta resolução e qualidade. O microscópio Hitachi SU-70 com uma resolução de 1 nm a 15 kV, tendo um potencial máximo de aceleração de 30 kV. Este equipamento está equipado com detetor de eletrões secundários e retrodifundidos, e permite, ainda, microanálises de dispersão de energia de raios-X/detetor (Brunker, Quantax 400). Foi também utilizado o microscópio electrónico de varrimento Hitachi S4100) com um potencial de aceleração de 30kV equipado com detectores de eletrões secundários e retrodispersados e análise química por espectroscopia de dispersão de energias de raios-X (EDS) Rontec.

Na preparação de amostras de modo a serem levadas ao SEM, foram efectuados os seguintes passos: embutimento das amostras em resina acrílica utilizando o equipamento Struers CitoPress-5. Após o embutimento, as amostras foram polidas com várias lixas, começando numa P80 (tamanho de partícula de 201 μ m) até uma P2500 (tamanho de partícula de 8,4 μ m), finalizando com um polimento com pasta de diamante com 3 μ m e posteriormente 1 μ m. Para se observar na microestrutura as fronteiras de grão, recorreu-se a um ataque químico com Murakami's (10g de NaOH; 10 g K₃Fe(CN)₆, 100 ml de água destilada) durante 1 min. As imagens obtidas através deste método foram submetidas ao software ImageJ, medindo-se o tamanho de grão através do método de intersecção de linhas, com um número mínimo de trezentas intersecções.

3.9 Caracterização Química EDS

A caracterização química das amostras foi realizada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), técnica esta que permite uma análise quantitativa dos elementos presentes. O equipamento utilizado foi um Quantax 400 da marca Bruker que está acoplado ao equipamento SEM (Hitachi S-4100), tendo este equipamento uma sensibilidade de 1000ppm.

3.10 Caracterização Mecânica

Dureza

Os ensaios de dureza mais comuns na indústria do metal duro podem ser de Rockwell (indentador cônico de diamante) ou de Vickers (indentador piramidal de diamante), sendo na Europa mais comum ensaios de dureza de Vickers de 10 Kg e 30 Kg (máximo possível) enquanto nos EUA os ensaios de Rockwell são os mais realizados.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados no equipamento Matsuzawa DVK-1 com um indentador de diamante em forma de pirâmide com um ângulo de 136 ° entre cada aresta.

A carga aplicada durante a indentação foi de 30 Kgf de modo a ser possível a análise da tenacidade à fractura (Palmqvist). A velocidade de indentação foi de 200µm/s, com uma permanência de 35 segundos durante a indentação.

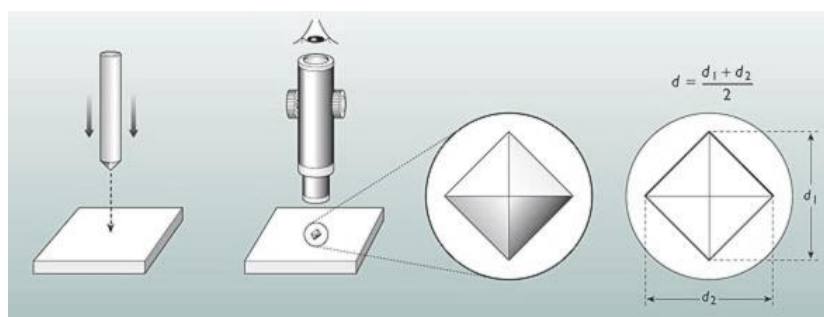


Figura 24-Esquema de uma indentação de Vickers e respectiva medição das diagonais [12].

O ensaio de penetração seguiu a norma ISO 3878. Esta determina que o penetrador com a forma geométrica de uma pirâmide é aplicado numa superfície polida. As forças aplicadas podem variar entre 9,807 N (HV1) e 490,35 N (HV50). O ensaio utilizou uma força de 294,1 N (HV30). Através da medição das diagonais d_1 e d_2 como mostra a figura 24 obtém-se a dureza de Vickers 30 kgf através da aplicação direta na equação 6:

$$HV = \frac{2F \times \frac{\sin 136^\circ}{2}}{d^2} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde d corresponde à média das diagonais d_1 e d_2 em milímetros e F é a força aplicada em kgf. Estas foram obtidas através de fotos num microscópio óptico e as dimensões determinadas através do software ImageJ.

Tenacidade à fratura

No desenvolvimento de um produto que estará sujeito a aplicações mecânicas consideráveis, a determinação da tenacidade à fratura é fundamental de modo a saber qual a capacidade do material resistir à fratura após a aplicação de uma força. A tenacidade à fratura é denominada K_{IC} , sendo esta determinada após a consideração de que a tensão crítica do material corresponde à sua resistência à fratura sem que ocorra fissuração.

Esta medição da tenacidade à fratura é obtida após um ensaio de Vickers de 30 kgf, onde surgem fissuras nos vértices da indentação que permitem através do método de Palmqvist determinar a tenacidade à fratura (figura 25).

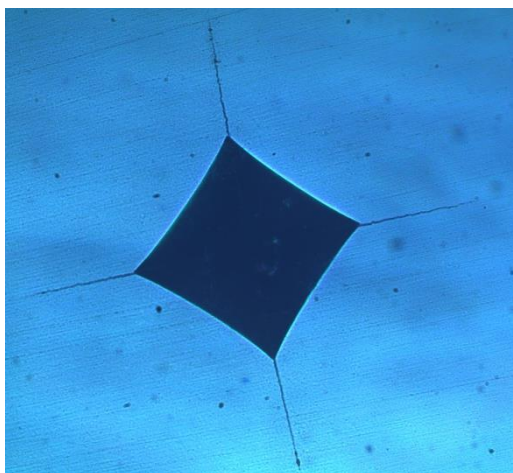


Figura 25-Indentação de Vickers 30 kgf.

Para a medição da tenacidade à fratura foi utilizada a equação de Ponton (equação 7):

$$K_{IC} = 0.087 \times \sqrt{H \times W} \quad [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (\text{Equação 7})$$

Onde H corresponde à dureza e W ao cociente entra a pressão aplicada e o somatório da distância de todas as fissuras.

Este método requer um polimento bastante fino da superfície das amostras e uma medição do comprimento das fissuras bastante cuidadoso, medição esta que foi efectuada com o software ImageJ, cujas imagem foram retiradas através da microscopia ótica anteriormente mencionada.

3.11 Caracterização Magnética

Balança magnética (saturação magnética)

O controlo das características microestruturais e das propriedades tecnológicas do metal duro é efectuado através de várias técnicas destrutivas e não destrutivas. Os ensaios magnéticos, são não destrutivos, podendo por isso comercializar-se as peças que foram analisadas, e apresentando uma vantagem em relação aos restantes métodos de caracterização destrutivos.

As análises magnéticas são amplamente realizadas na indústria do metal duro, nomeadamente a balança magnética (BMS) e a força coerciva (H_c). A balança magnética consiste na pesagem de amostras antes e após saturação magnética do cobalto ferromagnético (ligante). O valor obtido em percentagem corresponde ao cobalto livre na estrutura WC+Co. Através dos valores obtidos é ainda possível determinar a quantidade de tungsténio dissolvido no cobalto. A presença de outros elementos na amostra, tais como ferro (Fe), crómio (Cr), níquel (Ni) e tungsténio (W) influenciam os valores de balança magnética, podendo provocar pequenas alterações [19,20].

A formação de fases indesejadas durante a etapa de sinterização devido a quantidades de carbono fora da estequiometria, tal como a fase eta, implica consequentemente, uma redução do valor de balança magnética pois a formação de fase eta consome Co.

A análise da saturação magnética dos provetes que indica a percentagem de cobalto livre foi efectuada numa balança magnética Foerster Koerzimet 1.097 MS. Este teste consiste em pesar as amostras em ar e depois num campo magnético forte, este método tem como nome a balança de Sucksmith.

Força coerciva (H_c)

A força coerciva é a resistência que o material oferece a ser desmagnetizado, após ter atingido saturação magnética. Este valor da resistência depende da mobilidade das paredes de Bloch, estas que representam as fronteiras das regiões magnetizadas na mesma direção (domínios de Weiss). A diminuição do tamanho de grão aumenta o número de domínios de Weiss provocando um aumento da força coerciva. Através dos valores de força coerciva é possível retirar várias ilações, nomeadamente sobre a distribuição do cobalto, que quanto menor a sua quantidade entre a fase dispersa (caminho médio livre) maior o valor de força coerciva. Uma maior quantidade de tungsténio dissolvido no ligante também provoca um aumento da força coerciva (devido a quantidade incorreta de carbono). Tensões mecânicas presentes no ligante também provocam um aumento da força coerciva [17-19, 21].

A força coerciva foi determinada num equipamento Foerster Koerzimet 1.097 HCJ, segundo a norma ISO 3326. As unidades do SI são [kA.m^{-1}], contudo na indústria do metal duro a unidade mais comum é o Oersted (Oe), sendo por isso esta unidade a utilizada.

Capitulo 4 – Resultados e discussão

4.1. Caracterização das composições

Para a realização deste projeto utilizaram-se dois pós de um grau de metal duro submicrométrico, nobre (designação virgem 1 e virgem 2) e outro pó de resíduos resultantes de vários graus submicrométricos, i.e. com diferentes conteúdos de cobalto, mas com tamanhos de partícula semelhantes. O grau virgem é preparado com matérias-primas WC e Co adquiridas a fornecedores certificados, sendo submetido a etapas de moagem, destilação, secagem e granulação. A diferença entre os dois pós virgem 1 e virgem 2 justifica a utilização de dois tipos de pós. Por outro lado, os resíduos provenientes de peças rejeitadas durante o processo de prensagem e maquinação em verde são classificados segundo a classe granulométrica e a composição. A classe de resíduos é posteriormente desparafinada e submetida a uma etapa de moagem de cerca de 24h de forma a misturar uniformemente todos os componentes. Nesta fase a empresa realiza um XRF ao pó de resíduo, contudo este foi submetido a mais 24 horas de moagem de modo a ser adicionado lubrificante orgânico, necessário para a realização do projeto. Após destilação e secagem, foram feitas análises aos elementos existentes na classe de resíduos por fluorescência de raios-X (XRF). Os resultados obtidos foram convertidos de modo a que os compostos fossem apresentados na forma de carbonetos. Os resultados de XRF estão expostos na tabela 6.

Tabela 6-Composição do pó virgem e composição do pó reciclado através de uma análise de XRF.

Elementos e Compostos	Composição (%pp)		
	<i>Reciclado</i>	<i>Virgem 1</i>	<i>Virgem 2</i>
Co	9,96	10,00	10,00
WC	87,63	88,60	88,60
Ni	<0,05	-	-
Fe	<0,10	-	-
Outros Carbonetos	2,36	1,4	1,4
Total	~100	~100	~100
Quantidade de carbono total	5,67	5,65	5,62
Lubrificante	Parafina (2%)	Parafina (2%)	PEG (2%)

É observável uma pequena contaminação de níquel e de ferro (Tabela 6), ambas com origem provável na etapa da reciclagem, proveniente de outros graus que por vezes não são devidamente separados, contudo dado que são em quantidades muito pequenas, inferiores a 0,05% e a 0,10% (%pp) respectivamente, não é expectável uma influên-

cia significativa durante a etapa de sinterização ou nas medições magnéticas das amostras. A composição do grau reciclado apresenta uma percentagem de cobalto ligeiramente inferior a 10%, próximo da composição da composição virgem (10% Co). Os carbonetos restantes num teor de 2,36% são constituídos por carbonetos de cromo, tântalo, nióbio e titânio que têm a função de controlar o crescimento de grão.

O grau virgem 1 tem um conteúdo superior de carbono adicionado porque como tem parafina como lubrificante de prensagem necessita de uma etapa separada de desparafinação, o que implica uma descarburização superior após a etapa de sinterização. Por outro lado, o grau virgem 2 não necessita de uma adição de carbono porque a etapa de remoção do lubrificante de prensagem é efectuada no mesmo ciclo de sinterização. Como o grau reciclado não foi submetido a qualquer acerto na adição de carbono, pretende-se experimentar o seu comportamento utilizando dois tipos de lubrificante com remoção destes num ciclo separado ou juntamente com o ciclo de sinterização.

A composição do grau virgem tem um tamanho submicrométrico de grão, isto é a sua distribuição de Fisher é de $0,8 \mu\text{m}$ (valor do WC indicado pelo fornecedor). Após moagem durante 48h, é expectável uma redução do tamanho de partícula do WC, no entanto durante a moagem ocorre uma distribuição uniforme do ligante dúctil cobalto em torno das partículas de WC que origina um acréscimo do tamanho dos aglomerados de partícula. A classe dos resíduos é submetida a mais 24h de moagem de forma a distribuir mais homogeneamente todos os constituintes bem como a desagregar os compactos de prensagem, transformando tudo em pó. Esta uniformização é fundamental pois os resíduos utilizados provêm todos de graus com o mesmo tamanho de grão mas diferentes composições, especialmente no que respeita o teor de cobalto. Posteriormente, de forma a adicionar o lubrificante de prensagem submeteu-se a mistura a mais 24h, totalizando um total de 96h de moagem.

Após moagem e granulação foi efectuada uma análise de distribuição granulométrica (figura 26), tendo os pós virgem sofrido uma moagem de 48 horas e o pó reciclado de 72 horas. De modo a realizar a análise de distribuição granulométrica foi necessária a remoção do lubrificante de prensagem dos pós, dado que a parafina não se dissolve em água, que é meio da suspensão. A distribuição do tamanho de grão dos graus virgem (1 e 2) foi semelhante. A distribuição de tamanhos de partícula de ambos os pós encontra-se aproximadamente entre $0,12 \mu\text{m}$ e $7,68 \mu\text{m}$, sendo que a maior percentagem de partículas está entre $0,96 \mu\text{m}$ e $3,84 \mu\text{m}$. Esta distribuição é próxima tendo em conta a distribuição de Fisher ($0,8\mu\text{m}$) provavelmente ocorreu pois a formação de aglomerados. Ape-

sar dos diferentes tempos de moagem entre os graus virgem e reciclado, todos seguem o mesmo tipo de distribuição, não havendo uma diferença do valores de distribuição granulométrica, provavelmente por causa da formação de aglomerados de partículas.

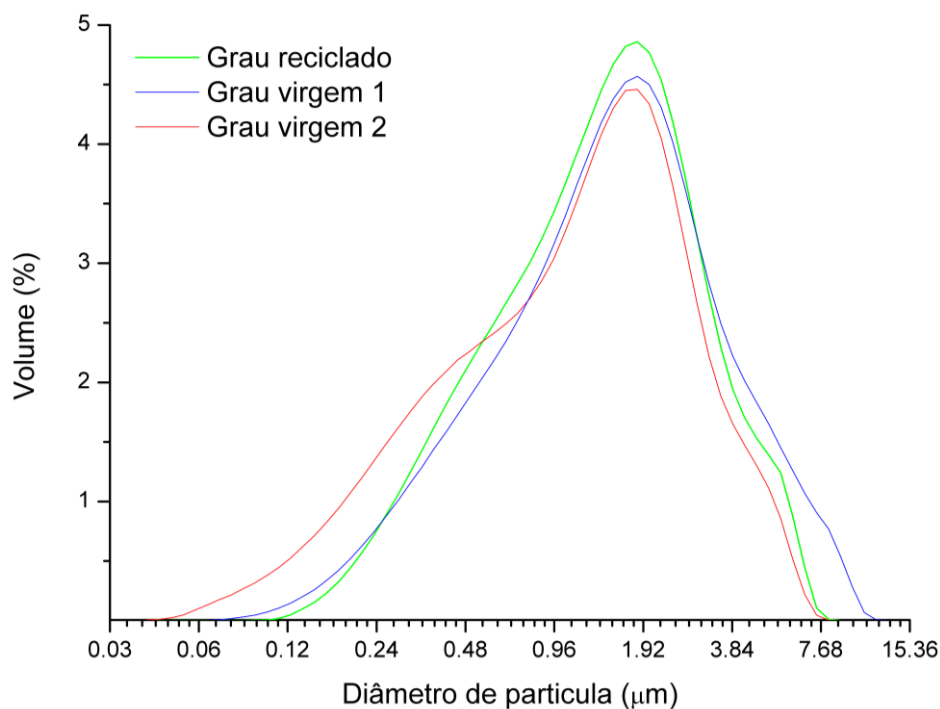


Figura 26-Gráfico de uma análise de distribuição granulométrica dos graus virgem 1 e 2 e do grau reciclado.

Através de análise de microscopia electrónica (SEM) foram observados os diferentes pós utilizados (figura 27). A figura 27a respectivamente ao pó de resíduo sem incorporação de parafina (apenas com 72 horas de moagem) e na figura 27b o pó de resíduo com parafina (com 96h de moagem). Observa-se que a adição de um lubrificante provoca a aglomeração das partículas, formando aglomerados com forma aproximadamente esférica que auxilia posteriormente o processo de prensagem. As imagens de SEM 27c e 27d são respeitantes aos pós virgens 1 e 2, respetivamente. Denota-se que todos os pós apresentam geometrias semelhantes apesar dos diferentes compostos orgânicos utilizados (Parafina e PEG) que funcionam como lubrificantes de prensagem.

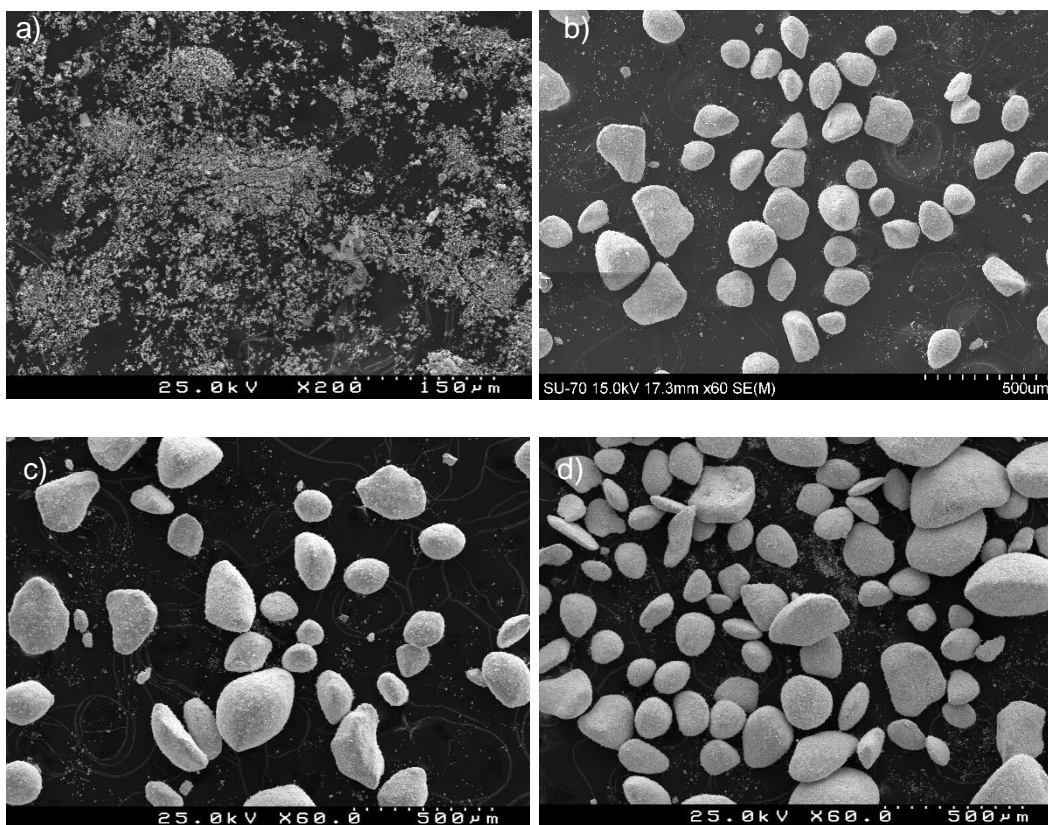


Figura 27-Microscopia electrónica de varrimento (SEM) de pó reciclado sem parafina (27a), pó reciclado com parafina (27b), pó virgem 1 (27c) e pó virgem 2 (27d).

Os pós reciclados, virgem 1 e 2, com composto orgânico, foram submetidos a uma análise de raios X de modo a determinar as fases presentes nas amostras (Figura 28). Observam-se picos de intensidade característicos do carboneto de tungsténio (WC) a $\approx 31^\circ$, 35° e 48° para todos os pós. O pico de cobalto está ausente dada a sua baixa percentagem na composição, aliada ao facto de ser ferromagnético.

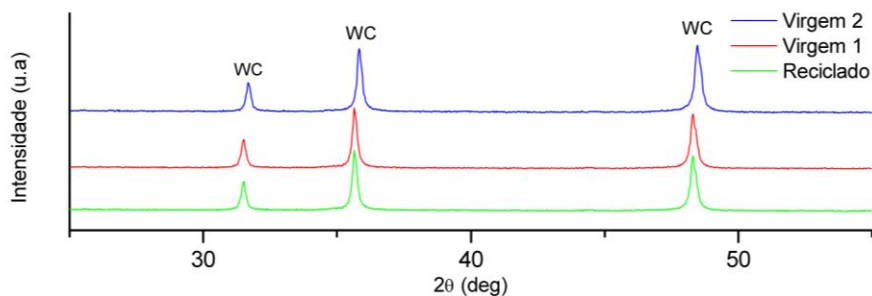


Figura 28- Análises de DRX dos pós virgem 1 e 2 e do pó reciclado, todos com a lubrificante de prensagem (parafina e PEG respectivamente).

Os pós de composição reciclada, virgem 1 e 2, foram sinterizados de modo a serem observadas as suas características individualmente para critérios comparativos com o bimaterial (tabela 7). Os provetes, sinterizados com cada um dos pós anteriormente caracterizados, foram submetidos a análises de densidade, de balança magnética e força coerciva, bem como análise de porosidade e dureza. Estas análises são fundamentais para a empresa dado que é através das características destes provetes sinterizados que são aprovados os pós que os constituem. Antes de cada lote de pó ser utilizado para produção, 3-4 provetes seguem o ciclo térmico e são analisados de modo a garantir que o lote de pó apresenta-se as condições necessárias para a produção de peças em metal duro.

Tabela 7- Características dos provetes sinterizados através dos pós virgem com PEG e com parafina, bem como com pó reciclado.

Composição do pó	Densidade do provete sinterizado (g/cm ³)	Balança magnética (% de Co livre)	Força Coerciva (Oe)	Dureza HV10 (Ciclo de sinterização	Porosidade
Virgem 1	14,29	8,30	255	1588	1480 °C	A00B00C00
Virgem 2	14,35	8,55	266	1560	1450 °C	A00B00C00
Reciclado	15,59	6,16	339	1717	1480 °C	A00B00C00

Ambas as composições virgens têm a balança magnética e a força coerciva dentro dos limites especificados pela empresa de modo a que durante a sinterização das peças não ocorra formação de fase eta ou de grafite (ver diagrama WC-Co, figura 4, pág. 12). A composição de resíduos apresenta uma balança magnética inferior ao limite mínimo e a força coerciva superior ao limite máximo. Estes valores indicam uma redução do cobalto livre por reação com o carboneto de tungsténio, formando-se fase eta, M6C (provavelmente ocorreu uma descarburização porque foi novamente submetidos a uma moagem de 24h, e não se efetuou qualquer acerto ao carbono). As durezas de Vickers são as esperadas para as composições virgens, sendo superior para a composição de resíduos, sendo uma possível causa a formação de fase eta, que é uma fase mais dura.

As amostras virgens e recicladas não apresentam qualquer microporosidade, macroporosidade ou presença de grafite (A00B00C00) tal como se observa na figura 30A e 30B. A amostra de pó virgem 2 (PEG) também não apresentou qualquer tipo de porosidade tendo também sido aprovada em laboratório.

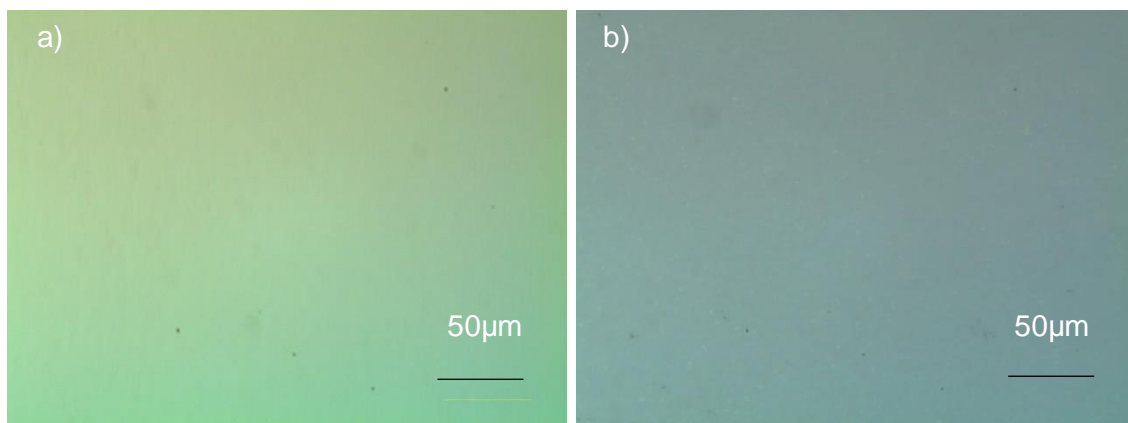


Figura 29-Microestruturas de provetes sinterizados de grau virgem1 (a) e do grau reciclado (b).

4.2 Processamento do bimatéria

Prensagem

Durante a prensagem dos provetes cilíndricos (figura 30) foram alterados diferentes parâmetros, nomeadamente a força de pré compactação, a velocidade dos punções superior e inferior e ainda a quantidade de pó reciclado.

A pressão de pré compactação (71-106 MPa) teve como objectivo aumentar a compactação na zona da interface, com diminuição do gradiente de densidades, reduzindo-se assim os empenos aquando da sinterização. Esta pré-compactação teve ainda como objectivo permitir o segundo enchimento da matriz com o pó diferente, dado que a altura da matriz não permitia um único enchimento.

A quantidade de pó proveniente de resíduos foi variada entre 50% e 70 % de modo a saber a quantidade de resíduos que é possível incorporar, mantendo a zona de trabalho da peça com o pó virgem com as propriedades necessárias, isto é a dureza e a tenacidade à fractura, bem como a balança magnética e a força coerciva dentro dos padrões de qualidade da empresa.

As composições podem ter como lubrificante de prensagem a parafina ou o polietilenoglicol (PEG), sendo estes adicionados na proporção de 2% pp. (tabela 6). A principal diferença está na etapa de remoção do lubrificante, que no caso da parafina é realizado num forno independente do forno de sinterização, havendo uma etapa intermédia de desparafinação (tabela 8). Por outro lado o PEG é removido no mesmo ciclo de sinterização, denominado de ciclo direto (tabela 8), que traz potenciais benefícios ao ciclo

produtivo da empresa, especialmente a nível económico e de controlo de qualidade das peças produzidas.

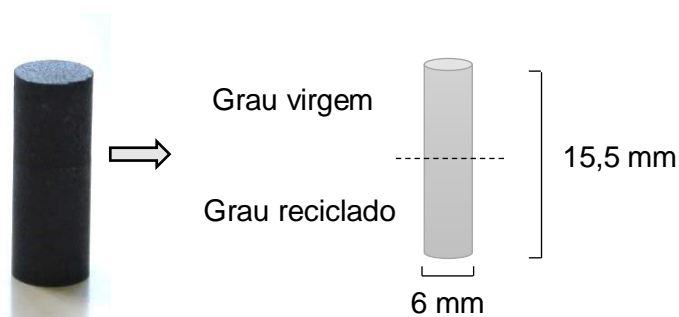


Figura 30-Provete de bimatéria obtido (esq.) e respetivo esquema (dir.)

Tabela 8-Composição das diferentes amostras com diferentes incorporações de resíduo.

Bimatéria	Percentagem de incorporação de resíduo	Grau virgem	Ciclo térmico
A50-Parafina	50%	Virgem 1	Desparafinação (600°C) e sinterização (1480°C)
Amostra 3	60%		
Amostra 4	70%		
A50-PEG	50%	Virgem 2	1450°C - Direto

Sinterização

Previamente à sinterização dos provetes cilíndricos foram realizadas análises dilatométricas a provetes paralelepípedicos de modo a analisar e comparar o comportamento do pó virgem e do pó reciclado, avaliando o efeito da reciclagem do pó no ciclo térmico. Na figura 31 está representada análise dilatométrica das composições de grau reciclado, virgem e bimatéria onde se observa a variação da percentagem de retração com a variação da temperatura. A percentagem de densificação em função da temperatura foi calculada a partir da medição inicial e final da densidade dos provetes (calculada geometricamente). As 3 curvas dilatométricas apresentam uma forma idêntica, com uma taxa de densificação muito elevada entre as temperaturas de $\approx 900^{\circ}\text{C}$ e $\approx 1100^{\circ}\text{C}$, e, posteriormente, uma taxa de densificação mais lenta a temperaturas mais elevadas com densificação na presença de fase líquida. A composição reciclada apresenta uma maior retração a temperaturas mais baixas, indicando maior sinterização em estado sólido, sendo comple-

ta com sinterização com presença de fase líquida. A retração linear é iniciada temperaturas mais reduzidas atingindo no final $\approx 23\%$ (tabela 9), sendo que a percentagem de densificação associada é a mais elevada, de $\approx 96\%$. A amostra de composição virgem apresenta a menor percentagem de retração com $\approx 20\%$, atingindo uma densificação de $\approx 87\%$. O bimaternal apresenta uma percentagem de retração intermédia com $\approx 22\%$ e uma densificação de $\approx 93\%$. A amostra proveniente de resíduos apresenta uma maior retração a temperaturas mais baixas possivelmente devido a um menor tamanho de grão que facilita os processos de sinterização em fase sólida. Esta composição atinge uma maior densificação com a formação de fase líquida quando comparada com as restantes amostras. A amostra de bimaternal segue uma retração semelhante à amostra virgem, contudo a uma temperatura um pouco superior a 1100°C continua a retrain e consequentemente a densificar, possivelmente devido à presença da zona da amostra com possivelmente menor tamanho de grão (50% da amostra). Apesar desta retração e densificação a amostra de bimaternal apresenta-se sempre abaixo da amostra se pó reciclado com, possivelmente, menor tamanho de grão devido ao maior tempo de moagem (96h) [11,22].

Tabela 9-Resultados obtidos durante a análise dilatométrica ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1450°C) para as composições recicladas, originais e a junção de ambas numa proporção 50/50 (bimaternal).

Pó utilizado	Densidade inicial (%)	Densidade final (%)	Retração (%)
Reciclado	54	96	23
Virgem	53	87	20
Bimaternal	52	93	22

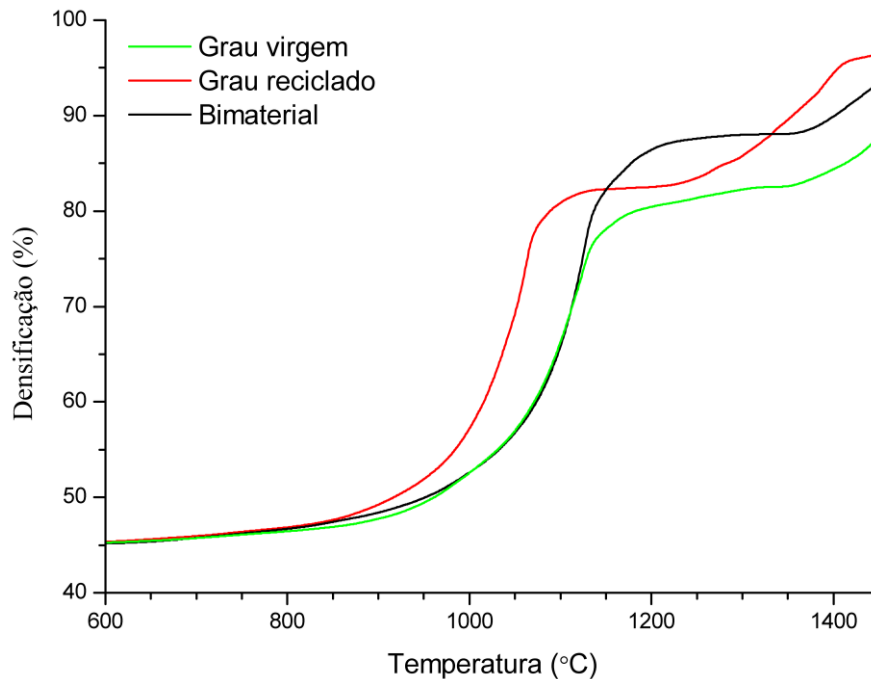


Figura 31-Dilatometria de dois provetes, um com pó reciclado, um com pó virgem e outro com ambos os graus com o nome de bimaterial, onde se observa a densificação com a variação da temperatura.

4.3 Caracterização do bimaterial

Durante o projeto foram realizadas 2 ensaios variando-se a percentagem de incorporação de pó reciclado, o tipo de pó virgem utilizado e o ciclo térmico a que foram submetidas as amostras (tabela 8). Os provetes obtidos após sinterização são idênticos ao provete da figura 30. Dos dois ensaios realizados foram selecionadas duas amostras, 1 e 2, cujos resultados da sua caracterização observam-se na tabela 10. Foram selecionadas as amostras 1 e 2 para uma análise mais detalhada, pois possuem 50% de incorporação de pó reciclado e são constituídas por dois pós virgem diferentes o que implicou ciclos térmicos diferentes. O maior interesse por parte da empresa foram as análises às amostras 1 e 2, contudo também foram analisados provetes com diferentes incorporações de pó reciclado, de modo a analisar as alterações da dureza ao longo da altura dos provetes.

Não foi realizada medição de carbono aos provetes de bimaterial durante o seu processamento e posterior à sinterização dado que o equipamento se encontrava indisponível.

Tabela 10-Resumo das propriedades mecânicas, físicas e magnéticas das amostras 1 e 2.

Amostra	Zona da amostra	Distância (mm)	Densidade (g/cm ³)	%Co	BMS (%Co livre)	Força coerciva (Oe)	HV30	Palmqvist	
A50-Parafina	Virgem 1-> reciclado	1	2,54	14,34	9,93	6,702	276	1653	10,50
			5,08		10,40			1658	9,70
		2	7,62		12,66	7,322	305	1623	10,40
			10,16		12,31			1618	10,90
		3	12,7		11,29	7,257	314	1619	10,40
			15,24		12,25			1624	10,00
A50-PEG	Virgem-2-> reciclado	1	2,54	14,36	17,44	7,985	296	1555	10,10
			5,08		17,81			1567	10,70
		2	7,62		15,71	7,77	299	1627	9,97
			10,16		15,63			1608	9,98
		3	12,7		16,4	7,238	289	1637	10,00
			15,24		12,34			1649	10,40

Caracterização estrutural e microestrutural

A análise de raios X da A50-Parafina é observada na figura 32. Os resultados não indicam a presença de fase eta, esta que era indesejável, denotando-se apenas os picos comuns ao carboneto de tungstênio (WC) a 31°, 35° e 48° e o pico do cobalto (Co) a 44°. Este apresenta menor intensidade pois está presente em menor percentagem e é ferromagnético, o que interfere com o ensaio de DRX. Foram realizados vários ensaios a provetes das duas amostragens, obtendo-se em todos resultados idênticos, incluído na A50-PEG.

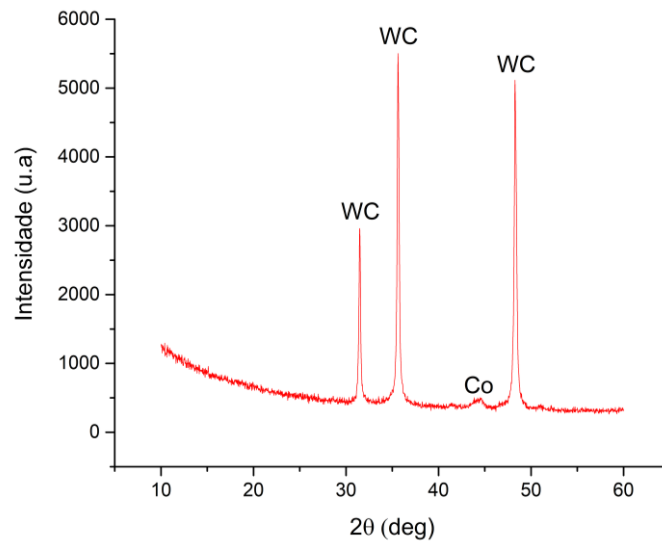


Figura 32-Análise de raios X de um provete sinterizado da A50-Parafina.

Após ensaios de microscopia ótica não se observou qualquer tipo de microporosidade ou macroporosidade no bimatierial. Também não foi detectada qualquer presença de carbono em ambas as amostras 1 e 2 (A00B00C00) ou fase eta. Na figura 33 está representada uma imagem de microscópio ótico da A50-Parafina, sendo que para a A50-PEG, os resultados foram semelhantes.

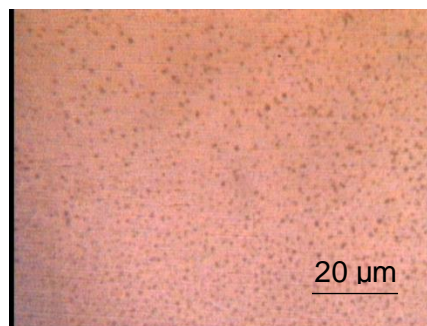


Figura 33-Imagem de microscopia ótica da A50-Parafina.

Através de análise de microscopia electrónica (SEM) observou-se a diferença de tamanho de grão entre as zonas de pó virgem e pó reciclado num provete de bimatierial sinterizado (figura 34). Esta análise foi realizada à A50-Parafina. Observa-se uma alteração do tamanho de grão entre a zona constituída pelo grau reciclado e pelo grau virgem 1. A zona de pó virgem 1 apresenta um tamanho médio de grão de 0,6 μm , sendo que a zona de pó reciclado tem um tamanho médio de grão de 0,5 μm (tamanho de grão calcu-

lado estereologicamente). Estes resultados são coerentes com o tempo de moagem a que foram sujeitos os pós utilizados, dado que o pó virgem foi sujeito a 48h de moagem enquanto o pó reciclado foi sujeito a 96h de moagem. A presença de diferentes tamanhos de grão promove a migração de Co durante a sinterização das zonas com maior tamanho de grão (zona virgem) para zonas menor tamanho de grão (zona reciclada). O tamanho de grão também afeta as análises de balança magnética, assim como os ensaios mecânicos, mas dado que a diferença é pequena, o impacto é possivelmente reduzido.

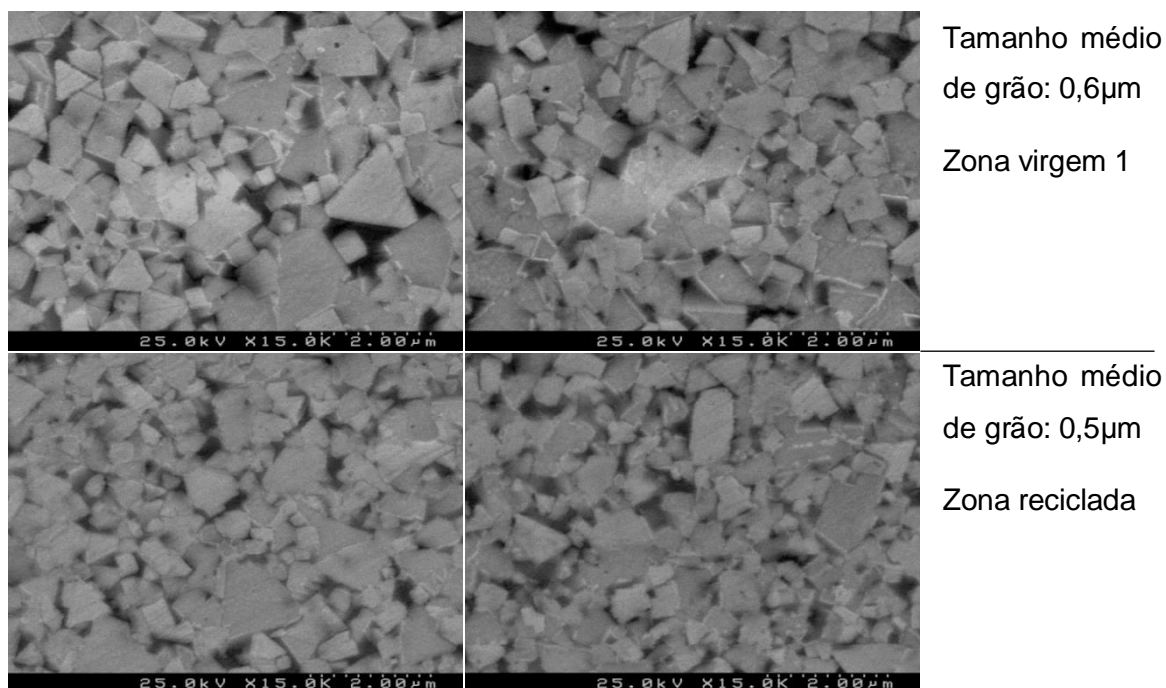


Figura 34- *Imagens de SEM da A50-Parafina, com 50 % de grau reciclado incorporado (em baixo) e 50% de grau virgem (em cima).*

As análises de SEM à A50-Parafina permitiram ainda observar uma distribuição uniforme do cobalto na região reciclada (figura 34 esquerda) e na região virgem (figura 34 direita). Não foi observada fase eta em qualquer região (virgem ou reciclada). A A50-PEG apresenta resultados idênticos à A50-Parafina.

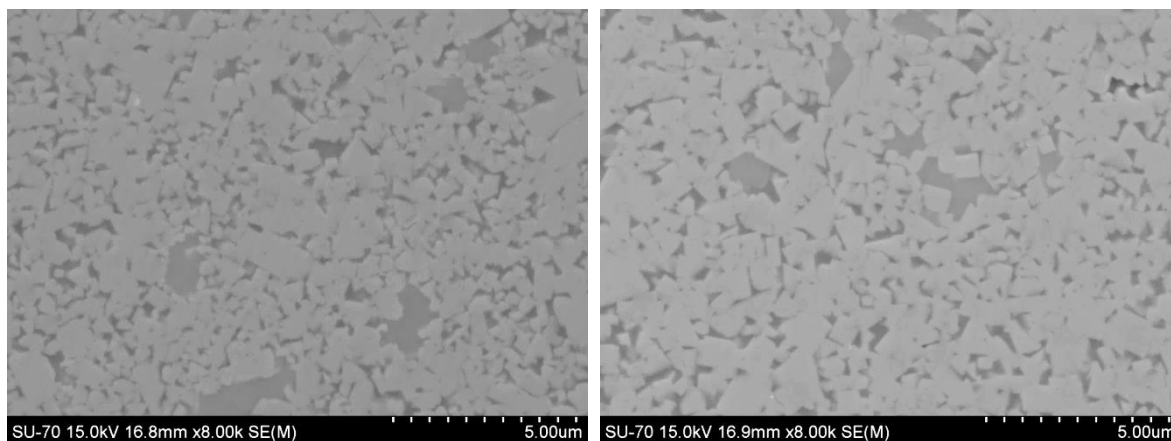


Figura 35- Imagens de SEM da A50-Parafina, com 50 % de grau reciclado incorporado (esquerda) e 50% de grau virgem (direita).

Distribuição de cobalto

A variação da percentagem de cobalto após sinterização está apresentada na figura 36. A distribuição de cobalto da A50-Parafina apresentou uma variação da zona constituída pela composição virgem para a composição de resíduo, isto é, ocorreu uma redução de cobalto na zona do grau virgem e um aumento na zona do grau reciclado. A A50-PEG apresenta exatamente o oposto da anterior tendo a zona do grau virgem uma maior quantidade de cobalto enquanto a zona de reciclado tem uma quantidade inferior. A A50-Parafina tem, na zona composta por resíduo, um tamanho de grão inferior (figura 34), menor percentagem inicial de cobalto (apesar desta ser significativa) e uma percentagem inicial de carbono ligeiramente superior à do grau virgem (aquando da caracterização do pó). Dado o menor tamanho de grão do grau reciclado e um menor teor de Co promove-se a migração do Co na direção do grau reciclado. O grau reciclado apesar do menor tamanho de grão e menor teor de Co, apresenta um maior teor de carbono, que tal como sugerem diversos artigos de Fang. et al. [13,14,16,17], a migração do Co segue o sentido de difusão de C, que é o factor preponderante. Segundo estes estudos era esperada a migração do Co na direção da zona reciclada, contudo na A50-Parafina o mesmo não aconteceu. A A50-Parafina foi sujeita a um ciclo térmico com desparafinação (600°C) e posterior sinterização (1480°C) estando o pó sujeito a perdas significativas de C entre estas etapas. O pó possivelmente ficou sujeito a oxidação gerando perdas significativas de carbono que criaram ou puderam ter acentuado a diferença de carbono entre a composição virgem 1 e a composição reciclada, sendo que a composição reciclada possivelmente perdeu uma maior quantidade de carbono devido a um menor tamanho de grão

que implica uma maior área de perdas. Assim, a migração do cobalto seguiu a direção da difusão do carbono como já havia sido observado por Fang et al. [17] resultando numa zona do pó virgem com uma menor teor de Co. A A50-PEG apresenta também na zona do grau reciclado possivelmente um tamanho de grão inferior ao da zona composta pelo grau virgem, um menor teor de Co e uma quantidade de carbono um pouco superior à da zona do grau virgem 2 (aquando da caracterização do pó). Apesar das características anteriores da A50-PEG serem semelhantes às da A50-Parafina, as amostras diferem no ciclo térmico a que foram submetidas. A A50-Parafina, como já foi referido, foi submetida a uma etapa de desparafinação e posteriormente a uma etapa de sinterização, sendo que a amostragem 2 foi sujeita a um ciclo direto (1450°C) isto é, a etapa de remoção do lubrificante de prensagem e a sinterização ocorrem na mesma etapa. Este ciclo direto implica menos perdas por oxidação e conseqüentemente menos perdas de C mantendo provavelmente, a diferença da do teor de C entre as zonas virgem e reciclada, tendo esta última um maior teor de C. O facto de a zona de grau reciclado manter uma maior quantidade de carbono e também um menor tamanho de grão e maior quantidade de cobalto faz com que o cobalto sofra uma migração na direção da zona de composição virgem na A50-PEG (figura 36).

A análise apresentada quantifica elementos como o W, o Co e o Cr, contudo o carbono não foi quantificado dado que é um elemento leve, sendo por isso esta análise semi-quantitativa.

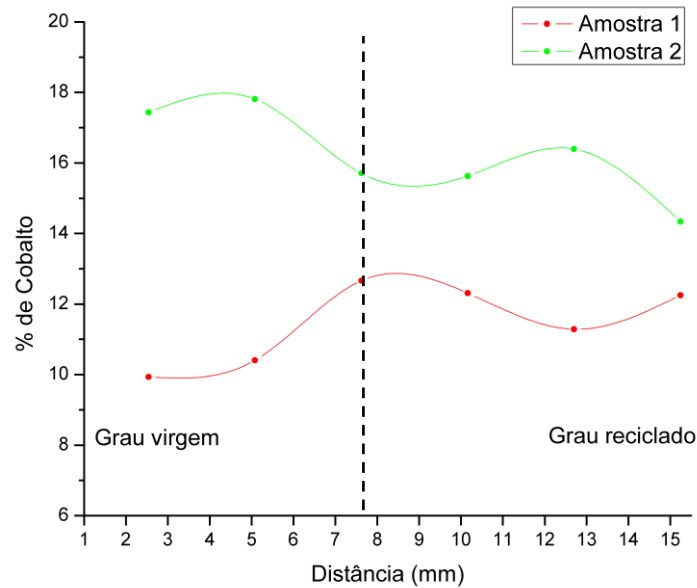


Figura 36- Perfil de distribuição de cobalto segundo o comprimento de um provete com 50% de resíduo incorporado, sendo que a linha a tracejado corresponde à interface.

Características magnéticas

A caracterização magnética foi realizada através do em três partes dos provetes sinterizados das amostras 1 e 2, sendo cada uma das partes analisada individualmente (figura 37). A secção intermédia apresenta composição virgem e reciclada. Foram também realizados ensaios magnéticos em provetes sinterizados constituídos por apenas pó virgem e provetes sinterizados constituídos por apenas pó reciclado. Estes provetes foram denominados de provetes referência e foram criados para critérios comparativos. Os provetes presentes nos gráficos da A50-Parafina de balança magnética e força coerciva foram submetidos ao ciclo térmico dessa amostra, com desparafinação a 600°C e posterior sinterização a 1480°C. Os provetes referência da A50-PEG foram submetidos ao ciclo térmico dessa amostra, com remoção do composto orgânico e sinterização a 1450°C no mesmo ciclo.

Estas análises são um método indireto de controlo da dureza, sendo por isso esperada uma variação da dureza coerente com as variações das características magnéticas.

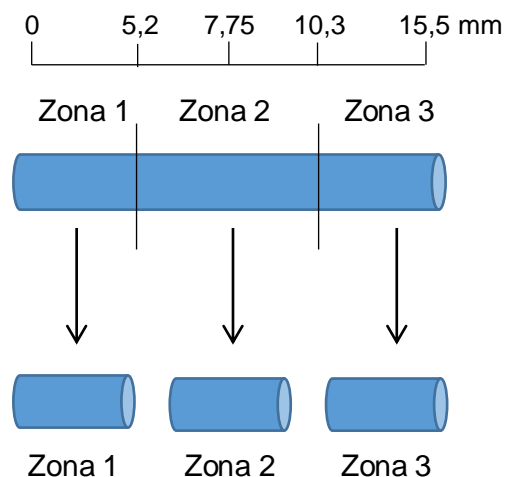


Figura 37- Esquema do corte dos provetes sinterizados para caracterização magnética

A balança magnética, indicativa da percentagem de Co livre sofre uma variação ao longo dos provetes de bimatéria nas amostras 1 e 2. Na A50-Parafina a zona de pó virgem tem uma menor percentagem de cobalto livre, enquanto a zona do pó reciclado tem uma maior percentagem de cobalto livre relativamente aos provetes de cada um dos pós referência (figura 38 esq.). A variação da percentagem de Co livre nas diferentes zonas da A50-Parafina em relação às referências indicam a migração de Co livre, tal como observado anteriormente nas análises de EDS (figura 36). A balança magnética da composição virgem de referência é 8,3% e encontra-se dentro dos limites de qualidade da empresa, enquanto a composição de grau reciclado de referência se encontra fora, bem como as zonas de pó virgem e reciclado do bimatéria. O facto da balança magnética do bimatéria se encontrar abaixo do esperado, poderia indicar a formação de fase eta, contudo como foi demonstrado anteriormente, não se observa fase eta na microestrutura (figura 32), sendo por isso possível a ocorrência de uma perda de cobalto durante o processo, especialmente através da sua volatilização durante a sinterização.

A A50-PEG apresenta valores de balança magnética mais elevados (figura 38 dir.), sendo que a zona de composição referência virgem tem os valores dentro dos padrões de qualidade da empresa, contudo a zona referência reciclada encontra-se com valores inferiores aos exigidos. Estes resultados estão em concordância com a variação de cobalto na estrutura observada na análise de EDS (figura 36).

O valor de balança magnética superior e a sua variação na A50-PEG deve-se possivelmente ao ciclo térmico a que foi sujeito, dado que a remoção do PEG e a sinteri-

zação ocorrem no mesmo ciclo, havendo perdas mais reduzidas de teor de C e possivelmente Co. As perdas de C nas amostras 1 e 2 provocam uma migração do Co diferente entre elas, originando assim variações de balança magnética opostas entre as amostras.

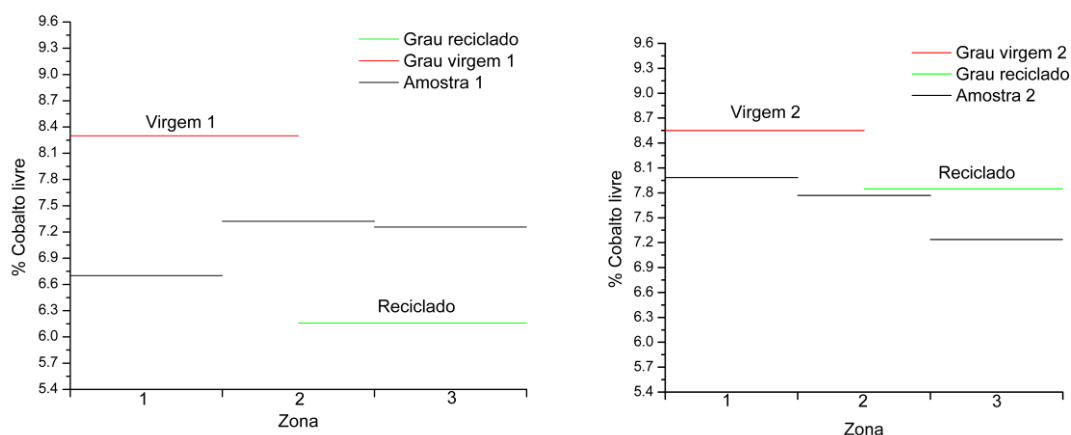


Figura 38- Gráfico da percentagem de cobalto livre em função da zona da A50-Parafina (esq.) e da A50-PEG (dir.).

A força coerciva (H_c) deveria apresentar variações inversas às da balança magnética (BMS), contudo na A50-Parafina o mesmo não foi observado (figura 39 esq.). A A50-Parafina apresenta valores de força coerciva situados entre as amostras referência, com um maior valor de H_c na zona do pó reciclado (figura 39 esq.). Este valor na zona da composição reciclada encontra-se contudo, fora dos parâmetros exigidos pela empresa podendo consequência de um menor tamanho de grão que está associado a fenômenos de contiguidade, que por sua vez provocam o aumento da força coerciva. Também na zona do pó reciclado encontra-se um maior teor de Co, como se observou pelos valores de balança magnética e pela técnica de EDS, sendo que quanto mais elevado o teor de Co menor o valor de H_c .

Os valores de força coerciva da A50-PEG podem ser observados na figura 38 (dir.). Denota-se que em todas as partes analisadas do provete os valores de H_c encontram-se acima das margens das amostras referência (virgem e reciclado). A razão pela qual estes valores se encontram acima das referências não foi encontrada, contudo estes estão dentro dos parâmetros da empresa (considerando os limites de H_c para a composição virgem 2). A variação dos valores de H_c da A50-PEG é inferior aos da A50-Parafina,

sendo os diferentes ciclos térmicos a causa provável, havendo perdas menores no ciclo a que foi submetida a A50-PEG.

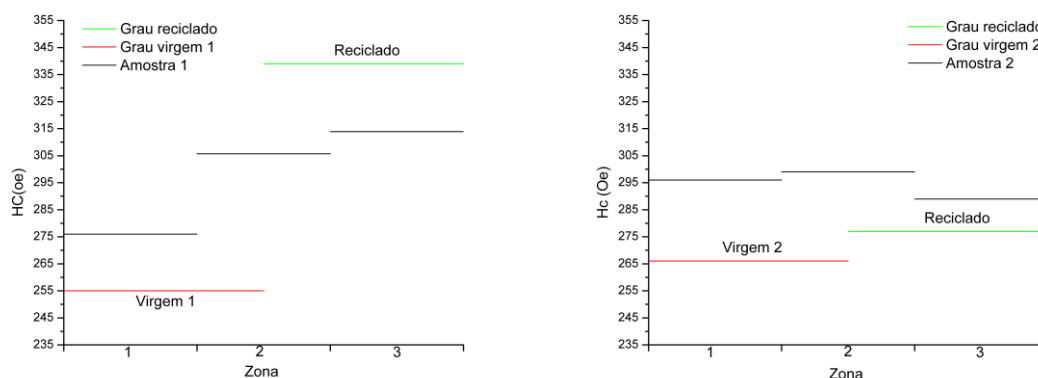


Figura 39 – Valores de força coerciva (HC) da A50-Parafina (esq.) e A50-PEG (dir.).

Características mecânicas

Na figura 40 está apresentado um gráfico da dureza em função da zona da amostra analisada. Estão presentes as amostras 1 e 2, cujas variações de dureza são distintas. Ambas as amostras apresentam um gradiente de variação de durezas ao longo da altura do provete, sendo que a amostra1 tem a zona com maior dureza localizada na zona da composição virgem enquanto A50-PEG apresenta valores exatamente opostos. A variação dos valores de dureza nesta última amostra é contudo mais acentuada, com uma variação de aproximadamente $100\text{kgf}\cdot\text{mm}^2$, enquanto a A50-Parafina sofre uma variação muito reduzida. Os valores de dureza na zona do pó virgem são superiores para A50-Parafina pois como foi observado anteriormente pela BMS a quantidade de cobalto é inferior, e a variação de dureza está em concordância com os resultados de distribuição de Co, onde uma maior quantidade de Co provoca uma menor dureza e vice-versa. A A50-PEG também apresenta variações de dureza coerentes com as variações de Co observadas anteriormente pela análise de EDS, sendo que a dureza inferior na zona do pó virgem da A50-PEG deve-se provavelmente ao ciclo térmico único que inclui remoção do PEG e sinterização, o que impede perdas de cobalto por volatilização ou oxidação.

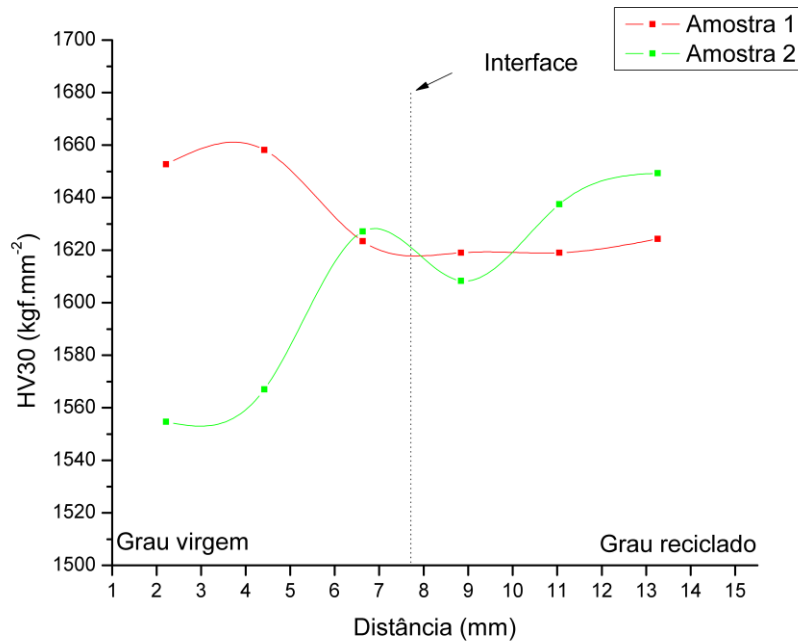


Figura 40-Dureza de Vickers ao longo de uma amostra da A50-Parafina e 2 com 50% de incorporação de resíduos.

Na figura 41 está representada a tenacidade à fratura pelo método de Palmqvist, estando os valores presentes na tabela 13. Os valores das duas amostras, 1 e 2, mostram uma variação inversa entre as duas, que está em concordância com os resultados anteriores de análise química por EDS. Apesar destas variações estarem presentes o seu impacto é mínimo pois estas são pequenas, estando ambas as amostragens com valores próximos.

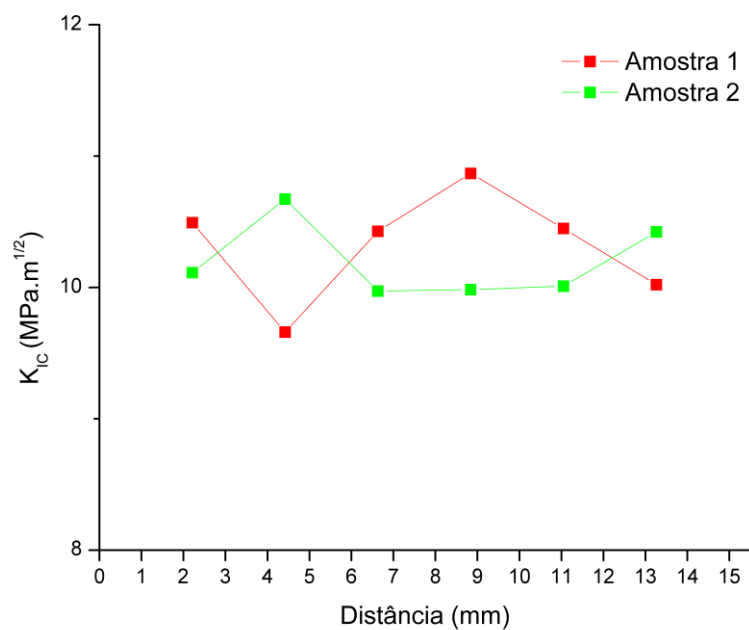


Figura 41-Valores de tenacidade à fratura das amostras 1 e 2.

Tabela 11-Valores de tenacidade à fratura pelo método de Palmqvist das amostras 1 e 2.

Distância (mm)	A50-Parafina	A50-PEG
2,21	10,49	10,11
4,42	9,66	10,67
6,63	10,43	9,97
8,84	10,87	9,98
11,05	10,45	10,01
13,26	10,02	10,42

Na figura 42 compara-se a variação da dureza em amostras com 50%, 60% e 70% de incorporação de resíduos. As amostras foram submetidas ao ciclo térmico idêntico ao da A50-Parafina. As amostras com maior percentagem de pó reciclado apresentam uma maior dureza, na zona de trabalho (grau virgem). A maior dureza deve-se provavelmente a uma maior migração do cobalto para a zona constituída pela composição reciclada que nestes casos tem uma maior dimensão, havendo assim uma maior quantidade de pó com um tamanho de grão menor. Sendo que o pó tem menores dimensões pode levar a uma perda mais acentuada de cobalto durante o processamento do bimaterial, levando a um possível aumento geral das durezas. Nenhum dos provetes apresenta valores de dureza dentro dos parâmetros da empresa, independentemente da percentagem de incorporação de resíduos.

É ainda observável a diferença entre as durezas da zona de trabalho e a zona de suporte consoante a percentagem de pó reciclado utilizado, pois uma menor percentagem desse pó incorporado sugere uma zona de trabalho mais controlada e de maiores dimensões. Os provetes com 60% e 70% sofrem um decréscimo da dureza acentuado entre a primeira e a segunda medição de dureza enquanto o provete com 50% de incorporação apenas sofre a mesma redução entre a segunda e a terceira. Estas variações de dureza para as amostras com 60% e 70% de pó reciclado, que para percentagens mais elevadas de incorporação surge um gradiente de Co associado a um gradiente de durezas. Os valores de dureza aumentaram para as amostras com maior quantidade de resíduo incorporado. A zona das amostras constituídas por grau reciclado apresenta maiores valores de dureza consoante a quantidade de pó reciclado incorporado.

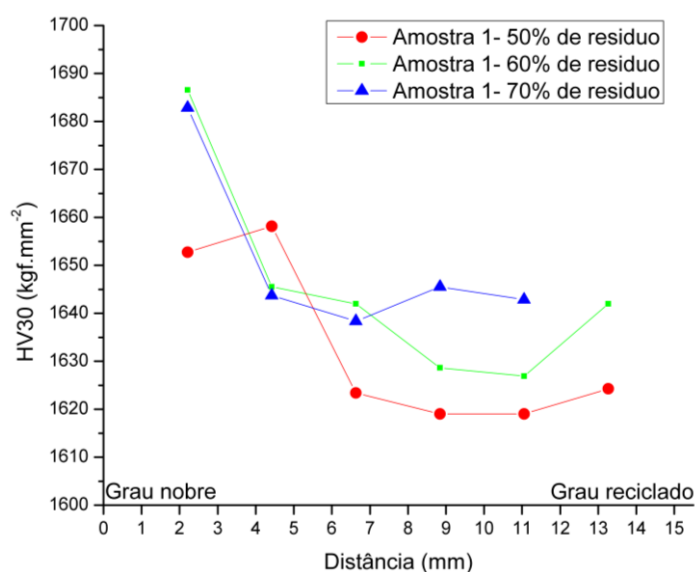


Figura 42-Variação da dureza de Vickers 30kgf consoante a incorporação de resíduos no bimaterial

Capitulo 5-Conclusões

Neste projeto investigou-se o desenvolvimento de peças de metal duro processadas a partir de pó virgem e de pó reciclado, que se denominaram de bimatéria por serem conformadas com duas zonas distintas, uma só de pó reciclado (zona de suporte) e outra de pó virgem (zona de trabalho).

Foram selecionados dois tipos de pós virgem 1 e 2, submicrométricos e com 10wt% de Co, que diferiam essencialmente no tipo de ligante de prensagem utilizado, parafina ou PEG, e um pó reciclado proveniente dos resíduos de prensagens e da maquiagem em verde de graus variados, mas com granulometria equivalente. Numa primeira fase do trabalho, caracterizaram-se estes pós e observou-se que, embora os 3 tipos de pós sejam muito idênticos a nível estrutural e químico, o comportamento térmico do pó reciclado diferencia-se do pó virgem, apresentando uma densificação a temperaturas que podem ser ~50°C mais reduzidas do que as equivalentes no pó não-reciclado. Este comportamento foi atribuído ao efeito do tempo adicional de moagem dos graus de pó reciclado (48h nos pós virgem versus 96h no reciclado) possivelmente pós mais finos e consequentemente mais reativos. O comportamento magnético de peças sinterizadas com pó virgem ou com pó reciclado apresentam diferenças nítidas, com um maior valor de Co livre e menor coercividade nas peças de pó reciclado.

As peças de bimatéria, com geometria cilíndrica (6mm diâmetro x15mm altura após sinterização), conseguiram incorporar 50 a 70 %pp de pó reciclado em parte da peça e foram produzidas com sucesso pelo processamento pulverometalúrgico disponível na empresa Palbit (moagem, granulação, prensagem, remoção do lubrificante de prensagem e sinterização). As peças de bimatéria obtidas, quer usando a parafina, quer o PEG como lubrificantes de prensagem, apresentaram uma densificação elevada em toda a peça, sem vestígios de porosidade ou de segundas fases, e sem empenos apreciáveis. No entanto, a análise química e microestrutural mostrou existir um gradiente de cobalto nas peças, que se traduz num gradiente de propriedades magnéticas e mecânicas

O gradiente de Co formado surgiu devido às diferenças das composições entre os pós virgem e reciclado. Diferentes tamanhos de grão, teor de Co e teor de C são as principais causas para o gradiente de Co desenvolvido durante a(s) etapa(s) térmica(s). Dos factores mencionados para a origem do gradiente de Co, o teor de C é o principal factor. Os diferentes ciclos térmicos estão possivelmente associados com perdas do teor de C, sendo que o ciclo térmico a que foram sujeitas as peças constituídas por pó virgem 1 tiveram perdas mais acentuadas de C, quando comparado ao ciclo do pó virgem 2.

A formação do gradiente de Co nas peças de bimaterial requer mais investigação, especialmente da influência do carbono e do tamanho de grão. Um gradiente de carbono gera uma migração do cobalto, o que pode permitir a otimização do bimaterial, fazendo com que este possua uma variação da dureza da zona de trabalho para a zona de suporte. O aumento da percentagem de resíduos incorporados acima de 50% pode também ser realizado, contudo as peças apresentaram uma zona de trabalho com propriedades controladas mais reduzida.

Bibliografia

- [1] G. S. Upadhyaya *et al.*, "CEMENTED Production , Properties , and Testing by Gopal S . Upadhyaya Indian Institute of Technology Kanpur , India " P," *Cem. Tungsten Carbides*, vol. 5, no. 30 V, pp. 166–192, 1998.
- [2] Gemechu ED, Helbig C, Sonnemann G, Thorenz A, Tuma A (2016) Import-based indicator for the geopolitical supply risk of raw materials in life cycle sustainability assessments. *J Ind Ecol* 20:154–165
- [3] "Our history." [Online]. Available: <http://www.palbit.pt/en/about-us.1/our-history.2/our-history.a4.html>. [Accessed: 18-May-2017].
- [4] V. K. Sarin, D. Mari, and L. Llanes, *Comprehensive Hard Materials*, vol. XXXIII, no. 2. 2012.
- [5] P. Gundermann, "Overview of the status and trends in the European PM Industry," no. October, 2016.
- [6] C.M. Fernandes, A pulverização catódica na produção de compósitos de carboneto de tungsténio. Universidade de Aveiro. Tese de Doutoramento, 2010.
- [7] C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, "Cemented carbide phase diagrams: A review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 405–418, 2011.
- [8] "Tungsten-Cobalt-Carbon (W-Co-C) Phase Diagram." [Online]. Available: <http://www.calphad.com/tungsten-cobalt-carbon.html>. [Accessed: 18-May-2017].
- [9] Cannon, H. S., and Lenel, F. V, Proc. 1st Plansee Sem. (F. Benesovsky, ed.), Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, p. 106 (1953)
- [10] P. Fan, Z. Z. Fang, and H. Y. Sohn, "Mathematical modeling of liquid phase migration in solid-liquid mixtures: Application to the sintering of functionally graded WC-Co composites," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 9, pp. 3111–3119, 2007.
- [11] R. German, P. Suri, S. Park, "Review: liquid phase sintering", *Journal of Materials Science*. 44(1): 1-39, 2009.
- [12] C.B. Ponton, R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. Materials Science and Technology*. 5: 865-872, 1989. [13] O. Eso, Z. Fang, and A. Griffo, "Liquid

- phase sintering of functionally graded WC-Co composites," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 23, no. 4–6 SPEC. ISS., pp. 233–241, 2005.
- [14] O. O. Eso, P. Fan, and Z. Z. Fang, "A kinetic model for cobalt gradient formation during liquid phase sintering of functionally graded WC-Co," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 91–97, 2008.
- [15] P. Fan, O. O. Eso, Z. Z. Fang, and H. Y. Sohn, "Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase-sintered functionally graded WC-Co composite," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 98–105, 2008.
- [16] P. Fan, J. Guo, Z. Z. Fang, and P. Prichard, "Effects of liquid-phase composition on its migration during liquid-phase sintering of cemented carbide," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 8, pp. 1995–2006, 2009.
- [17] P. Fan, J. Guo, Z. Z. Fang, and P. Prichard, "Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grain size in liquid-phase-sintered WC-Co composite," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 256–260, 2009.
- [18] P. Fan, Z. Z. Fang, and J. Guo, "A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 36, pp. 2–9, 2013.
- [19] B. Roebuck, "Magnetic Moment (Saturation) Measurements on Hardmetals", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* vol. 14, pp. 419–424, 1996.
- [20] R. Porat and J. Malek, "Binder mean-free-path determination in cemented carbide by coercive force and material composition," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 105–106, no. PART 1, pp. 289–292, 1988.
- [21] "Non-destructive evaluation of hardmetals using magnetic methods." [Online]. Available:<http://www.pm-review.com/non-destructive-evaluation-of-hardmetals-using-magnetic-methods/>. [Accessed: 07-Jun-2017].
- [22] A. G. P. Silva, W. D. Schubert, and B. Lux, "The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering", *Materials Research*, vol. 4, no. 2, pp. 59–62, 2001.