



**Universidade de
Aveiro
2014**

Departamento de Engenharia de Materiais
e Cerâmica

Carla Maria da Silva Pinho **Desenvolvimento de compósitos de WC com ligantes intermetálicos**

Apoio financeiro da FCT e do FSE
no âmbito do III Quadro
Comunitário de Apoio.



Carla Maria da Silva Pinho **Desenvolvimento de compósitos de WC com ligantes intermetálicos**

Dissertação apresentada 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 e Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE
no âmbito do III Quadro
Comunitário de Apoio.

o júri

presidente

Professor Doutor Joaquim Manuel Vieira,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento,
Professor Coordenador s/ Agregação da Universidade de Aveiro

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

agradecimentos

À empresa Durit - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio Lda pela possibilidade, prontidão e amabilidade com que permitiu a realização deste trabalho tendo disponibilizado o material e equipamento necessários.

À Prof. Dr^a Ana Senos (DEMaC/UA) pela sua orientação, paciência e motivação.

Aos Dr.s Cristina Fernandes (DEMaC) e Eduardo Soares (Durit) pela compreensão, co-orientação e pelas valiosas sugestões.

Aos meus colegas de laboratório, Ana Filipa Neves, Joel Almeida, Joel Puga e Vera Silva pelo companheirismo.

Ao DEMac e restantes colaboradores por serem sempre tão disponíveis, sem deixar de referir o grupo de trabalho do Prof. Dr. Rui Silva e do investigador Dr. Filipe Oliveira.

Aos meus Pais e Irmão por estarem sempre presentes, pelo carinho, dedicação e apoio incondicional.

Ao Ricardo por ser o meu grande apoio, pela dedicação e paciência durante mais uma etapa em comum.

E em especial à nossa Oriana que me deixa tão orgulhosa e feliz todos dias!

OBRIGADA!

palavras-chave

Carboneto de tungstênio, aço inoxidável, carbonetos cementados, intermetálicos, microestrutura, sinterização reativa, propriedades mecânicas.

resumo

Uma das vertentes de investigação na área dos compósitos à base de carboneto de tungstênio (WC) é a substituição, total ou parcial do ligante, normalmente utilizado, o cobalto. Os ligantes constituídos por aluminetos de ferro (FeAl) têm merecido uma atenção especial, devido à sua boa resistência à oxidação e à corrosão a temperaturas elevadas. Contudo, a dificuldade de obtenção de materiais densos no sistema WC-FeAl, por técnicas convencionais de sinterização, e a redução acentuada da dureza com o aumento do teor de FeAl, são aspectos que necessitam de ser ultrapassados para que estes compósitos se tornem interessantes sob o ponto de vista industrial.

O principal objetivo do presente trabalho foi a obtenção de compósitos de WC e ligantes intermetálicos, do tipo FeAl, por sinterização reativa a partir de pós precursores de WC, aço e alumínio, utilizando o processamento convencional de pulverometalurgia. Para o efeito, a homogeneização de pós de WC, aço inoxidável AISI 304 (SS) e Al foi efetuada através de moagem convencional em meio húmido. A percentagem de fase ligante (SS+Al) variou entre 8 e 12% pp, sendo que a fração de Al adicionada ao SS se situou na gama entre 0 e 0.5.

A avaliação da reatividade térmica em atmosfera de vácuo indicou a expansão dos compósitos com Al na composição do ligante, correspondendo à formação de soluções sólidas de Fe(Al), na gama de temperaturas entre 500 e 1000°C. Com o aumento da temperatura, formaram-se fases intermetálicas de estequiometria variável, do tipo FeAl_x com x=1,2,3, consoante a fração de Al presente no ligante e a temperatura.

Os compósitos foram obtidos a partir de compactos dos pós, sinterizados a 1450°C, durante 125 min, em atmosfera de vácuo (P= 20-40 Pa), e posteriormente submetidos a uma etapa de prensagem isostática a quente, a 1400°C, 9h, e 60 MPa. Os compactos densificados foram avaliados em termos estruturais, microestruturais e também de desempenho mecânico e resistência à oxidação. Os resultados da avaliação estrutural e microestrutural mostraram que se conseguiram obter materiais bem densificados por sinterização reativa, tendo ocorrido a síntese de fases intermetálicas, predominantemente do tipo FeAl na gama de composições estudada. A avaliação das propriedades mecânicas revelou que o aumento da fração de Al no ligante diminui os valores de dureza e melhora a resistência à oxidação.

keywords

Tungsten carbide, stainless steel, hard metal, intermetallic, microstructure, sintering, mechanical properties.

abstract

One side of research of materials based on tungsten carbide composites (WC) is the total or partial replacement of the binder usually used, cobalt. The iron aluminides binders (FeAl) have received attention due to their good resistance to oxidation and corrosion at high temperatures. However, the difficulty of obtaining dense materials in the WC-FeAl system, by conventional sintering techniques, and the marked decrease in hardness with the increase of FeAl content, are aspects that need to be overcome if these composites become popular under the industrial point of view.

The main objective of this study was to obtain composites and intermetallic WC binders, of FeAl type, by reactive sintering from precursor powders of WC, steel and aluminum, using the conventional powder metallurgy processing. To this end, the powders mixing of WC, AISI 304 (SS) Al and stainless steel was performed by conventional wet milling. The percentage of binding phase (SS + Al) varied between 8 and 12 wt%, and the fraction of Al added to the SS stood in the range between 0 and 0.5.

The evaluation of the thermal reactivity in an atmosphere of vacuum indicated expansion of composites with Al in the binder composition, corresponding to the formation of solid solutions of Fe (Al) in the temperature range between 500 and 1000 ° C. With the increase of temperature intermetallic phases formed with variable stoichiometry, of type FeAl_x with x = 1,2,3, depending on the fraction of Al binder present and temperature.

The composites were obtained from compressed powders, sintered at 1450 ° C for 125 min in an atmosphere of vacuum (P = 20-40 Pa) and subsequently subjected to a step of hot isostatic pressing, at 1400 ° C, 9h, and 60 MPa. Structural and microstructural characteristics were evaluated on the densified compacts as well the mechanical performance and oxidation resistance. The results of structural and microstructural evaluation showed that good densified materials have been achieved by reactive sintering, occurring intermetallic phases synthesis, predominantly FeAl type in the range of the studied compositions. The evaluation showed that the mechanical properties by increasing the Al content in the binder reduces the hardness and improves oxidation resistance.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
CAPÍTULO I. Introdução.....	1
1. Introdução.....	3
CAPÍTULO II. Estado de arte	5
2. Compósitos à base de carboneto de tungstênio com cobalto	7
2.1. Processamento	8
2.1.1. Preparação de pós.....	8
2.1.2. Moagem.....	8
2.1.3. Granulação.....	8
2.1.4. Prensagem.....	9
2.1.5. Sinterização.....	9
2.1.6. Acabamento.....	11
2.2. Ligantes.....	12
2.2.1. Ligantes de metais de transição.....	12
2.2.2. Ligantes intermetálicos.....	14
2.2.2.1. Aluminetos de ferro	16
2.3. Compósitos à base de WC.....	19
2.3.1. Sistema WC-M (Co,Fe,Ni).....	19
2.3.2. Sistema WC-M (Fe,Ni,Cr).....	24
2.2.3. Sistema WC-M (FeAl).....	25
2.4. Propriedades Mecânicas.....	26
CAPÍTULO III. Metodologia Experimental.....	29
3.1. Materiais	31
3.2. Processamento de pós.....	33
3.2.1. Moagem/homogeneização	34
3.2.2. Prensagem.....	34
3.2.3. Sinterização.....	35
3.2.4. Prensagem isostática a quente (HIP).....	37
3.2.5. Análises térmicas	37
3.2.5.1. Dilatometria.....	37
3.3. Análise granulométrica	38
3.4. Densidade.....	38
3.5. Caracterização cristalográfica.....	39
3.6. Caracterização morfológica.....	40
3.6.1. Microscopia ótica.....	40
3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	40
3.7. Caracterização Química.....	41
3.8. Caracterização Mecânica.....	42
3.8.1. Dureza.....	42
3.8.2. Tenacidade à fratura.....	43
3.9. Resistência à oxidação.....	44

CAPÍTULO IV. Resultados e Discussão.....	45
4.1. Moagem/homogeneização.....	47
4.2. Prensagem.....	48
4.3. Reatividade térmica.	48
4.3.1. Análises dilatométricas.....	49
4.3.2. Evolução estrutural.....	51
4.4. Sinterização.....	55
4.5. Caracterização das amostras sinterizadas.....	57
4.6. Caracterização mecânica e de resistência à oxidação.....	61
CAPÍTULO V. Resultados e Discussão.....	67
5. Conclusões e trabalho futuro.....	69
Referências bibliográficas.....	71
Anexos.....	77

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II. Estado de arte

Figura II.1 – Etapas principais na produção de cementados à base de WC	8
Figura II.2 – Situação atual na produção de metal duro, de WC de grão fino e novas tendências para materiais nanométricos.....	9
Figura II.3 – a) Alterações microestruturais que ocorrem durante a sinterização por fase líquida; b) retração do corpo ao longo das alterações microestruturais.....	11
Figura II.4 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni; o ponto indicado pela seta indica a composição Fe-18Ni-8Cr correspondente ao aço 304.....	14
Figura II.5– Estrutura cristalina ordenada do tipo: a) $L1_2$; b) B2 e c) DO_3	14
Figura II.6 – Diagrama de equilíbrio Fe-Al.....	17
Figura II.7 – Evolução de fases intermetálicas FeAl por síntese térmica.....	18
Figura II.8 – Diagrama de fases de carbonetos.....	20
Figura II.9 – Secções verticais, calculadas para 10% pp de fase ligante dos diagramas: a) W-Co-C; b) W-Fe-C e c) W-Ni-C. As diferentes misturas estequiométricas correspondem a ~5,52% pp de C.....	22
Figura II.10 – a) Secção vertical, calculada para 10% pp de fase ligante contendo 5 %pp de Fe e 5 %pp de Ni. A composição estequiométrica corresponde a ~5,5 % pp de C; b) Projeção da temperatura calculada para Fe+Ni = 10% pp.....	23
Figura II.11 – Evolução dos carbonetos WC-FeAl ao longo do tempo.....	25

CAPÍTULO III. Metodologia Experimental

Figura III.1 – Comparação dos difractogramas do WC, aço 304 e alumínio.....	32
Figura III.2 – Morfologia dos pós avaliada por MEV: a) WC; b) aço inoxidável 304 e c) alumínio.....	33
Figura III.3 – Esquema representativo da moagem num moinho planetário: 1 - corresponde ao movimento do disco de suporte; 2 – movimento das cubas.....	34
Figura III.4 – a) esquema representativo da etapa de moagem uniaxial; b) prensa uniaxial hidráulica de laboratório.....	35
Figura III.5 – Esquema do forno, sistema de vazão e registador.....	36
Figura III.6 – Difractómetro de raios-X (Rigaku).....	39
Figura III.7 – Microscópio ótico (Zeiss Jenaphot 2000).....	40
Figura III.8 – Microscópio Eletrónico de Varrimento (Hitachi SU-70).....	41
Figura III.9 – Durómetro (Zwick/Roell ZHU).de dureza pelo método de Vickers.....	42
Figura III.10 – Esquema representativo das etapas de medição.....	43
Figura III.11 – Fissuras criadas por indentação de Vickers (l – comprimento).....	44

CAPÍTULO IV. Resultados e Discussão

Figura IV.1 – Distribuição granulométrica do pó de WC e da mistura WC-12SS.....	47
Figura IV.2 – Morfologia das misturas a) WC-12SS; b) WC-10SS2Al; c) WC-8SS4Al e d) WC-6SS6Al.....	47
Figura IV.3 – Variação da densidade relativa após a prensagem em função da razão nominal de de alumínio no ligante.....	48

Figura IV.4 – a) Variação da retração com a temperatura para os compósitos WC+SS+Al; b) Variação da taxa de retração para os compósitos WC+SS+Al.....	50
Figura IV.5 – Variação estrutural ao longo da temperatura da composição WC-12SS.....	51
Figura IV.6 – Variação estrutural ao longo da temperatura das composições a) WC-10SS2Al; b) WC-8SS4Al e c) WC-6SS6Al.....	52
Figura IV.7 – Marcação das composições com adição de Al no diagrama de equilíbrio Fe-Al: a) WC-10SS2Al; b) WC-8SS4Al e c) WC-6SS6Al.....	54
Figura IV.8 – Difractograma das amostras das diferentes composições sinterizadas a 1450 °C com HIP.....	55
Figura IV.9 – Variação aproximada da densidade relativa após a sinterização em função da razão nominal de de alumínio no ligante.....	56
Figura IV.10 – Microestrutura ótica da amostra: a) WC-12SS e b) WC-10SS2Al....	57
Figura IV.11 – Microestrutura SEM das misturas a) WC-12SS; b) WC-10SS2Al; c) WC-8SS4Al e d) WC-6SS6Al.....	58
Figura IV.12 – Microestrutura SEM das diferentes misturas a1) WC-12SS; b1) WC-10SS2Al sendo A uma fase rica em Al e B a uma fase rica em Fe; c1) WC-8SS4Al e d1) WC-6SS6Al e respetivos mapas de raios-X a2) WC-12SS; b2) WC-10SS2Al; c2) WC-8SS4Al e d2) WC-6SS6Al.....	59
Figura IV.13 – Microestrutura SEM da composição WC-10SS2Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).....	60
Figura IV.14 – Microestrutura SEM da composição WC-8SS4Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).....	60
Figura IV.15 – Microestrutura SEM da composição WC-6SS6Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).....	61
Figura IV.16 – a) Variação da dureza (a) e da tenacidade à fratura (b) em função da razão nominal de alumínio no ligante.....	62
Figura IV.17 – Variação da dureza em função da tenacidade à fratura das diferentes composições.....	62
Figura IV.18 – Variação da dureza(a) e da tenacidade à fratura (b) em função da percentagem de ligante nominal das composições para $[Al/(A+Fe)] = 0.33$	63
Figura IV.19 – Variação da dureza em função da tenacidade à fratura das composições com $[Al/(A+Fe)] = 0.33$ e das composições WC-13FeAl e WC-8FeAl apresentadas na Tabela II.5.....	64
Figura IV.20 – Variação de ganho de massa em compósitos WC com 12% de ligante.....	64
Figura IV.21 – Difractograma das diferentes composições após patamar a 900 °C..	65

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I. Introdução

CAPÍTULO II. Estado de arte

Tabela II.1 – Classificação dos compósitos de WC baseada na distribuição do tamanho de partícula.....	7
Tabela II.2 – Propriedades físicas e mecânicas do cobalto, níquel e ferro.....	13
Tabela II.3 - Algumas propriedades físicas dos aluminetos.....	16
Tabela II.4 – Fases presentes no diagrama de equilíbrio Fe-Al.....	17
Tabela II.5 – Dureza e tenacidade de compósitos WC.....	27

CAPÍTULO III. Metodologia Experimental

Tabela III.1 – Características dos pós WC, aço inoxidável AISI 304 e alumínio.....	31
Tabela III.2 – Composições nominais das misturas WC+SS+Al.....	32
Tabela III.3 – Condições dos ciclos de sinterização.....	37
Tabela III.4 - Densidade teórica das composições.....	38

CAPÍTULO IV. Resultados e Discussão

Tabela IV.1 – Temperaturas de expansão e retração para os compósitos WC+SS+Al.....	50
Tabela IV.2 – Caracterização física das amostras de WC+SS+Al sinterizadas.....	55
Tabela IV.3 – Variação do Al das composições WC-10SS2Al, WC-8SS4Al e WC-6SS6Al.....	56
Tabela IV.4 – Resultados de caracterização mecânica das amostras.....	61

Capítulo I. Introdução

No presente capítulo os carbonetos cementados são apresentados como materiais de elevado desempenho mecânico e a procura de novos compósitos propõem a alteração da mistura convencional WC-Co. Deste modo, apresenta-se o objetivo deste trabalho como sendo a obtenção de compósitos de WC-FeAl por sinterização reativa através de WC, aço inoxidável e alumínio.

1. Introdução

A indústria dos carbonetos cementados, denominados de metal duro, é responsável pela produção de materiais para aplicações de elevado desempenho mecânico. A sua aplicabilidade é variada, nomeadamente na indústria automóvel, aeronáutica, aeroespacial, química, petrolífera, siderúrgica, mineira, farmacêutica, médica, metalomecânica, entre outras. A resistência ao desgaste, à oxidação e corrosão e a tenacidade são características muito importantes destes materiais e estimulam o desenvolvimento de novas composições que possam apresentar sinergia das propriedades referidas [1].

Os carbonetos cementados são compósitos combinados entre carbonetos metálicos de elevada dureza e fragilidade, como o carboneto de tungsténio (WC) ou o carboneto de titânio (TiC), com segundas fases dúcteis, como por exemplo, o cobalto (Co), o ferro (Fe) e o níquel (Ni).

No caso particular de compósitos de WC, o cobalto tem sido o ligante predominante por possuir boa molhabilidade e permitir boa solubilidade do WC durante a sinterização, por forma a aumentar significativamente a sua tenacidade [2]. O resultado são produtos totalmente densificados e com boas propriedades mecânicas. A escassez do cobalto enquanto matéria-prima, a sua toxicidade e a atual conjuntura sócio-económica justificam tentativas de substituição parcial ou total do ligante e o desenvolvimento de compósitos de WC mais económicos, com menor impacto ambiental e ainda assim capazes de apresentar propriedades equivalentes ou melhoradas (como, p.e., com aumento da temperatura de serviço e da resistência à oxidação e corrosão).

Desde meados do século passado que existem diversas tentativas para substituir o cobalto recorrendo a outros ligantes, nomeadamente à utilização de ligantes à base de ferro e níquel [3-7]. Porém, o cobalto continua a ser o ligante que proporciona melhores propriedades mecânicas nos compósitos de WC e com maior representatividade em termos produtivos.

Mais recentemente, investigou-se a substituição do cobalto numa matriz cerâmica de WC por aço inoxidável austenítico AISI 304 (SS) [4, 8-13], tendo-se obtido materiais bem densificados com características mecânicas ligeiramente melhoradas relativamente às composições convencionais de WC-Co, em termos de dureza e tenacidade, embora com valores de resistência à rotura transversa mais modestos [14]. Por outro lado, este tipo de aço austenítico tem potencialidades em termos de incremento de resistência à oxidação e à corrosão.

No sentido da procura de materiais resistentes à corrosão e à oxidação, os

intermetálicos podem também ser ligantes com potencial utilização, como por exemplo, os aluminetos de níquel, titânio e ferro. Os aluminetos permitem a formação de uma camada superficial protetora, à base de óxidos que é a responsável pela sua elevada resistência à oxidação e à corrosão mesmo a temperaturas elevadas [15-18].

Vários estudos têm sido realizados no sistema WC-FeAl, misturando convencionalmente os aluminetos de ferro na forma de pó aos restantes constituintes, ou adicionando-os ao esqueleto de matrizes de WC após a fusão da fase intermetálica [10, 12, 13, 19, 20]. A atual dificuldade em obter materiais densos por processamento convencional desses materiais, estimulou o recurso a técnicas específicas de processamento, tais como sinterização de corrente pulsada (PECS - pulsed electric current sintering), sinterização por micro-ondas (HFIHS - high- frequency induction heated sintering), infiltração por fusão ao ar ou em vácuo (MI – melting infiltration) e moagem de alta energia em atmosfera de argônio seguida de sinterização em vácuo e prensagem isostática a quente [8-13, 15-18]. Porém as técnicas referidas são dispendiosas e de reduzido interesse em termos de aplicabilidade industrial.

O objetivo neste trabalho será a obtenção de compósitos de densidade elevada de WC com aluminetos de ferro por sinterização reativa do WC com aço inoxidável (SS) e alumínio, variando a fração de alumínio e a percentagem global de ligante. Se os elementos constituintes do aço não forem totalmente consumidos durante a formação do intermetálico, a quantidade residual poderá ter ainda uma contribuição positiva nas propriedades mecânicas dos compósitos. Consequentemente, a síntese dos aluminetos por reação térmica com caracterização da evolução estrutural durante a sinterização e do processo de densificação serão, pela complexidade esperada e pela importância nas propriedades dos compósitos, o desafio principal desta investigação. A avaliação do comportamento mecânico e da resistência à oxidação foram consideradas como objetivos secundários neste projeto devido às limitações temporais do trabalho.

Capítulo II. Estado de Arte

No presente capítulo é feito um breve enquadramento histórico sobre a evolução dos compósitos WC, assim como exposição de conceitos teóricos e de processamento.

2. Compósitos à base de carboneto de tungstênio com cobalto

A primeira ferramenta à base de carboneto de tungstênio surgiu devido à necessidade de substituir o diamante em ferramentas para o corte de fio de tungstênio na indústria da iluminação em 1926 na Alemanha [21]. Krupp denominou-a inicialmente de Widia com origem no termo de origem germânica “wie diamante” (como o diamante). Atualmente os compósitos de WC são majoritariamente utilizados em ferramentas sujeitas a desgaste, perfuração de solos e ferramentas industriais nomeadamente de corte e torneamento [22].

O carboneto de tungstênio é um material duro e frágil que quando combinado com uma fase metálica produz compósitos únicos capazes de combinar dureza e tenacidade. Existem outras combinações de carbonetos de metais de transição (TiC, TaC) com ligantes metálicos do grupo do ferro, porém os de tungstênio são os mais comuns por serem os que apresentam maior dureza. Relativamente a outros metais, o cobalto é o metal que apresenta uma melhor molhabilidade nos carbonetos e por isso continua a ser o ligante mais utilizado. Por isso, as primeiras ferramentas de corte eram compostas por 80-90% de WC e 10-20% de cobalto. Esta relação continua a ser a mais utilizada na indústria.

As granulometrias mais usuais variam entre 0.5 e 7 μ m. Para facilitar a compreensão das características destes materiais tornou-se necessário atribuir uma classificação aos compósitos de WC mediante os tamanhos de partícula (Tabela II.1).

Tabela II.1 – Classificação dos compósitos de WC baseada na distribuição do tamanho de partícula [23].

Definição	Tamanho de partícula (μm)
Nano	< 0.2
Ultrafino	0.2 – 0.5
Submicron	0.5 - 0.8
Fino	0.8 – 1.3
Médio	1.3 – 2.5
Grosso	2.5 – 6.0
Extra grosso	> 6.0

A tendência de usar matérias-primas mais finas tem aumentado nos últimos tempos. Os pós finos quando sinterizados conseguem aumentar a dureza e resistência ao desgaste, enquanto que o aumento do conteúdo de ligante induz o aumento tão

desejado de tenacidade [24].

2.1. Processamento

Os produtos industriais à base de carbonetos são processados por cinco etapas distintas: a produção das matérias-primas em pó, moagem e homogeneização, granulação, prensagem e sinterização como se apresenta na Figura II.1 [25].

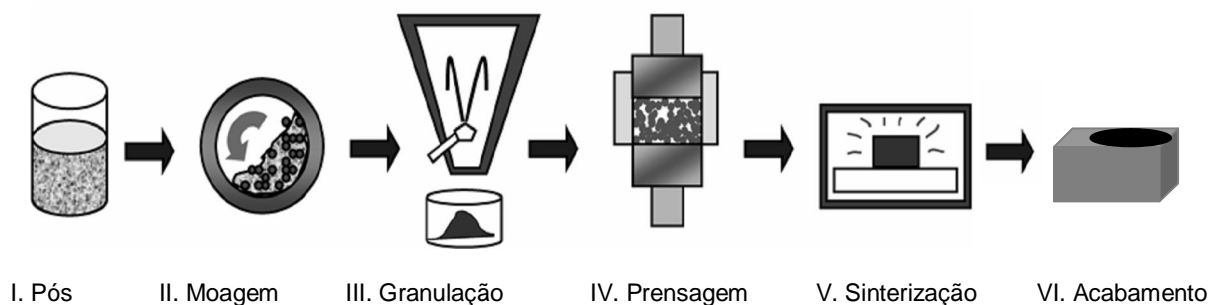


Figura II.1 – Etapas principais na produção de carbonetos cementados à base de WC.

2.1.1. Preparação de pós

O carboneto de tungstênio é produzido principalmente por carburização do tungstênio metálico (pó) através da adição controlada de carbono que ocorre por compactação e aquecimento entre 1300 e 2400 °C, dependendo do tamanho de partícula que se pretende obter: quanto menor a temperatura menor é o tamanho de grão. As partículas mais pequenas são mais reativas durante a sinterização e, por isso, mais desejadas [25, 26].

2.1.2. Moagem

A moagem dos pós de WC com o ligante metálico cobalto é convencionalmente realizada a húmido, em moinhos de bolas, sendo as bolas corpos moentes geralmente do mesmo material que se pretende moer, e usando líquidos orgânicos como meios de moagem.

Podem aplicar-se outros métodos de moagem, tendo em conta o movimento das bolas e das cubas, podendo optar-se pelo moinho de vibração, planetário ou de atrito [27-29].

2.1.3. Granulação

A granulação precede a prensagem e visa a obtenção de partículas de pó

(grânulos) com boa escoabilidade. A suspensão pode ser atomizada (vaporizada por um bocal para uma câmara de secagem) originando grânulos arredondados ou granulada. Os grânulos obtidos têm que ser suficientemente rígidos para que possam ser manuseados sem que se quebrem mas de forma a permitirem o seu esmagamento durante a prensagem [25].

2.1.4. Prensagem

Posteriormente, o pó granulado é compactado por prensagem unidirecional numa prensa com determinada geometria originando um compacto verde. Nesta fase dá-se um rearranjo das partículas que, por diminuição da porosidade contribui para a densificação. A resistência que os compactos em verde apresentam é baixa e a densidade conseguida, na ordem de 55-63% da densidade relativa é bastante inferior à obtida após sinterização, de ~100% [25].

2.1.5. Sinterização

O compacto é depois sinterizado a temperaturas entre 1350 - 1600 °C num forno em vácuo ou em atmosfera controlada de hidrogénio.

Os compósitos à base de WC são materiais tipicamente sinterizados por fase líquida, como demonstrado na Figura II.2 [24].

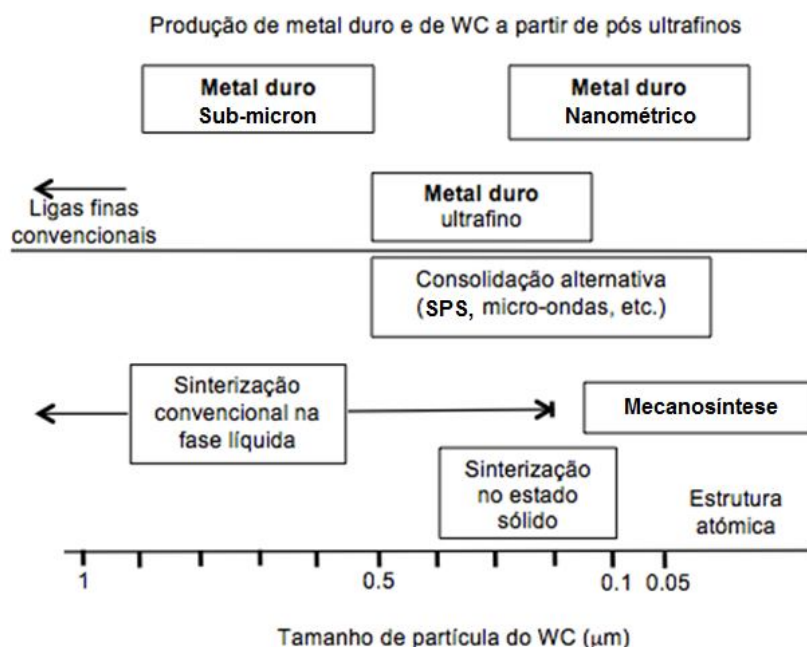


Figura II.2 – Situação atual na produção de metal duro, de WC de grão fino e novas tendências para materiais nanométricos [24].

Segundo a Figura II.2, para partículas com dimensões superiores a 0.5 μm ocorre sinterização convencional por fase líquida. Porém, com partículas mais finas (ultrafinas ou nanométricas) a consolidação dá-se complementarmente numa primeira etapa de sinterização que ocorre ainda no estado sólido e só posteriormente na presença de fase líquida [30]. Do ponto de vista tecnológico a sinterização por fase líquida (liquid phase sintering – LPS) é um método atrativo porque permite uma sinterização rápida sem ser necessária qualquer pressão externa [21]. Contudo, para que ocorra densificação torna-se necessário o preenchimento de três requisitos: existência de uma quantidade considerável de fase líquida, solubilidade apreciável do sólido no líquido e molhabilidade elevada do ligante [31].

A fase líquida/viscosa que surge por fusão do ligante metálico molha as partículas de WC e preenche parcialmente os espaços vazios entre elas por deformação viscosa numa fase inicial. Posteriormente, promove ainda a densificação por difusão atômica. Para que haja transporte de material por difusão na fase líquida é fundamental que haja boa molhabilidade do ligante no sólido e boa solubilidade do sólido no líquido. A obtenção de densidades próximas ou iguais à densidade teórica em curtos intervalos de tempo, quando comparado com o tempo necessário para sinterizar por fase sólida, resulta numa consolidação mais rápida [31-34].

As alterações microestruturais durante a sinterização podem segundo Cannon e Lennel [35] ser descritas por três estágios distintos: o inicial descrito pelo fluxo do fluido onde ocorre um rearranjo das partículas (I); o intermédio de solução/re-precipitação onde se dá o maior empacotamento das partículas (II) e por fim o estágio final de coalescência no qual a densificação abranda (III) [21, 32-34, 36]. A Figura II.3 ilustra como ocorre a sinterização por fase líquida ao longo dos três estágios.

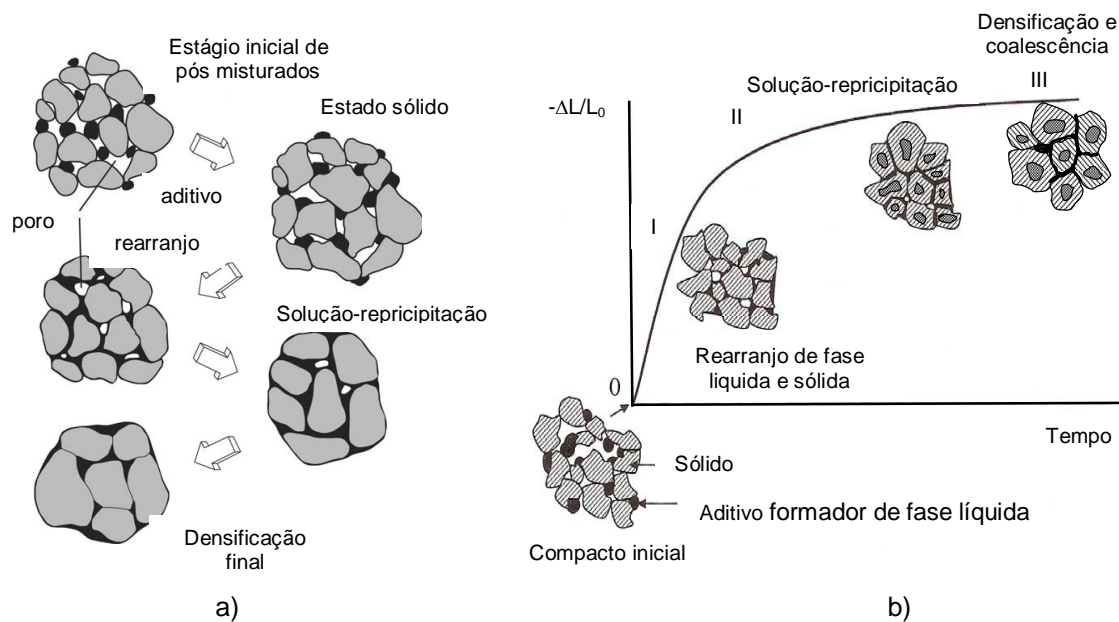


Figura II.3 – a) Alterações microestruturais que ocorrem durante a sinterização por fase líquida; b) retração do corpo em função do tempo e respectivas alterações microestruturais [33, 34].

Existem outras técnicas de sinterização aplicadas aos carbonetos cementados para além da sinterização convencional, tais como prensagem a quente (hot pressing – HP), prensagem isostática a quente (hot isostatic pressing – HIP), “Sinter HIP” (sinter hot isostatic pressing – sinter HIP), sinterização por micro-ondas (microwave sintering – MS), sinterização de corrente pulsada (pulsed electric current sintering – PECS), etc. A densificação e velocidade de densificação atingidas variam em função das características de cada técnica tais como, aplicação de pressão e de corrente elétrica durante a etapa de sinterização, entre outras.

2.1.6. Acabamento

Após a etapa de sinterização convencional as peças podem apresentar uma superfície irregular e torna-se necessário dar um acabamento superficial por maquinaria. Um bom acabamento pode ser obtido através de uma série de técnicas de maquinaria com ferramentas de diamante (método dispendioso), de laser ou de maquinaria de descarga de elétrons se o material for condutor. A maquinaria é uma etapa demorada, complexa e dispendiosa e que pode influenciar o comportamento do produto na aplicação a que foi destinado [21, 25].

Em termos de controlo de qualidade, a utilização de métodos não destrutivos é prática comum na indústria, através da medição de propriedades magnéticas como, por exemplo, a coercividade, a saturação magnética.

2.2. Ligantes

A combinação do WC com fases dúcteis como o cobalto, o ferro e o níquel, é fundamental, como referido atrás, para alcançar as propriedades mecânicas atrativas destes compósitos. A fase ligante pode ser composta por diversos elementos, combinados entre si ou não como, por exemplo, cobalto, ferro, níquel, crómio e molibdénio. Mas, podem conter também outros materiais como, aço inoxidável, superligas, titânio, ou ligas de cobre e alumínio.

2.2.1. Ligantes de metais de transição

O cobalto continua a ser o ligante mais utilizado na produção de carbonetos de tungsténio (cerca de 90%) com teores a variar entre 3 e 30% pp, por ser o que apresenta melhores características mecânicas. A sua aparente superioridade relativamente a outros ligantes é devida a propriedades como a melhor fragmentação durante a moagem, elevada molhabilidade do WC e elevada solubilidade do WC no Co à temperatura de sinterização [2, 6, 23, 37].

A Tabela II.2 apresenta algumas características dos elementos mais utilizados na fase ligante de WC, nomeadamente o cobalto, o níquel e o ferro.

O cobalto é um metal ferromagnético com estrutura HC até aos 450 °C onde ocorre uma mudança para CFC, conforme se refere na Tabela II.2. A sua escassez enquanto matéria-prima, a sua localização em países de fácil acesso, a sua toxicidade e o custo elevado são, no entanto, os principais motivos para o desenvolvimento de novos materiais com substituição parcial ou total deste elemento. Os compósitos com cobalto têm a particularidade de apresentarem baixa resistência à corrosão.

O níquel, entretanto, começou a ser considerado como ligante alternativo ao cobalto por apresentar algumas semelhanças a esse elemento. À temperatura ambiente, apresenta estrutura CFC com parâmetro de rede próximo da estrutura CFC do cobalto. No entanto, a dureza apresentada pelo níquel é menor do que no caso do cobalto, nomeadamente de 638 e 1043 MN/m² respetivamente (Tabela II.2.). O níquel apresenta a vantagem de ser bastante resistente à corrosão e é geralmente usado na produção de materiais para aplicações de desgaste.

Tabela II.2 – Propriedades físicas e mecânicas do cobalto, níquel e ferro [23]

Propriedades	Cobalto	Níquel	Ferro
Estrutura cristalina	HC ($T^a < 450^{\circ}\text{C}$);	CFC	CCC-Fe(α) ($T^a < 912^{\circ}\text{C}$);
	CFC ($T^a > 450^{\circ}\text{C}$)		CFC-Fe(γ) ($912 < T^a < 1394^{\circ}\text{C}$);
Parâmetro de rede (nm)	$a = 0.354_{(\text{CFC})}$;	$a = 0.352$	CCC-Fe(δ) ($T^a > 1394^{\circ}\text{C}$) $a_{(T^a < 912^{\circ}\text{C})} = 0.288$
	$a = 0.251_{(\text{HC})}$ e $c = 0.407_{(\text{HC})}$		$a_{(912 < T^a < 1394^{\circ}\text{C})} = 0.387$ $a_{(T^a > 1394^{\circ}\text{C})} = 0.293$
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1495	1455	1535
Densidade teórica (g/cm^3)	8.9	8.9	7.9
Expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	12.5	13.4	12.3
Módulo de Young (GPa)	209	200	211
Dureza Vickers (MN/m^2)	1043	638	608

HC – hexagonal compacta; CFC – cúbica de face centrada; CCC – cúbica de corpo centrado.

A incorporação de Fe na composição de ligantes para o WC tem sido investigada e incrementada industrialmente nos últimos anos [3, 14] por ser um elemento abundante na crosta terrestre e que pertence ao mesmo grupo dos metais de transição Co e Ni. O ferro α (ferrite, Fe(α)) apresenta uma estrutura CCC entre -273 a 912°C e como o níquel dissolve pouco carbono. É um metal ferromagnético até aos 768°C , temperatura à qual o ferro perde a propriedade de se magnetizar por aplicação de um campo magnético. Entre 912°C e 1394°C o ferro γ (austenite, Fe(γ)) apresenta uma estrutura CFC capaz de dissolver mais carbono. Para estabilizar a austenite até á temperatura ambiente é comum recorrer à utilização de estabilizantes como o níquel, manganês que quando ligados com o ferro permitem a estabilização da fase.

No presente trabalho será utilizada uma liga de ferro austenítica denominada de aço inoxidável AISI 304, rico em Fe, Ni e Cr mas com outros elementos minoritários como o Mn, Si, P. Esta classe de aços é utilizada para aplicações com necessidade de resistir à corrosão e oxidação a temperaturas elevadas.

O aço AISI 304 apresenta uma estrutura austenítica à temperatura ambiente que é estabilizada pela presença do Ni e Mn e a sua composição encontra-se assinalada no diagrama ternário de Fe-Cr-Ni.

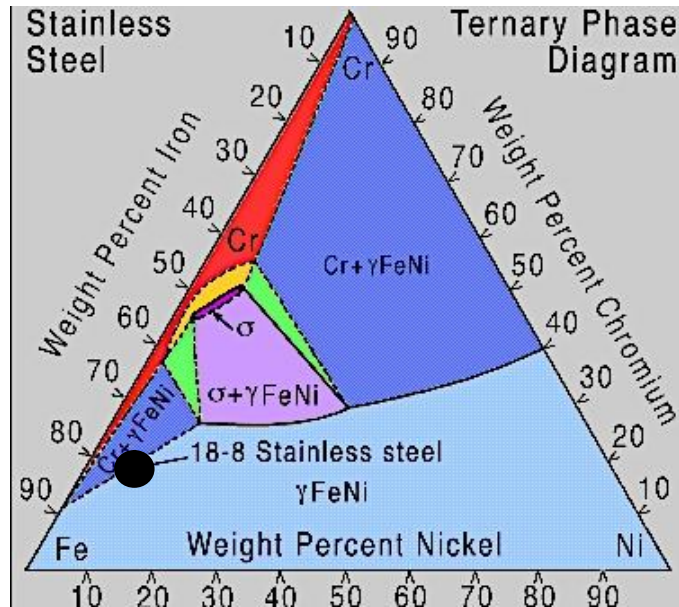


Figura II.4 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni; o ponto indica a composição Fe-18Ni-8Cr correspondente ao aço 304 [38].

2.2.2. Ligantes intermetálicos

A constante procura de materiais resistentes à oxidação e corrosão para aplicações a temperaturas elevadas levou a considerar os compostos intermetálicos como potenciais ligantes na matriz cerâmica de carboneto de tungsténio.

Os compostos intermetálicos são uma classe de materiais avançados que podem ser definidos como uma fase de liga ordenada formada entre dois ou mais elementos metálicos, cujos átomos ocupam posições específicas numa rede cristalina.

Os intermetálicos podem ser classificados em termos da estrutura cristalina que apresentam. A estrutura cristalina que os intermetálicos apresentam é comum a outros sistemas binários e podem ser ordenadas a partir da estrutura cúbica de faces centradas (CFC) e denominadas de $L1_2$ (Figura II.5 a)); ou a partir de estrutura de corpo centrado (CCC) e denominadas, por exemplo, de B2 e DO_3 (Figura II.5 b)) entre outras denominações mediante o grau de complexidade da estrutura.

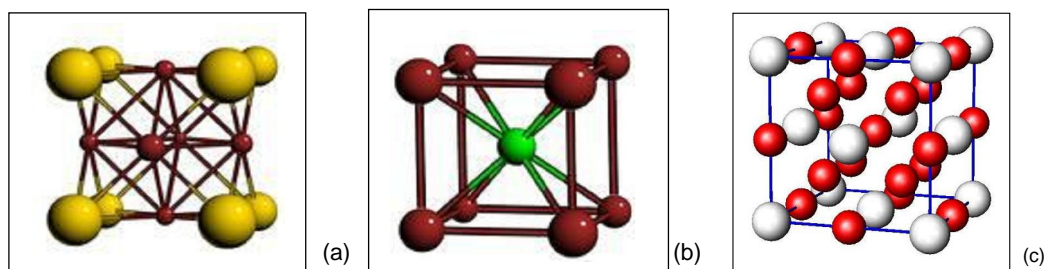


Figura II.5– Estrutura cristalina ordenada do tipo: a) $L1_2$; b) B2 e c) DO_3 [39].

A diferença entre os intermetálicos e as ligas convencionais reside na sua estrutura cristalina ordenada à temperatura ambiente e temperaturas intermediárias até à temperatura de fusão.

Os compostos intermetálicos têm sido alvo de imensos estudos nos últimos 50 anos por possuírem propriedades físicas e químicas bastante apelativas. No caso dos aluminetos de metais de transição, a estabilidade estrutural que apresentam é elevada e conseqüentemente a sua resistência mecânica não se degrada rapidamente com a temperatura [40, 41].

Os aluminetos são geralmente materiais de baixa densidade, que permitem a formação de uma camada superficial protetora responsável pela elevada resistividade à oxidação e corrosão a temperaturas elevadas [15-18]. Estas características são bastante apreciadas industrialmente, contudo existem algumas restrições em termos de aplicabilidade, por apresentarem à temperatura ambiente tenacidade à fratura reduzida.

Nas últimas décadas tem-se verificado um grande esforço no sentido de otimizar a produção deste tipo de materiais, por forma a atender às necessidades das diferentes aplicações, procurando alternativas de processamento e de matérias-primas [40]. Os principais processos que têm sido seguidos na obtenção de intermetálicos utilizam metodologias dispendiosas, como a atomização (depósito de alumínio sobre superfícies ricas em ferro); deposição na forma de vapor (deposição de misturas de Fe/Al em pó) e moagem de alta energia (moagem em estado sólido dos diferentes constituintes resultando uma mistura homogénea de granulometria reduzida) [42].

Mais recentemente, o desenvolvimento destes materiais tem-se centrado principalmente nos aluminetos de Ni, titânio (Ti) e Fe [39]. A Tabela II.3 sumariza algumas características, nomeadamente a estrutura cristalina, temperatura de fusão, densidade e ductilidade dos compostos intermetálicos com maior interesse atual.

Os aluminetos de níquel (NiAl) apresentam temperatura de fusão mais elevada e, por isso, maior resistência mecânica apresentando, no entanto, alguma fragilidade a temperaturas baixas.

De entre os diferentes intermetálicos, os aluminetos de ferro são os mais atrativos porque conseguem aliar alguma ductilidade a temperaturas mais baixas e resistência à oxidação e corrosão a temperaturas mais elevadas.

Tabela II.3 - Algumas propriedades físicas dos aluminetos [39]

Compostos	Estrutura cristalina	T^a fusão (°C)	ρ (g/cm³)	Ductilidade (%)
Fe ₃ Al	DO ₃	1540	6.7	4-8
FeAl	B2	1330	5.6	2.5-8
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	7.5	-
NiAl	B2	1640	5.92	0-2
Ti ₃ Al	B2	1180	4.1-4.7	2-5
γ- TiAl	DO ₁₉	1440	3.7-3.9	1-3
superligas	FCC/L1 ₂	1450	8.3	3-5

Outra vantagem que os aluminetos apresentam é o facto de serem constituídos por materiais abundantes na crosta terrestre sendo materiais de maior interesse económico.

2.2.2.1. Aluminetos de ferro

Os intermetálicos de Fe e Al têm despertado bastante interesse por poderem ser usados à escala industrial devido à elevada resistência mecânica e resistência à oxidação a temperaturas elevadas. Contudo, com alguma limitação devido à baixa ductilidade que apresentam à temperatura ambiente.

A fragilidade que estes materiais apresentam à temperatura ambiente pode ser devida a fatores de origem intrínseca e extrínseca. Vários estudos têm inclusive demonstrado que os de origem extrínseca (meio ambiente, presença de impurezas, acabamento da superfície, entre outros) têm um maior impacto na redução da ductilidade que se relaciona com uma menor resistência à fratura.

Segundo Palm [43], a fragilidade dos aluminetos de ferro à temperatura ambiente é maioritariamente devida a uma reação química que ocorre entre água na forma de vapor e o alumínio, formando hidrogénio atómico que penetra o material e causa uma fratura prematura e que é descrita do seguinte modo pela equação 1:



Segundo Kattner et al. [44], e observando a Figura II.6, o diagrama de equilíbrio Fe-Al refere 5 tipos de fases intermetálicas estáveis:

- Fases ricas em ferro e mais resistentes: FeAl e Fe₃Al;
- Fases com menos ferro e por isso mais frágeis: FeAl₂, Fe₂Al₅ e FeAl₃.

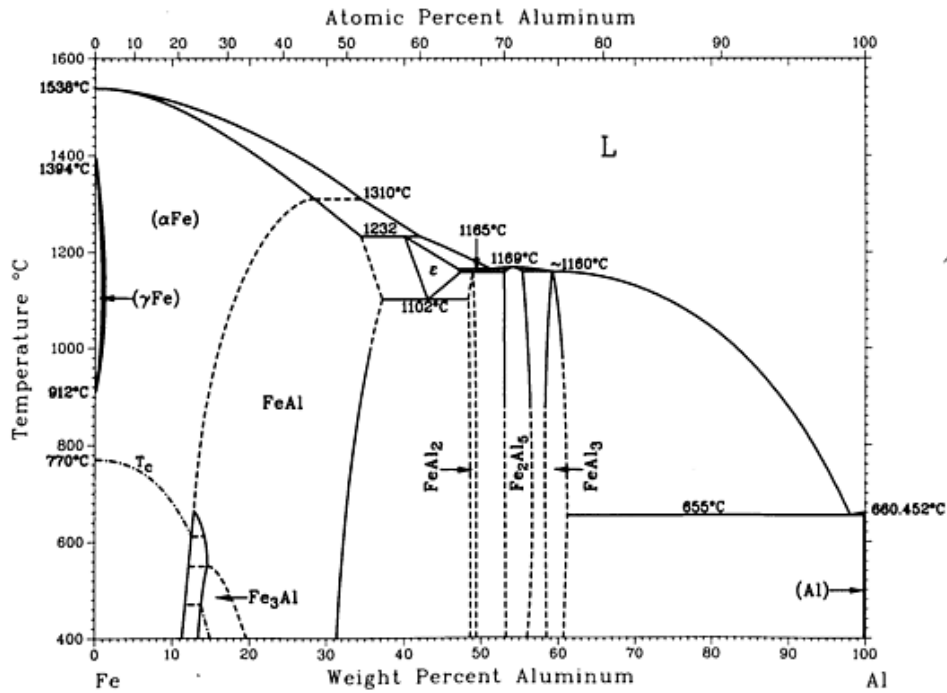


Figura II.6 – Diagrama de equilíbrio Fe-Al [44].

A Tabela II.4 resume as fases presentes no diagrama da Figura II.6 descrevendo os intervalos ponderais de Al em que as mesmas se observam.

Tabela II.4 – Fases presentes no diagrama de equilíbrio Fe-Al [44].

Fases estáveis	Al (%pp)	Fases meta-estáveis	Al (%pp)
Fe(α)	0 - 28	Fe ₂ Al ₉	68.5
Fe(γ)	0 - 0.6	FeAl ₆	74.3
FeAl	12.8 - 37		
Fe ₃ Al	~13 - 20		
ε	~40 - ~47		
FeAl ₂ (ξ)	48 - 49.4		
Fe ₂ Al ₅ (η)	53 - 57		
FeAl ₃ (θ)	58.5 - 61.3		
Al	100		

As fases de intermetálico com maior teor em ferro, FeAl e Fe₃Al, são as mais usadas para obtenção de produtos com melhores propriedades mecânicas e melhor resistência à corrosão [45].

Diversos autores têm vindo a estudar a síntese térmica dos intermetálicos de Fe e Al [46-49]. A utilização da síntese térmica dos intermetálicos é difícil devido à necessidade de controlar a reação de síntese a alta temperatura. É uma reação bastante exotérmica e que causa porosidade [50]. Muitas teorias têm sido desenvolvidas para explicar os mecanismos que ocorrem durante a formação das diferentes fases [46]. Deevi [51] observou duas reações exotérmicas durante o aquecimento de pós de alumínio e ferro, dependentes de fatores como o tamanho de partícula do pó elementar, atmosfera, composição química e taxa de aquecimento. Entre os 540°C-560 °C as reações que ocorrem originam a formação da fase Fe₂Al₅ [52], enquanto que, entre os 650-670 °C, se dá a nucleação e crescimento de uma fase sólida secundária de FeAl. Esta segunda reação resulta da interação entre o ferro restante e a fase Fe₂Al₅, como foi confirmado por Gao [50]. Estas reações também foram confirmadas por Paris et al [48] que apresentam a Figura II.7 para demonstrar como ocorre a evolução do sistema Fe-Al por sinterização reativa.

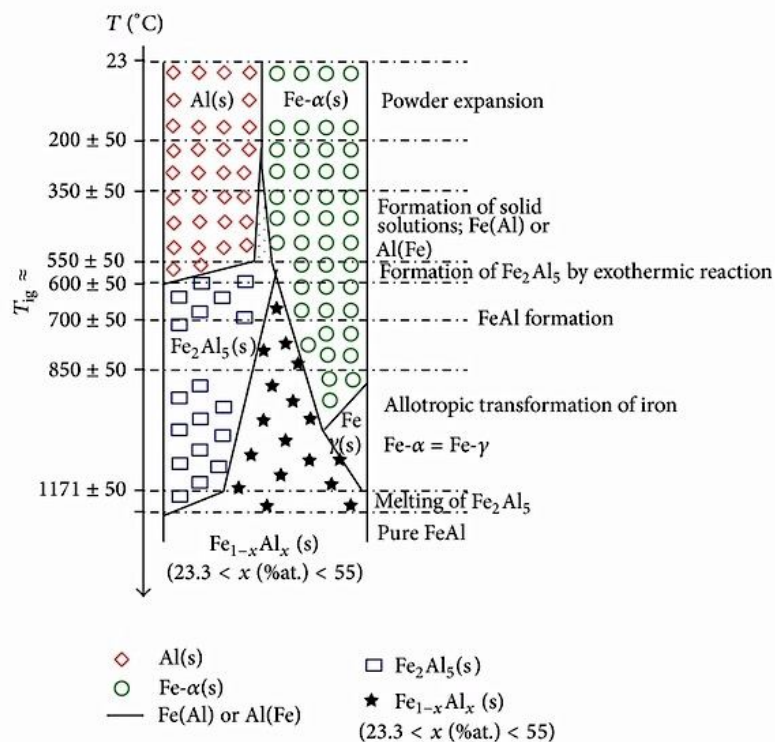


Figura II.7 - Evolução da formação de fases intermetálicas por síntese térmica de Fe e Al [48].

Na Figura II.7 podemos observar que a formação de FeAl ocorre em três fases para composições com $55 > x > 38$ at % em $Fe_{1-x}Al_x$: formação de soluções sólidas de Fe e Al a partir de $\sim 200^\circ\text{C}$ com expansão do pó; reação no estado sólido para formação de Fe_2Al_5 a temperaturas superiores a 500°C e formação de FeAl a partir de 600°C , dependendo a temperatura de formação do teor em Al. A formação de Fe_2Al_5 é prejudicial para a obtenção de produtos bem densificados porque ocorre com expansão por reação exotérmica. Assim como acontece com intermetálicos de outra natureza, um aumento da velocidade de aquecimento reduz o tempo de reação e de formação de Fe_2Al_5 e promove apenas a formação de Fe sólido e Al líquido obtendo-se estruturas finais densificadas de FeAl. Para valores de $38 > x > 23.3$ at% em $Fe_{1-x}Al_x$ ocorre em duas fases: em solução sólida de ferro com transição alotrópica de $Fe(\alpha)$ para $Fe(\gamma)$ perto dos 1000°C , e formação de FeAl a partir de 600°C , dependendo a temperatura de formação do teor em Al. Outros autores observaram um conjunto mais extenso de fases: $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Fe_3Al e FeAl após a sinterização reativa [46].

É importante compreender a evolução estrutural no sistema FeAl uma vez que pode influenciar a estrutura final dos produtos FeAl sinterizados [43].

A potencialidade destes materiais é imensa e por isso podem apresentar aplicabilidade em diversas áreas, como por exemplo, em sistemas de exaustão de gases em automóveis, turbinas, indústria petrolífera, indústria mineira, medicina, indústria aeronáutica e aeroespacial, entre outras.

2.3. Compósitos à base de WC

O conhecimento prévio dos diagramas de fases dos carbonetos de tungstênio e diferentes ligantes é bastante útil e oportuno na escolha das composições e respectivos ciclos de sinterização.

2.3.1. Sistema WC-M (Co,Fe,Ni)

O equilíbrio de fases dos carbonetos cementados caracterizam-se pela existência de duas regiões entre a fase de carboneto e a fase ligante, nomeadamente a região onde se formam os precipitados de carbono e a região onde se formam carbonetos complexos, como se demonstra na Figura II.8. Os carbonetos com melhores propriedades finais são obtidos dentro da gama representada a cinzento na Figura II.8.

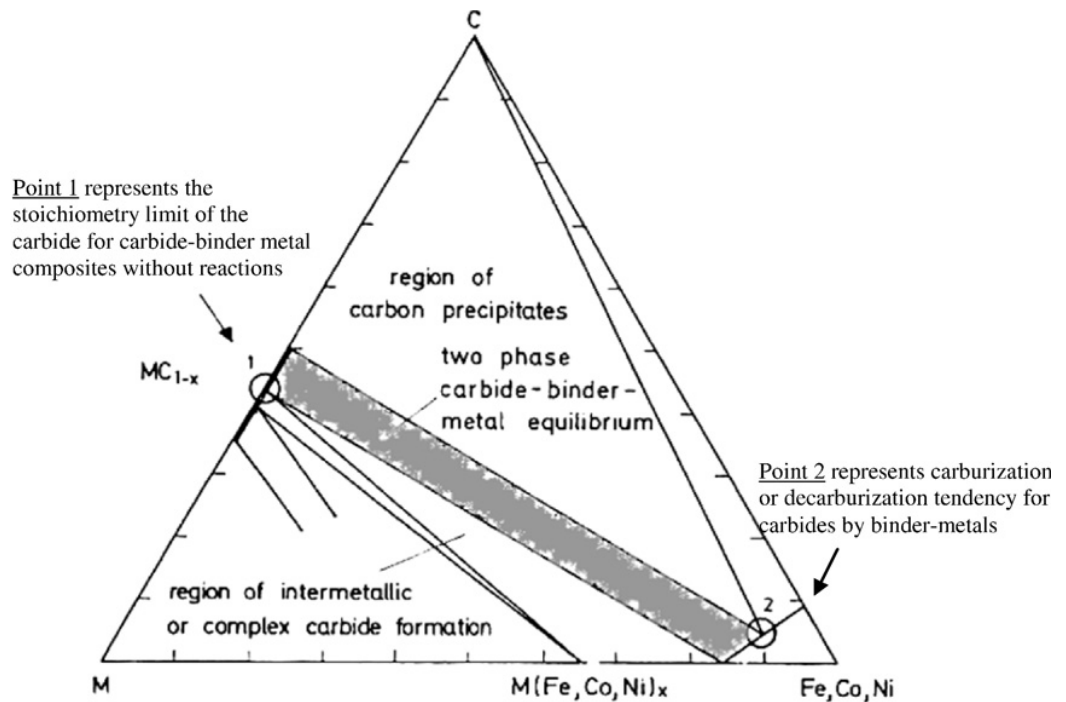


Figura II.8 – Diagrama de fases de carbonetos [6].

A escolha da temperatura de sinterização do metal duro baseia-se no conhecimento prévio da temperatura a que ocorre o eutético (1280 °C), sendo um pouco mais elevada. Estes sistemas apresentam composições eutéticas mais ricas em carbonetos quando comparados com outros, nomeadamente os de TiC e o teor elevado do carboneto favorece a densificação por processos de solução-precipitação.

Como a densificação nestes materiais ocorre predominantemente em fase líquida, a temperatura de sinterização deve ser suficiente para garantir que pelo menos uma das fases se encontra em estado líquido, neste caso o cobalto. É importante referir também que é de evitar a precipitação de outras fases para além do Co, Ni, Fe e WC durante o arrefecimento, para que os compósitos apresentem características mecânicas superiores.

Apesar dos carbonetos à base de cobalto serem utilizados há bastante tempo, é de salientar que o cobalto é dispendioso e os compósitos resultantes, que apresentam no geral boas características mecânicas, são todavia pouco resistentes à corrosão [30].

Diversos autores investigaram a adição/ substituição do cobalto por ferro e níquel. O níquel foi escolhido por apresentar boa resistência à corrosão e oxidação. No entanto os compósitos WC-Ni quando comparados com os WC-Co apresentam propriedades mecânicas inferiores. Em contrapartida o ferro é um material abundante e por isso mais barato mas com menor resistência à corrosão e oxidação comparativamente com o Co e o Ni.

Os diagramas de fase WC-Co mostram que a composição eutética ocorre entre

1250-1275°C, bem abaixo da temperatura de fusão do Co (1495 °C) [6, 53]. No caso do ferro o eutético que forma com o WC ocorre a uma temperatura ainda inferior (1143 °C) à do cobalto.

A presença do ferro favorece, no entanto, a formação de carbonetos (fase eta (η)), originando propriedades mecânicas piores.

No caso do níquel, para obtenção de compósitos com densificações satisfatórias torna-se necessário o aumento da temperatura e do tempo de sinterização comparativamente com o cobalto e o ferro porque o eutético com WC ocorre a uma temperatura superior (1342 °C) [6].

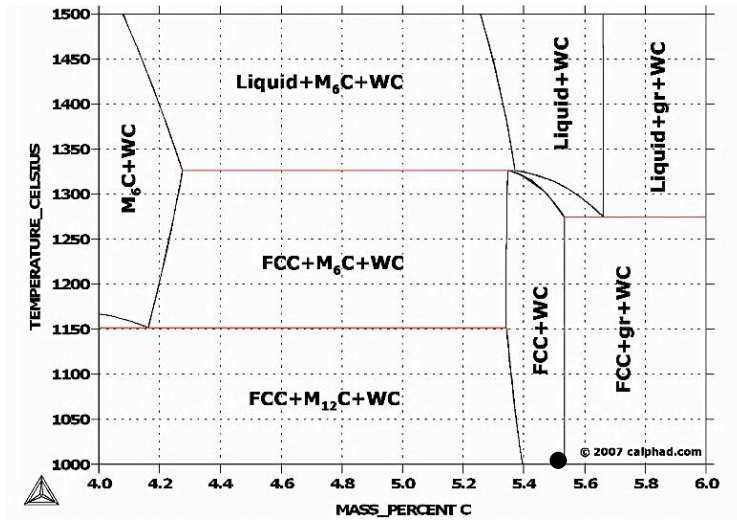
O teor de carbono nestes sistemas também apresenta um papel importante na produção destes materiais, e mesmo pequenos desvios podem dar origem a fases adicionais indesejáveis, como a grafite e a fase M_6C (fase eta). A gama de teor de carbono permissível para que apenas sejam obtidas duas fases, FCC+WC no compósito sinterizado é observável nos diagramas da Figura II.9 a), b) e c) respectivamente para os sistemas com Co, Fe e Ni.

A Figura II.9 corresponde às secções verticais, calculadas para 10% pp de fase ligante, dos diagramas: W-Co-C, W-Fe-C e W-Ni-C. As diferentes misturas estequiométricas correspondem a ~5,52% pp de C.

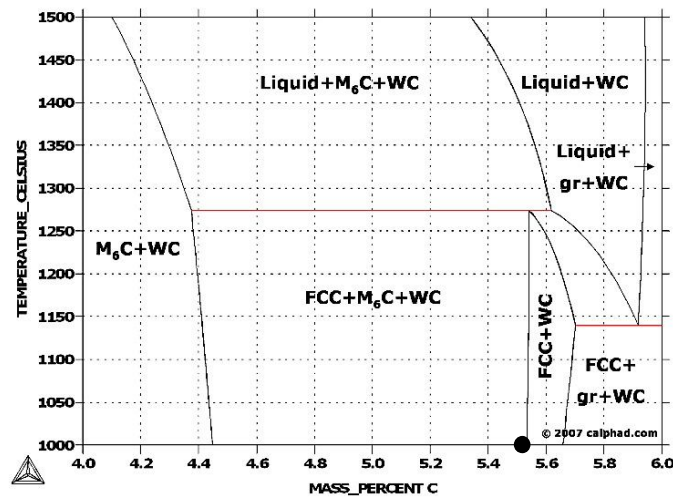
No caso do cobalto, a Figura II.9 a) mostra a composição estequiométrica na região das fases CFC+WC após solidificação em equilíbrio. No entanto, basta aumentar o teor de carbono em apenas 0.05% pp para que se forme grafite por precipitação durante o arrefecimento [54].

A composição estequiométrica, no caso do ferro (Figura II.9 b)), situa-se no limite entre as duas regiões: a desejável com as fases CFC+WC e a indesejável com as fases CFC+ M_6C +WC [54]. Comparando com a Figura II.9 a) verifica-se formação de fase líquida a temperaturas inferiores e um deslocamento da região favorável para valores de carbono mais elevados do que a composição estequiométrica. Verifica-se também que para carbonetos, com 10% pp de ferro e um teor de carbono estequiométrico, a sinterização dentro do campo do WC + líquido é possível a temperaturas acima de 1400 °C mas com formação de fase eta no arrefecimento [6].

a)



b)



c)

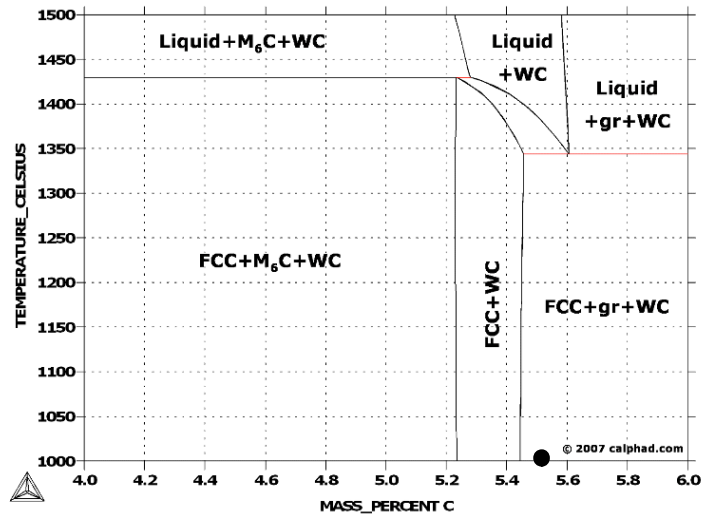


Figura II.9 – Secções verticais, calculadas para 10% pp de fase ligante dos diagramas: a) W-Co-C; b) W-Fe-C e c) W-Ni-C. As diferentes misturas estequiométricas correspondem a ~5,52% pp de C [54].

A Figura II.9 c), referente ao níquel, mostra que a composição estequiométrica se encontra na região indesejável com as fases CFC+grafite+WC [54]. Comparando com a Figura II.9 a) verifica-se um deslocamento da região favorável para valores de carbono mais reduzidos do que a composição estequiométrica. É possível verificar um aumento das temperaturas dos pontos eutético e peritéticos. No arrefecimento, verifica-se uma transição para um campo de três fases mas com precipitação de grafite. Comparando com o ferro, apresenta um comportamento oposto e por isso tem-se considerado novas composições utilizando simultaneamente o níquel e o ferro como constituintes ligantes na matriz de WC [6].

A temperatura tem bastante influência na solubilidade dos diferentes constituintes de um sistema. Nos sistemas em questão, a solubilidade apresentada pelo W é maior no níquel e no cobalto comparativamente com o ferro, se bem que ligeiramente superior no caso do níquel. A 350 °C, a solubilidade do W no Ni é de 5.4% pp e no Co é de 3.5% pp [55].

Os diversos estudos realizados com os sistemas WC-Co, WC-Fe e WC-Ni permitiram concluir, como referido atrás, que [56] a adição de ferro e níquel permite ajustar a composição estequiométrica por forma a ficar na zona favorável.

Com base nas constatações anteriores, Guillet estudou algumas composições com WC, Fe e Ni e a Figura II.10 representa a secção vertical, calculada para 10% pp de fase ligante, contendo 5% pp de Fe e 5% pp de Ni [57].

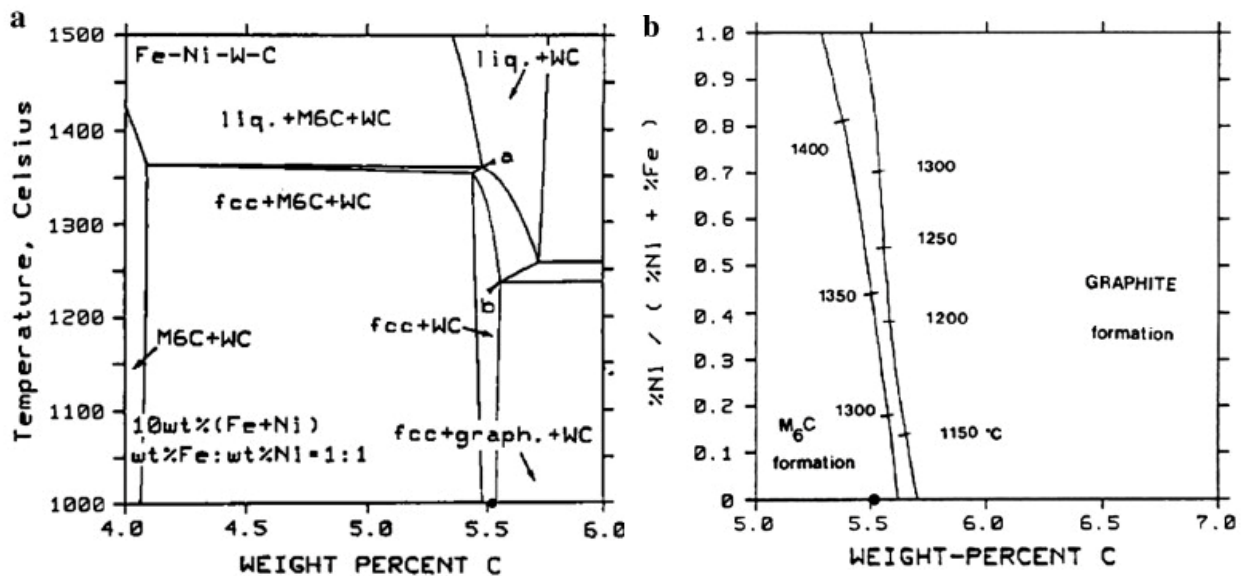


Figura II.10 – a) Secção vertical, calculada para 10% pp de fase ligante contendo 5% pp de Fe e 5% pp de Ni. A composição estequiométrica corresponde a ~5,5% pp de C; b) Projecção da temperatura calculada para Fe+Ni = 10% pp [57].

A Figura II.10 a) mostra que a composição estequiométrica se encontra na região desejável, neste caso mais estreita, com as fases CFC e WC [54] e que no arrefecimento, se o teor de carbono estiver compreendido entre a e b apenas se formam as fases de WC e CFC sem que haja precipitação nem de grafite nem de M_6C [6]. A Figura II.10 b) apresenta as linhas que descrevem as composições da mistura WC+líquido em equilíbrio com FCC+ M_6C (esquerda) ou com FCC+grafite (direita). Analisando a Figura II.10 b) é possível compreender que à medida que o teor de níquel aumenta, o teor de carbono em equilíbrio necessário para evitar a precipitação de fase eta ou grafite, diminui [6].

A possibilidade de ajuste estequiométrico das composições, de modo a evitar a precipitação de fase eta e grafite, abriu um novo caminho para a substituição parcial e total de cobalto por ligantes à base de ligas de ferro e níquel.

2.3.2. Sistema WC-M (Fe,Ni,Cr)

O aço inoxidável, por ser rico em ferro e conter níquel e cromo na sua constituição, pode muito bem ser considerado um ligante alternativo do cobalto por apresentar um eutético com o WC a temperatura inferior aos eutéticos do Co (1280 °C) e do Ni (1342 °C). À temperatura do eutético, a solubilidade do WC no ferro (7,5% pp) é inferior à apresentada pelo cobalto (10-22% pp). A solubilidade do WC no aço será semelhante à do ferro uma vez que o teor de níquel na sua constituição é reduzido.

A adição do cromo (Cr) pode contribuir para a melhoria das propriedades finais dos compósitos. Geralmente, parte do cromo é dissolvida na matriz, enquanto que o restante se combina com o carbono para formar carbonetos. A parte que se dissolve na matriz favorece a resistência à corrosão, enquanto que a parte que forma carbonetos favorece a resistência ao desgaste [58].

As primeiras substituições do cobalto por aço inoxidável numa matriz de WC são reportadas por Farooq [59]. Farooq utilizou um aço inoxidável AISI 316 em proporções de 6 a 12% pp na matriz do carboneto tendo obtido produtos bem densificados, isentos de fase eta e com propriedades mecânicas melhoradas relativamente ao sistema WC-Co para as mesmas proporções de fase ligante [60].

Recentemente substituiu-se o cobalto numa matriz cerâmica de WC por aço inoxidável austenítico AISI 304 (SS), pelo método convencional. Foram preparadas composições com proporções variáveis entre de 6 a 15 %pp tendo-se obtido características mecânicas, no que diz respeito à dureza e tenacidade, ligeiramente melhoradas relativamente às composições convencionais de WC-Co [4] e do WC-aço inoxidável AISI 316 [59]. Por outro lado, este tipo de aço austenítico tem potencialidades

em termos de incremento de resistência à oxidação e à corrosão.

É no entanto importante controlar as perdas por volatilização durante o processo de sinterização e também o teor de carbono pois uma pequena variação do teor de carbono pode comprometer as características do produto final e, como tal, também a composição do ligante tem de estar ajustada para não se verificar a formação de carbono livre ou fase η (eta).

2.3.3. Sistema WC-M (FeAl)

O sistema WC-FeAl é um sistema que despertou o interesse da indústria recentemente e que está a ser alvo de inúmeros estudos por apresentar potencial para melhorar a resistência mecânica a alta temperatura, funcionando a fase intermetálica como fase ligante [59]. A Figura II.11 mostra esquematicamente como tem evoluído a produção destes materiais ao longo do tempo.

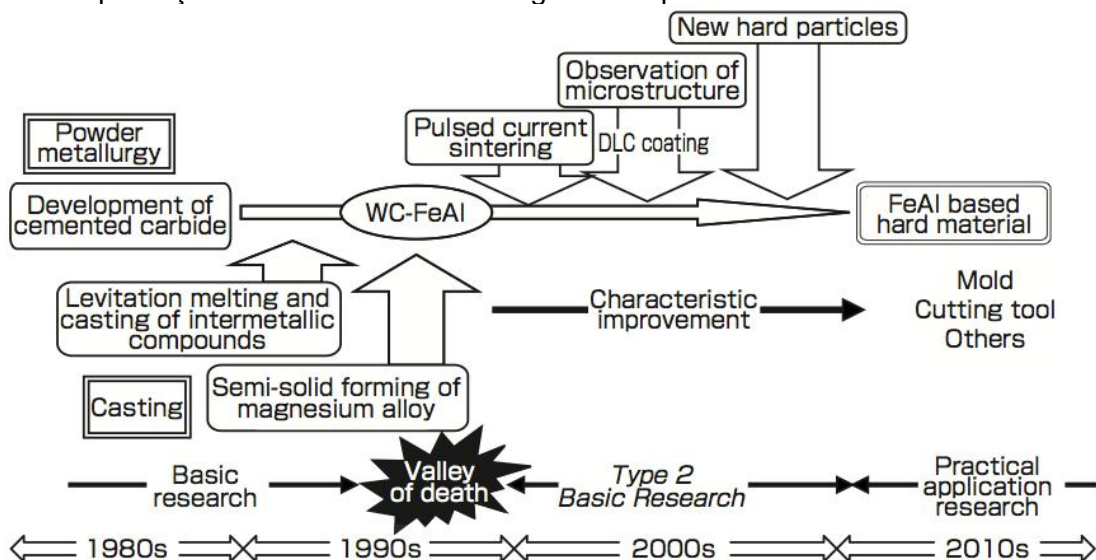


Figura II.11 – Evolução dos carbonetos WC-FeAl ao longo do tempo [61].

De acordo com a Figura II.11, estes carbonetos começaram a ser verdadeiramente investigados a partir do final dos anos 90's após uma etapa inicial (durante os anos 80's) de investigação e compreensão de algumas técnicas elementares da metalurgia de pós.

A atual dificuldade em obter materiais densos convencionalmente estimulou o recurso a técnicas específicas de processamento porém mais dispendiosas e de menor interesse em termos de aplicabilidade industrial, como a sinterização de corrente pulsada, referida na Figura II.11, mas também sinterização por micro-ondas, infiltração por fusão ao ar ou em vácuo e moagem de alta energia em atmosfera de argon seguida de

sinterização em vácuo e prensagem isostática a quente [10, 12, 13, 19, 20, 62].

Nos últimos 10 anos, a investigação centrou-se na caracterização microestrutural por forma a melhorar as características do novo carboneto emergente WC-FeAl (Figura II.11). Kobayashi et al [61] tentaram a produção de WC-FeAl (WC-8.6Fe-1.4Al em % pp) pelo método convencional de processamento de carbonetos WC-Co (moagem em meio húmido e sinterização a 1440 °C em vácuo). Os compactos obtidos apesar de apresentarem boa resistência à oxidação, mesmo a 800 °C ao ar, não apresentaram boa resistência mecânica. Este método revelou ser incapaz de produzir materiais estáveis, com composição e volume de fase ligante controlada, devido à volatilização do Al durante a sinterização. Tentaram novamente, modificando o processo inicial, recorrendo à moagem de alta energia e sinterizando em vácuo a temperatura mais baixa, mas os compactos obtidos não apresentavam também boa resistência mecânica .

Os mesmos autores [61] tentaram ainda a produção do mesmo sistema WC-FeAl, recorrendo à técnica rápida de sinterização por corrente pulsada. O pó a sinterizar consistiu na mistura de pós de WC e Fe moídos no moinho de alta energia com pó de Al. A sinterização por corrente pulsada consiste na sinterização de compactos de microestrutura fina num curto espaço de tempo, a baixa temperatura por aquecimento eléctrico e prensagem simultânea. O alumínio fundiu a ~ 600 °C durante a sinterização e formou um composto intermetálico FeAl. O compósito WC-FeAl resultante quase que atingiu as expectativas em termos de propriedades mecânicas esperadas, nomeadamente de dureza.

Numa fase seguinte os mesmos autores [61] otimizaram o processo de síntese de pós por sinterização reativa e na criação de um protótipo capaz de produzir peças de grande dimensão por corrente pulsada, no entanto ainda à escala laboratorial. Os compósitos WC-FeAl obtidos pelo processo desenvolvido apresentaram boas propriedades mecânicas, como se mostra na secção seguinte, sem se verificar nem crescimento de grão anormal nem presença de fase eta.

Neste trabalho o objetivo é igualmente a obtenção de compósitos de densidade elevada de WC-FeAl porém, pelo método convencional a partir de pós de WC, aço inoxidável (liga rica em Fe, Cr e Ni) e Al.

2.4. Propriedades Mecânicas

Em termos de propriedades mecânicas, os compósitos à base de carboneto de tungsténio são usualmente avaliados pela dureza, tenacidade à fratura e rotura transversa que apresentam.

No âmbito deste trabalho torna-se importante abordar a substituição do cobalto por aço inoxidável (SS) e pelo intermetálico FeAl. A Tabela II.5 resume a variação de dureza e tenacidade obtidas em estudos anteriores para os sistemas WC-SS e WC-FeAl comparativamente com o WC-Co, dado que, devido a limitações temporais não será possível avaliar outras propriedades. A substituição do cobalto por aço inoxidável foi recentemente estudada por método convencional tendo-se obtido materiais com boas propriedades [4]. Não existem relatos da obtenção de compósitos à base de FeAl por sinterização convencional com propriedades apelativas, devido à dificuldade do seu processamento. Deste modo, na mesma tabela, apresentam-se alguns resultados obtidos a partir de outros métodos, com composição e granulometria semelhantes às desenvolvidas no presente trabalho.

Tabela II.5 – Dureza e tenacidade de compósitos WC.

Composição ponderal (%)	ϕ_{WC} (μm)	Dureza (HV)	K_{IC} (MPam^{1/2})	Método	Ref.
96WC - 4Co	>4	2000	8.5		
94WC – 6Co	>4	1400	12.8		
94WC – 10Co	0.3-0.4	1784	7.4	Convencional	[63, 64]
94WC – 10Co	2.2	1300	11.8		[60]
94WC – 15Co	2.2	1150	13.5		
94WC – 6SS ₃₀₄	3.0	1596	9.5		
92WC – 8SS ₃₀₄	3.2	1461	9.9		
90WC – 10SS ₃₀₄	2.5	1408	10.9	Convencional	[4]
88WC – 12SS ₃₀₄	2.8	1360	12.8		
85WC – 15SS ₃₀₄	3.3	1252	13.7		
98WC – 2FeAl	0.5	2615	7.6	Sinterização rápida por corrente pulsada	
95WC – 5FeAl	0.5	2460	7.5		[12]
90WC – 10FeAl	0.5	2029	7.6		
92WC – 8FeAl	2.8	1245	10-10.8	Infiltração por fusão	
87WC – 13FeAl	2.8	1040	10-11		[13]
92WC – 8FeAl	5-10	272	12.5	Convencional	[13]

Legenda: ϕ - Tamanho médio de partícula; K_c - tenacidade à fratura; Ref. - referência

Nos compósitos FeAl verifica-se que o aumento de teor da fase ligante reduz a dureza e aumenta a tenacidade do compósito resultante enquanto que o aumento de tamanho de grão provoca uma diminuição de dureza e aumento de tenacidade, à semelhança com os sistemas WC-Co e WC-SS₃₀₄.

Capítulo III. Metodologia Experimental

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados e as etapas de processamento. Por último, serão enunciadas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras antes e após consolidação térmica.

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foi necessária a utilização de três pós: carboneto de tungsténio, aço inoxidável e alumínio. O pó de WC foi fornecido por uma empresa da região produtora de metal duro, denominada de Durit – Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda. No caso dos pós metálicos, o aço inoxidável AISI 304, e o alumínio foram adquiridos à Sandvik Osprey Powders e à chemPUR, respetivamente. As características apresentadas por estes pós é descrita na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Características dos pós WC, aço inoxidável AISI 304[65] e alumínio.

Pó	D50 (µm)	Est. cristalina	Comp. química (% pond)	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	T ^a fusão (° C)
WC	6	hexagonal	100 WC	15.6	2785
Al	18	CFC	100 Al	2.7	660
Aço AISI 304	5	CFC, Fe (γ) e CCC, Fe (α)	18 Cr; 8 Ni; 71 Fe	7.9	1400-1455

O aço escolhido enquadra-se na família dos aços inoxidáveis austeníticos sendo maioritariamente constituído por ferro, níquel e cromo (Tabela III.1) entre outros constituintes minoritários.

Os pós de WC foram previamente caracterizados, em termos de estrutura e microestrutura. Alguns ensaios foram realizados nesse sentido e os parâmetros avaliados são apresentados de seguida.

A presença da fase estequiométrica e mais comum do WC (α - WC) foi detetada no pó através de difração de raios-x, como é possível verificar na Figura III.1. Paralelamente obtiveram-se os espectros para os pós aço inoxidável 304 e alumínio (utilizados como ligante) No caso do aço AISI 304 verifica-se a presença das fases de ferro austenítico Fe(γ) e de ferro ferrítico Fe(α), enquanto que no caso do alumínio apenas se deteta a fase de alumínio (Al). Nenhum dos picos principais dos ligantes se sobrepõem com os da fase de WC.

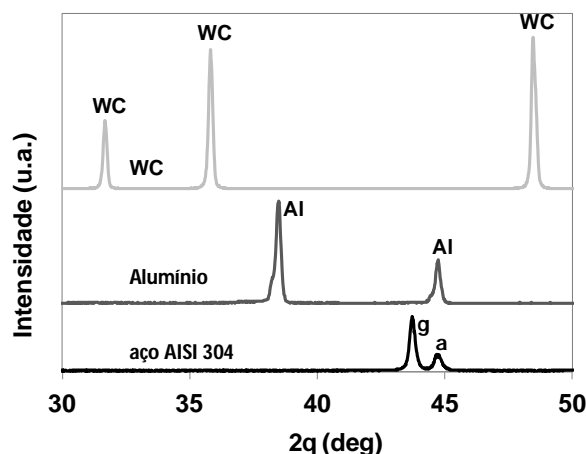


Figura III.1 – Comparação dos difractogramas do WC, aço 304 e alumínio.

Nas composições estudadas dos compósitos de WC, a percentagem de fase ligante (SS+Al) variou entre 8 e 12% pp, sendo que a fração de Al adicionada ao aço inoxidável AISI 304 se situou na gama entre 0 e 0.5 . Na Tabela III.2 estão representadas as composições estudadas em % ponderal, % volúmica e % atômica de elementos.

Tabela III.2 – Composições nominais misturas WC+SS+Al.

% ponderal						
Mistura	Al/[Al+SS]	WC	SS304	Al		
WC-12SS	0	88	12	0		
WC-10SS2Al	0.16	88	10	2		
WC-8SS4Al	0.33	88	8	4		
WC-6SS6Al	0.5	88	6	6		
WC-7SS3Al	0.33	90	7	3		
WC-5SS3Al	0.33	92	5	3		
% volumétrica						
Mistura	Al/[Al+SS]	WC	SS304	Al		
WC-12SS	0	79	21	0		
WC-10SS2Al	0.16	74	16	10		
WC-8SS4Al	0.33	69	13	18		
WC-6SS6Al	0.5	65	9	26		
WC-7SS3Al	0.33	74	12	14		
WC-5SS3Al	0.33	77	8	15		
% atômica de elementos						
Mistura	Al/[Al+SS]	C	Fe	Cr	Ni	Al
WC-12SS	0	40.3	13.8	3.8	1.8	0.0
WC-10SS2Al	0.16	39.0	11.1	3.0	1.5	6.4
WC-8SS4Al	0.33	37.8	8.6	2.4	1.1	12.4
WC-6SS6Al	0.5	36.6	6.3	1.7	0.8	18.1
WC-7SS3Al	0.33	39.7	39.8	7.8	2.1	9.6
WC-5SS3Al	0.33	41.1	41.2	5.6	1.6	9.7

Os pós de WC apresentam partículas com uma morfologia nodular, conforme se

observa na Figura III.2. a), com tamanho variável entre $\sim 1-10 \mu\text{m}$ e são constituídos por agregados de grãos mais finos.

Também as partículas de aço apresentam uma forma próxima da esférica e têm partícula da mesma ordem de grandeza do pó anterior como se verifica na Figura III.2. b).

Relativamente às partículas de Al estas apresentam-se numa estrutura muito agregada com um tamanho médio de partícula superior na Figura III.2. c), conforme dados do fornecedor de $\approx 18 \mu\text{m}$.

A granulometria dos pós dos ligantes deveria ser inferior à do de WC mas, por razões que se prendem, por um lado, com o elevado potencial de oxidação destes pós à temperatura ambiente e que aumenta o risco de explosão quando se reduz a granulometria dos mesmos e, por outro lado, ao custo elevado dos respetivos pós com granulometria mais fina, optou-se pelas granulometrias indicadas.

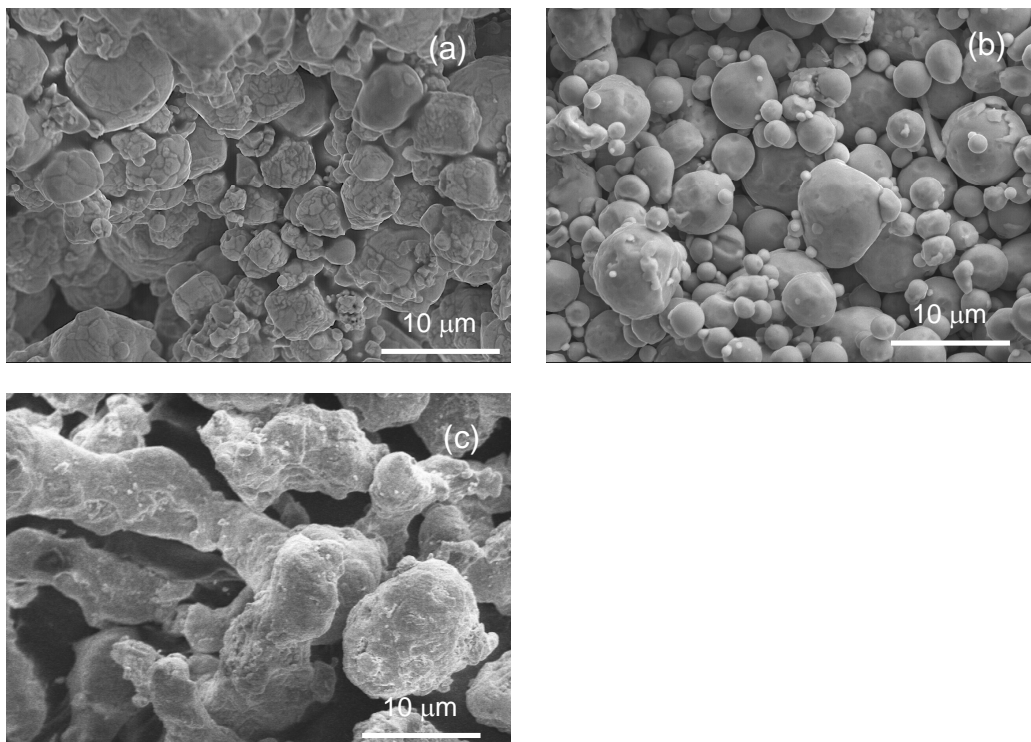


Figura III.2 – Morfologia do pós avaliada por MEV: a) WC; b) aço inoxidável 304 e c) alumínio.

3.2. Processamento de pós

Para o processamento dos pós anteriormente descritos e após a sua dosagem foram seguidas etapas comuns no processamento convencional de compósitos à base de WC nomeadamente: moagem/homogeneização, prensagem, sinterização e prensagem isostática a quente (HIP).

3.2.1. Moagem/homogeneização

Os pós foram doseados de acordo com as composições definidas e colocados no interior de uma cuba de aço inoxidável com corpos moentes à base de WC. A moagem realizou-se em meio húmido tendo-se utilizado solcol como solvente (solvente orgânico). A moagem foi efectuada num moinho planetário, característico pelos seus movimentos rotacionais e de translação, durante 6 horas (4+2) a uma velocidade de 150 rpm, para homogeneizar aproximadamente 50g de mistura de pós (WC+ligante).

Após as primeiras 4 horas de homogeneização adicionou-se cerca de 1.5% pp de parafina, sendo posteriormente dissolvida no meio em suspensão após as 2 horas seguintes de moagem.

A Figura III.3 demonstra como funciona um moinho planetário, em que as cubas possuem movimentos rotacionais opostos ao disco de suporte. Durante a moagem a diferença das velocidades das bolas e das cubas de moagem produz forças de fricção e impacto entre as partículas e o grau de redução de tamanho de partículas é elevado.

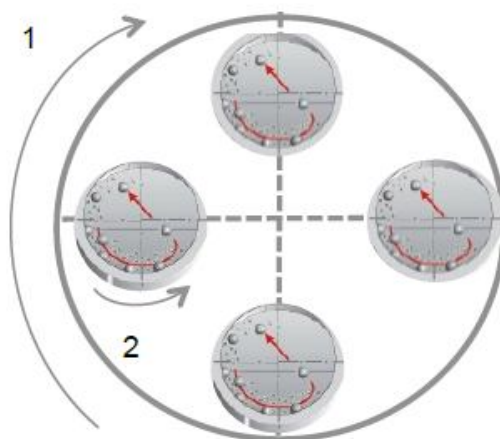


Figura III.3 – Esquema representativo da moagem num moinho planetário: 1 - corresponde ao movimento do disco de suporte; 2 – movimento das cubas.

Após a moagem a suspensão é colocada numa estufa (60 °C) até evaporar o solvente. Diferentes composições foram desaglomeradas e peneiradas em peneiros com abertura de malha de 75 e 63 μm .

3.2.2. Prensagem

Outra etapa de importância elevada na produção de compósitos densos é a

prensagem através da compactação de pós homogêneos. A eliminação de porosidade intergranular por rearranjo e deformação plástica do ligante metálico favorecem a compactação [66]. Quanto maior o grau de compactação obtido, maior densidade relativa em verde os compactos apresentam, influenciando favoravelmente o processo de densificação. O modo como ocorre o rearranjo e a deformação dos pós com o aumento da pressão aplicada encontra-se ilustrado na Figura III.4 a).

No decorrer deste trabalho várias amostras com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura foram conformadas por prensagem uniaxial com pressão de 190 MPa durante 60 s numa prensa laboratorial (*Carver laboratory press*) com a ajuda de um molde de aço. A Figura III.4 b) corresponde a uma prensa laboratorial com sistema hidráulico semelhante à usada.

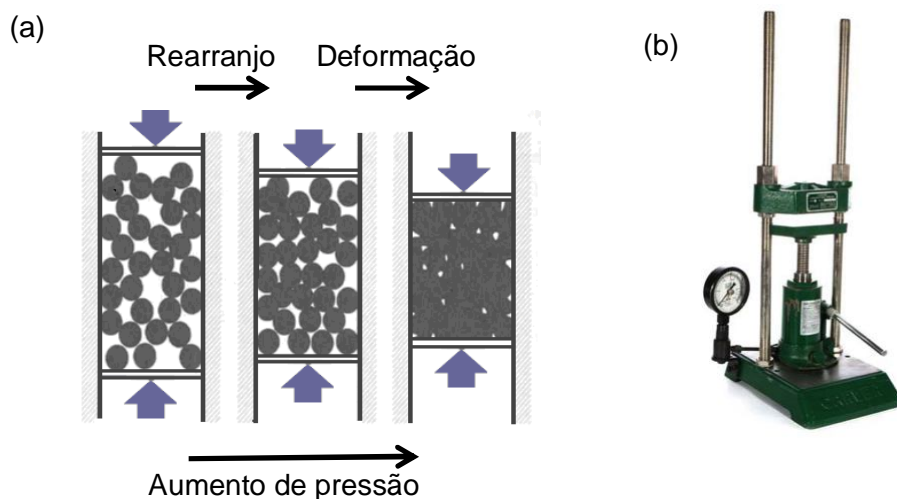


Figura III.4 – a) esquema representativo da etapa de prensagem uniaxial; b) prensa uniaxial hidráulica de laboratório.

Por forma a aumentar a densidade em verde as amostras foram também sujeitas a um ciclo adicional de prensagem isostática a frio (CIP – cold isostatic pressing) a uma pressão de 330 MPa durante 15 min numa prensa hidrostática (*High pressure system U33*). A selecção das condições de prensagem foram seleccionados com base em trabalhos anteriores do grupo [4, 67].

3.2.3. Sinterização

Como já foi referido anteriormente é durante a sinterização que se dão alterações microestruturais com grande influência na densificação do sistema e por esse motivo torna-se imprescindível o controlo de algumas variáveis tais como temperatura máxima,

velocidade de aquecimento e arrefecimento, tempo de patamar e essencialmente a atmosfera do forno.

As amostras compactadas foram sinterizadas num forno vertical e tubular de vácuo *Super – Kantal* (com temperatura máxima de serviço de 1650 °C) e com um controlador PID (proporcional, integral e derivativo) da Eurotherm fornecido pela *Termolab*. O sistema de vácuo acoplado (*Criolab - Equipamento Criogénico e de Laboratório, Lda*) é constituído por uma bomba de vácuo primário *Alcatel com torneira reguladora*, um medidor de pressão *917 Pirani*, uma válvula de agulha *Alcatel*, e tubos de ligação com tampa superior e inferior em latão no tubo de trabalho. Optou-se por usar um cadinho com tampa em grafite por forma a reduzir a descarburização durante a sinterização. A medição da temperatura em contacto com o cadinho foi feita através de um termopar de Pt/Pt 13% Rd protegido por um tubo de alumina. A monitorização da temperatura da amostra e da pressão dentro do tubo de trabalho foi efetuada por um registador de 2 canais *Kipp & Zonem*. O forno e todo o sistema de controlo de vácuo e registador referidos anteriormente encontram-se representados esquematicamente na Figura III.5.

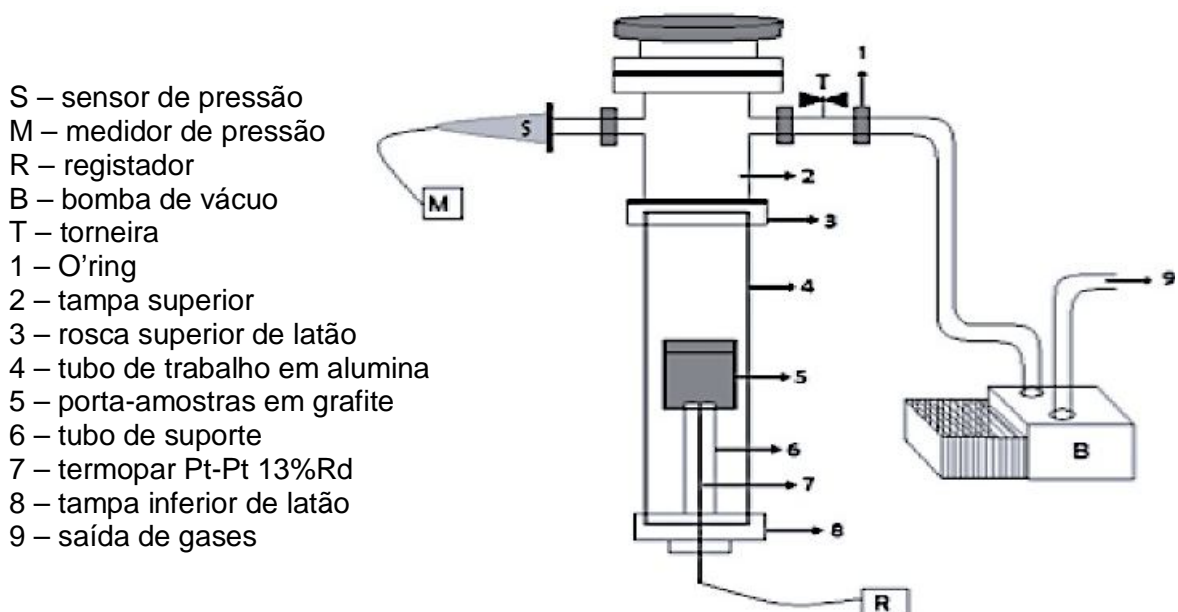


Figura III.5 – Esquema do forno, sistema de vácuo e registador [4, 67].

A refrigeração do sistema é garantida pela existência de um anel em aço na parte superior do forno que permite a circulação em circuito aberto de água corrente, por forma a reter a parafina volatilizada das amostras durante a etapa de sinterização.

Os valores dos parâmetros utilizados durante as sinterizações encontram-se resumidos na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Condições dos ciclos de sinterização.

Velocidade de aquecimento (°C/min)	Temperatura máxima de sinterização (°C)	Patamar (min)	Pressão (Pa)
5	550 - 1450	125	20-40

O forno utilizado não possui um sistema de arrefecimento forçado sendo possível garantir um arrefecimento de 10 °C/min até aproximadamente 500 °C e a partir daí o arrefecimento será natural.

3.2.4. Prensagem isostática a quente (HIP)

As amostras sinterizadas a 1450 °C apresentavam densidades relativas entre 94 e 97%. Para eliminar a porosidade fechada presente nas amostras e atingir densidades próximas dos 100%, recorreu-se a uma etapa de prensagem a isostática a quente (HIP) a 1400 °C durante 9 horas e sob uma pressão de 60 MPa, nas instalações da Durit.

3.2.5. Análises térmicas

Para avaliar a reatividade térmica do sistema foram realizadas análises térmicas dilatométricas em condições de vazio com amostras das diferentes composições preparadas.

3.2.5.1. Dilatometria

Foram preparadas amostras retangulares, com aproximadamente 10 mm de comprimento e 3 mm de aresta da seção quadrada, compactadas uniaxialmente com 190 MPa e isostaticamente com 330 MPa para a realização das dilatometrias. Os ensaios foram realizados num dilatômetro com um forno em grafite, em condições de vazio. As amostras foram sujeitas a um ciclo térmico desde a temperatura ambiente até ~1450 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A medição da temperatura foi feita por um termopar de Pt/Pt 13% Rd protegido por um tubo de alumina. Os ensaios foram monitorizados por um computador que se encontra conectado ao dilatômetro.

A retração y (equação 2), a velocidade de retração dy/dt (equação 3) e a densidade ρ (equação 4), foram avaliadas em função do aumento da temperatura.

$$y = \frac{\text{variação de comprimento}}{\text{comprimento inicial}} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

$$\frac{dy}{dt} = \text{taxa de retração} \quad (\text{equação 3})$$

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

3.3. Análise granulométrica

A análise da distribuição granulométrica dos pós, antes e após moagem, foi efetuada pela técnica de difração de raios laser. O Coulter, o equipamento usado para efetuar a análise realiza o teste ao pó numa suspensão aquosa.

3.4. Densidade

A densidade teórica dos pós compósitos foi determinada para cada uma das composições através da equação 5 considerando as densidades teóricas de cada constituinte ($\rho_{WC}=15.58 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{SS} = 7.93 \text{ g/cm}^3$, e $\rho_{Al}=2.7 \text{ g/cm}^3$) e é apresentada na Tabela III.4. É importante referir que as densidades teóricas dos compósitos consideradas são aproximadas uma vez que não se considerou a densidade dos intermetálicos.

$$d \text{ teórica} = \frac{1}{\sum \left(\frac{\text{fração ponderal de cada constituinte}}{\text{densidade teórica de cada constituinte}} \right)} \quad (\text{equação 5})$$

Tabela III.4 - Densidade teórica das composições.

Composição	% Ligante	$\rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
WC-12SS	12	13.96
WC-10SS2Al	12	13.07
WC-8SS4Al	12	12.29
WC-6SS6Al	12	11.59
WC-7SS3Al	10	12.74
WC-5SS3Al	8	13.22

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método geométrico através do quociente entre a massa e volume aparente apresentados pelas mesmas, conforme a equação 6.

$$\text{densidade aparente} = \rho = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{volume da amostra}} \quad (\text{equação 6})$$

A densidade aparente das amostras também pode ser obtida pelo Princípio de Arquimedes utilizando etilenoglicol como fluido, de acordo com a equação 7.

$$\rho \text{ da amostra} = \rho \text{ do fluido} \times \frac{\text{massa da amostra}}{\text{massa do fluido}} \quad (\text{equação 7})$$

A densidade relativa dos compósitos foi feita considerando o quociente entre a densidade aparente das amostras e a sua densidade teórica.

3.5. Caracterização cristalográfica

As fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas foram determinadas por difração de raios-X, num difractómetro Rigaku - Radiation Shield Bruker, apresentado na Figura III.6.



Figura III.6 – Difractómetro de raios-X (Rigaku).

A difração ocorre através de um feixe gerado numa âmpola de cobre cuja radiação é de $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ e que atravessa uma fenda de dispersão automática e controlada incidindo numa amostra e possibilitando a análise a partir de θ - 2θ . Os feixes são gerados por aplicação de tensões de 40 KV e 30 mA de corrente. A existência de um monocromador de grafite entre o cintilador e a amostra, permite que a interferência por parte de efeitos de fluorescência sejam atenuados, o que resulta numa melhoria e aumento da resolução dos difractogramas. O equipamento dispõe de um processador que garante a aquisição, tratamento de dados e classificação das diferentes fases

cristalográficas de acordo com fichas indexadas. Durante os ensaios, os ângulos de varrimento das amostras variaram entre 10 e 60 ° com passos de 0,02 segundos.

As amostras sinterizadas foram desaglomeradas de forma a serem analisadas na forma de pós.

A quantificação do teor de fase eta na amostra WC-12SS foi determinado através do método Rietveld.

3.6. Caracterização morfológica

3.6.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica pode funcionar como uma técnica auxiliar na caracterização de estruturas metálicas impossíveis por projeção de imagens ampliadas de baixa resolução na faixa de radiação visível. É uma técnica que permite revelar detalhes da estrutura observada como, por exemplo, os grãos, as superfícies de fratura, verificação de polimento, entre outros.

Neste trabalho utilizou-se o microscópio ótico (Zeiss Jenaphot 2000), representado na Figura III.7, para analisar a porosidade das amostras de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 4505:1978 [68].



Figura III.7 – Microscópio ótico (Zeiss Jenaphot 2000).

3.6.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento é um método de análise da microestrutura dos materiais que permite a obtenção de imagens de alta qualidade e resolução. De acordo com o modo de observação escolhido, as imagens de alto contraste topográfico utilizam elétrons secundários e as imagens elementares elétrons retrodifundidos. Na Figura III.8 está representado o SEM utilizado (Hitachi SU-70) com uma resolução de 1

nm a 15 kV, mas com potencial máximo de aceleração de elétrons de 30 kV. É um equipamento analítico e de alta resolução e, além de estar equipado com os detetores de elétrons secundários e retrodifundidos também permite microanálise de dispersão de energia de raios-X/detector (Brunker, Quantax 400).



Figura III.8 – Microscópio Eletrônico de Varrimento (Hitachi SU-70).

Neste trabalho as amostras foram embutidas em resina metilmetacrilato (PMMA) e prensadas a aproximadamente 100 °C para que resina fundisse e por arrefecimento à temperatura ambiente solidificasse num compacto sólido. De seguida iniciou-se o polimento, recorrendo ao uso de lixas com grãos de carboneto de silício com granulometrias variadas desde P350 à P1200. Por fim, afinou-se o polimento recorrendo a pasta de de diamante desde 15 a 1 µm em suspensão com etilenoglicol. Posteriormente as amostras foram ao ultrassons para eliminar resíduos de polimento. A revelação para observação da fase eta, realizou-se através de ataque químico com Murakami's (10 g de NaOH; 10 g $K_3Fe(CN)_6$, 100 ml de água destilada) durante 2 segundos, enquanto que para visualizar as fronteiras de grão do WC fez-se um ataque de 2 minutos. Tendo em conta esta informação, as amostras foram atacadas seccionalmente. Posteriormente, fixaram-se as amostras num suporte metálico de alumínio com fita cola de carbono para funcionar como fio condutor que ligue a amostra ao suporte metálico. No final, para assegurar a condutividade de toda a amostra, efetuou-se deposição de carbono por evaporação.

3.7. Caracterização Química

A caracterização química das amostras sinterizadas foi efetuada através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que permite determinar a distribuição elementar presente numa amostra assim como quantificar aproximadamente a

percentagem de elementos presentes. O sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios-X acoplado ao SEM é um modelo Quantax 400 da marca Bruker. A sensibilidade do equipamento é elevada na ordem dos 1000 ppm, tendo contudo uma baixa precisão na quantificação de elementos leves, como o carbono e o oxigénio.

3.8. Caracterização Mecânica

3.8.1. Dureza

Os ensaios mecânicos mais utilizados na indústria são os de dureza, no controlo de qualidade de materiais, por serem simples de executar, rápidos e de baixo custo [69].

A dureza permite medir a resistência à deformação permanente/plástica que um material apresenta. A medida é feita por compressão de um indentador na sua superfície, com uma determinada carga, medindo-se de seguida as dimensões da impressão resultante [70].

Os ensaios mais comuns são os de Brinell, Vickers, Knoop e Rockell mas no caso de carbonetos sinterizados a dureza é geralmente medida pelo método de Vickers usando um indentador piramidal em diamante (HV) ou pelo método de Rockell-A (HRA) usando um cone de diamante [71].

Os ensaios de dureza foram realizados num durómetro (Zwick/Roell ZHU), conforme a Figura III.9 apresenta.



Figura III.9 – Durómetro (Zwick/Roell ZHU).

Seguiu-se o método de Vickers tendo-se aplicado lentamente uma força de 30 Kgf (equivalente a 294.2 N) ao indentador, fazendo-o penetrar perpendicularmente na superfície das amostras que se pretendiam analisar, de acordo com a norma ISO

3878:1983 [72]. A Figura III.10 esquematiza as etapas necessárias durante o ensaio seguido.

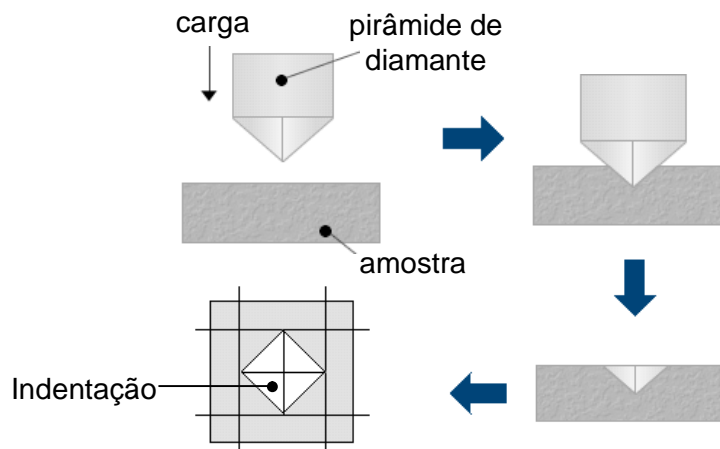


Figura III.10 – Esquema representativo das etapas de medição de dureza pelo método de Vickers [73].

A dureza é uma característica que depende de parâmetros microestruturais, como por exemplo, porosidade, tamanho de grão e quantidade de fase ligante livre. No caso dos carbonetos, a sua dureza aumenta com a diminuição de tamanho de grão e diminuição da quantidade de fase ligante.

3.8.2. Tenacidade à fratura

Em qualquer aplicação de engenharia é importante saber qual a capacidade que um material apresenta em resistir sem fraturar quando é sujeito à aplicação de uma carga. A tenacidade é a quantidade de energia que um material pode absorver antes de ceder à fratura. A fratura de um material ocorre numa zona onde se verifica uma concentração elevada de tensões. A tenacidade à fratura denomina-se por K_{IC} e é possível determinar considerando a tensão crítica do material correspondendo à sua resistência à fratura sem fissurar.

As fissuras que surgem nos vértices de uma indentação no ensaio de dureza Vickers permitem a determinação da tenacidade pelo método de Palmqvist (Figura III.11).

É um método não destrutivo e de fácil execução sendo apenas necessária a utilização de um durómetro para a penetração de um indentedor e um microscópio ótico para visualizar as fissuras resultantes.

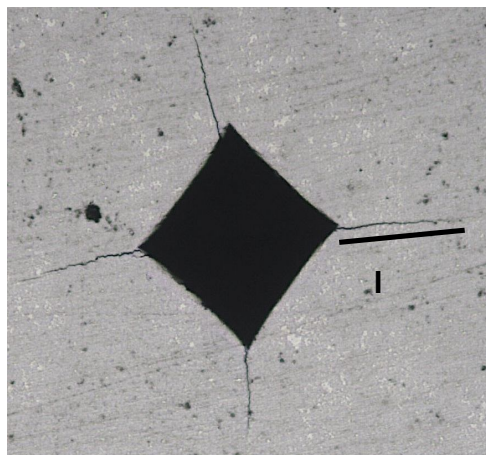


Figura III.11 – Fissuras criadas por indentação de Vickers (l – comprimento).

Neste trabalho, a determinação da tenacidade baseou-se na expressão desenvolvida por Ponton [74], descrita de seguida como equação 8:

$$\text{Ponton:} \quad KIC = 0.087 \times \sqrt{(H \times W)} \quad (\text{equação 8})$$

em que H corresponde à dureza, P à força aplicada, l ao comprimento total das fissuras criadas com a indentação e W ao cociente entre P e l.

No entanto, como limitações, este método necessita de uma preparação da superfície das amostras bastante cuidada e de leituras precisas do comprimento das fendas [75].

3.9. Resistência à oxidação

Neste presente trabalho para avaliar a resistência à oxidação apresentada pelos compósitos obtidos sujeitaram-se as diferentes amostras a um ciclo de aquecimento com patamar aos 900 °C em atmosfera de ar, durante 24h, por forma a verificar o ganho de massa resultante por unidade de área.

Capítulo IV. Resultados e Discussão

No presente capítulo apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos de acordo com a metodologia anteriormente referida, desde a preparação e compactação dos pós, passando pela etapa de densificação e finalizando com a caracterização dos compósitos obtidos.

4.1. Moagem/homogeneização

As misturas de pós compósitos devidamente proporcionados foram submetidas a peneiração após a etapa de homogeneização, para desaglomeração dos pós. O tamanho médio de partícula, D50, da mistura WC+12SS ronda $\sim 5 \mu\text{m}$ (Figura VI.1).

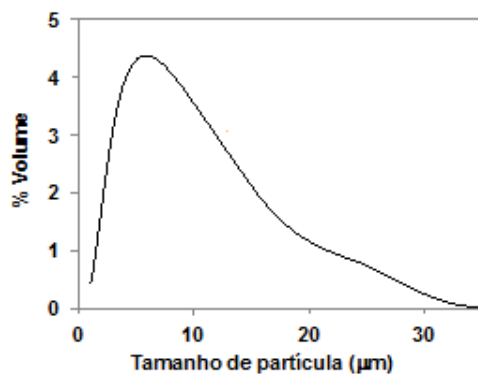


Figura IV.1 – Distribuição granulométrica da mistura WC-12SS.

A morfologia dos pós das diferentes misturas foi observada por SEM (Figura IV.2).

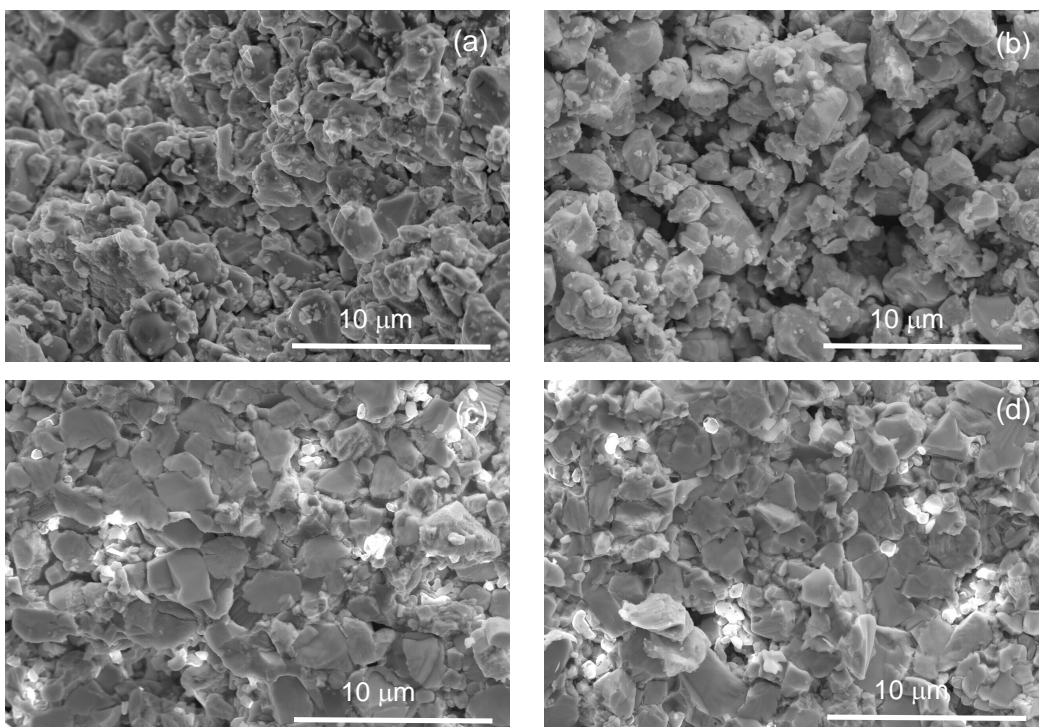


Figura IV.2 – Morfologia das misturas a) WC-12SS; b) WC-10SS2Al; c) WC-8SS4Al e d) WC-6SS6Al.

Através da Figura IV.2. e comparando com a Figura III.3 a) observa-se que as partículas passaram a ter formas mais angulosas e tamanho mais reduzido por ação das colisões e fratura que sofreram durante a etapa de moagem/homogeneização.

4.2. Prensagem

Os pós compósitos das diferentes misturas foram compactados recorrendo a uma etapa de prensagem uniaxial e posteriormente a prensagem isostática a frio (CIP).

A densidade relativa atingida nos compactos prensados uniaxialmente encontra-se dentro dos valores considerados em termos de compactação de carbonetos cementados (~ 60%) [21]. Atigiram-se valores entre 58 – 62 % aplicando apenas prensagem uniaxial, mas a adição a etapa de CIP permitiu a obtenção de valores ligeiramente superiores, entre os 60 – 65 % (Figura IV.3). Observa-se um incremento de densidade relativa em verde após a aplicação de CIP de cerca de 3% em todas as composições comparativamente com a prensagem uniaxial.

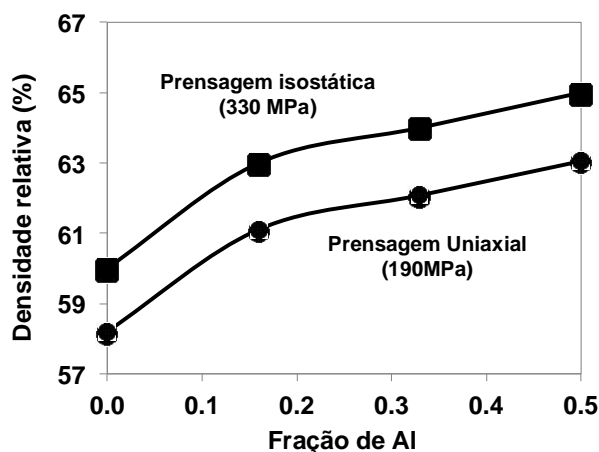


Figura IV.3 – Variação da densidade relativa após a prensagem em função da razão nominal de de alumínio no ligante.

O aumento do teor de Al resulta num incremento da compactação de cerca de 5% comparativamente com a composição sem adição de Al devido à elevada ductilidade deste componente (Figura IV.3).

4.3. Reatividade térmica

Os ensaios dilatométricos em condições de vazio ($P \sim 1$ Pa) foram realizados com o intuito de compreender a densificação e a reatividade térmica do sistema. De forma a complementar os ensaios dilatométricos foram realizados tratamentos térmicos a diferentes temperaturas em forno de vazio, nas composições WC-12SS, WC-10SS2Al, WC-8SS4Al e WC-6SS6Al para avaliar o desenvolvimento estrutural.

4.3.1. Análises dilatométricas

As curvas dilatométricas obtidas para as composições WC+SS+Al supracitadas encontram-se representadas na Figura IV.4. A partir da Figura IV.4. b) construiu-se a Tabela IV.1 que resume as temperaturas correspondentes às principais alterações dimensionais ocorridas durante os ensaios.

A curva correspondente à composição WC-12SS apresenta uma variação dimensional praticamente nula até ~ 1160 °C enquanto, que a presença de alumínio, nas restantes composições, favorece uma etapa de dilatação (zona I). O aumento de teor de Al diminui a temperatura onde a mesma começa a ocorrer, ou seja, 615 °C para WC-10SS2Al e 505 °C para WC-6SS6Al (Tabela IV.1), que são temperaturas próximas da temperatura de fusão do Al (660 °C). A expansão verificada, devida à formação de soluções sólidas de Fe e Al (Figura II.7), mantém-se constante até ~ 1180 °C dependendo da quantidade de alumínio, uma vez que na Figura IV.4. a) não se observa qualquer tipo de alteração dimensional. A percentagem de dilatação das composições WC-10SS2Al e WC-8SS4Al é, semelhante, ~ 4% enquanto que para 6SS6Al se situa nos 3%. No entanto, como apenas se realizou um ensaio por composição, não se consegue avaliar o erro associado à medida de comprimento nas curvas dilatométricas.

A retração ocorre a partir de ~ 1160 - 1280 °C (zona II), verificando-se um aumento da temperatura com o teor de Al, ou seja, 1160 °C para WC-12SS, 1200 °C para WC-10SS2Al e WC-8SS4Al e 1280 °C para WC-6SS6Al. Desde que se inicia a retração até à temperatura em que a sua velocidade é máxima, todas as composições apresentam valores semelhantes de retração nesta zona, rondando os 9%: Esta região tem sido identificada com o estágio de rearranjo após a formação de fase líquida a temperaturas da ordem dos 1150-1160°C no sistema WC-SS [4, 8].

A velocidade de retração que ocorre na zona III, entre ~ 1280 °C e 1450 °C é significativamente mais reduzida do que na zona II. A retração desacelera devido a alterações do tipo de mecanismo de densificação que nesta zona se identifica com solução/precipitação e coalescência.

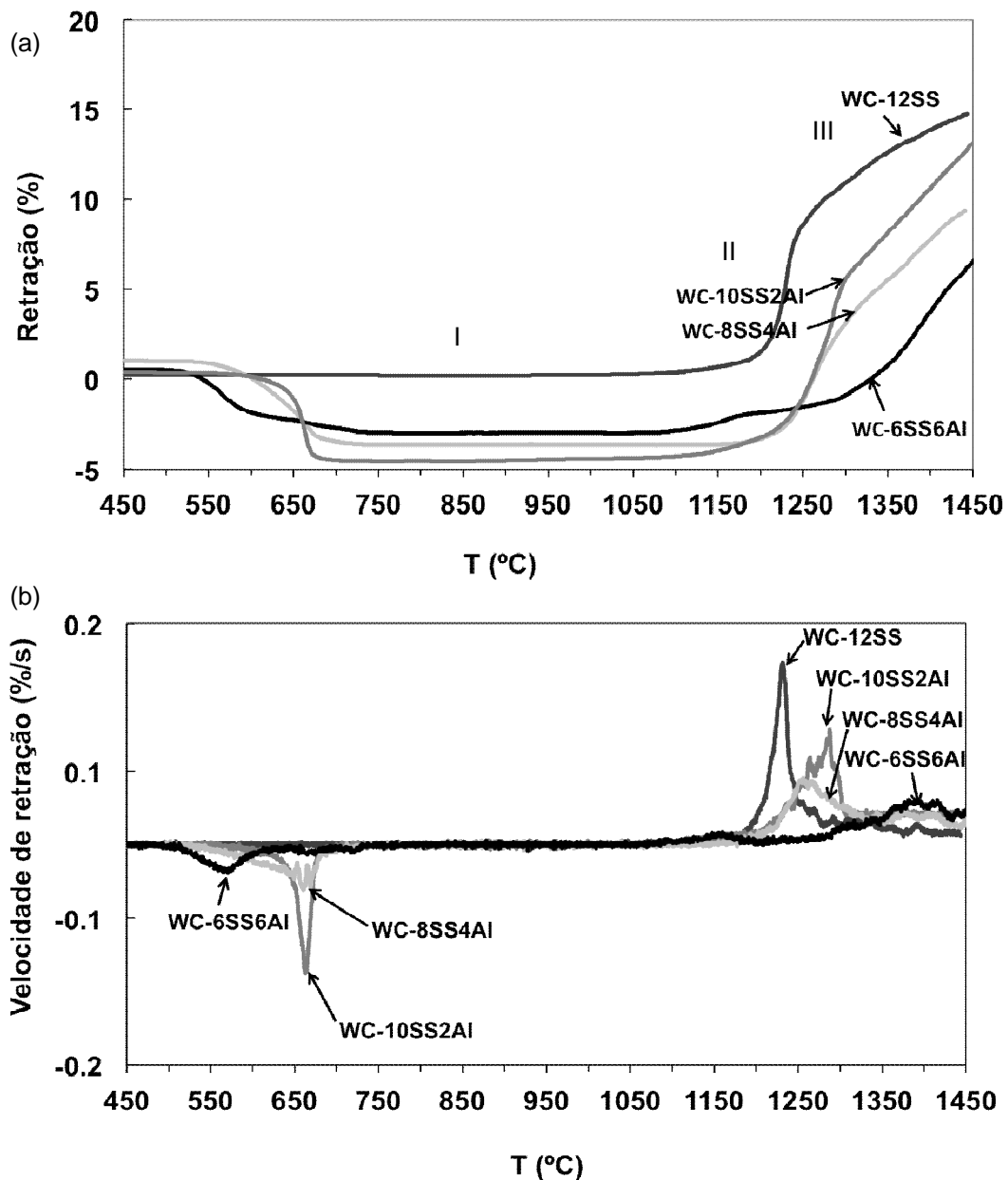


Figura IV.4 – a) Variação da retração com a temperatura para os compósitos WC+SS+Al; b) Variação da taxa de retração para os compósitos WC+SS+Al.

Tabela IV.1 – Temperaturas de expansão e retração para os compósitos WC+SS+Al.

Mistura	$T_{i, \text{exp}}$ (° C)	$T_{\text{max, exp}}$ (° C)	Exp (%)	$T_{i, \text{ret}}$ (° C)	$T_{\text{max, ret}}$ (° C)	T_f (° C)	Rf (%)	Rc (%)
WC-12SS	-	-	-	1160	1230	1436	15	15
WC-10SS2Al	615	660	4	1200	1290	1440	13	17
WC-8SS4Al	540	663	4	1200	1255	1449	9	13
WC-6SS6Al	505	560	3	1280	1395	1437	6	9

Sendo: $T_{i, \text{exp}}$ – temperatura de início de expansão; $T_{\text{max, exp}}$ – temperatura de expansão máxima; **Exp** – expansão; $T_{i, \text{ret}}$ – temperatura de início de retração; $T_{\text{max, ret}}$ – temperatura de retração máxima; Rf – retração final e Rc – retração corrigida.

No final do ensaio após processos de densificação, o valor da retração final, Rf,

corrigido do valor da expansão, Exp, observada no aquecimento, permite a obtenção da retração corrigida, Rc de ~ 15% para WC-12SS, Rc de ~ 17% para WC-10SS2Al, Rc de ~ 13% para WC-8SS4Al e Rc de ~ 9% para WC-6SS6Al (Tabela IV.1). Verifica-se que o aumento do teor de alumínio no ligante contribui para a diminuição da retração na sinterização até ~ 1440°C.

4.3.2. Evolução estrutural

As quatro composições foram submetidas a tratamentos térmicos entre os 550 °C e os 1450 °C de forma a avaliar a evolução estrutural. Não se realizou a 550 °C para 12SS uma vez que nos ensaios dilatométricos não se verificaram indícios de reações durante o aquecimento até essa temperatura.

A Figura IV.5 permite verificar que no difractograma de DRX da composição de WC-12SS a 1000°C, se deteta, para além da fase predominante de WC, fase eta (η).

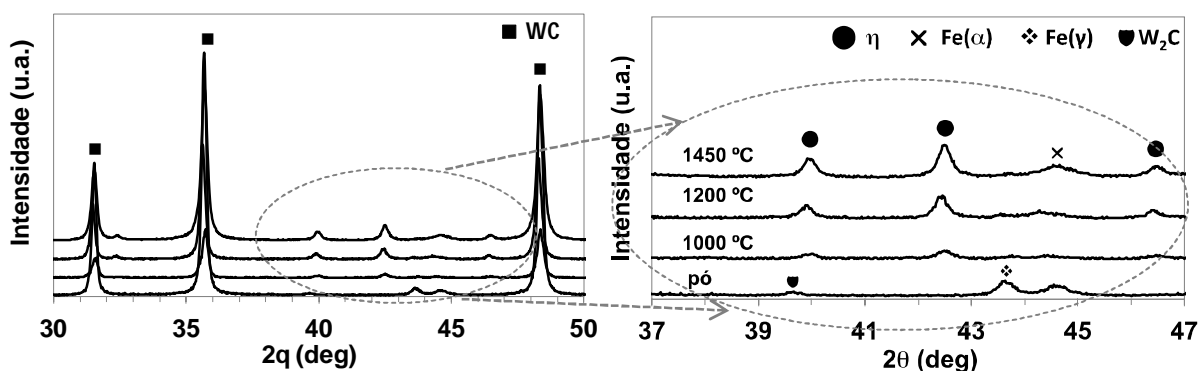


Figura IV.5 – Variação estrutural ao longo da temperatura da composição WC-12SS.

O aparecimento da fase eta (M_6C) foi anteriormente identificada a 750°C, antes da formação de fase líquida [5]. É possível verificar que os picos correspondentes a esta fase aumentam com o aumento da temperatura até à temperatura máxima de 1450°C. Nas amostras submetidas a essa temperatura também se observa uma única fase de ferro (α), não sendo detetada o pico da fase austenítica.

O aparecimento de fase eta (M_6C) é expectável no sistema WC+SS, uma vez que esta fase é termodinamicamente favorável para conteúdos de carbono estequiométricos de fase WC [5].

A Figura IV.6. a), b) e c) são relativas aos sistemas com adição de alumínio: WC-10SS2Al, WC-8SS4Al e WC-6SS6Al, respetivamente.

Pode observar-se que o espectro do composto WC-10SS2Al apresenta um pico bem visível da fase W₂C a 550 °C, provavelmente resultante de descarburização durante

a secagem e aquecimento do pó. O pico de Al já não é detetável a esta temperatura, possivelmente, como induz o diagrama da Figura II.7, por a partir de cerca de $\sim 200^\circ\text{C}$ entrar em solução sólida com o Fe. Observa-se, concomitantemente, um aumento da intensidade relativa do pico da fase austenítica, o que está de acordo com o efeito de solubilização do Al no Fe na Figura II.7. Os espectros a 1000°C e 1200°C são muito semelhantes aos do WC-12SS, com formação de fase eta (η) mas com picos menos intensos. Por outro lado, a 1450°C só é detetável a fase de WC e um pico alargado que pode corresponder a uma fase intermetálica de FeAl e Fe(α).

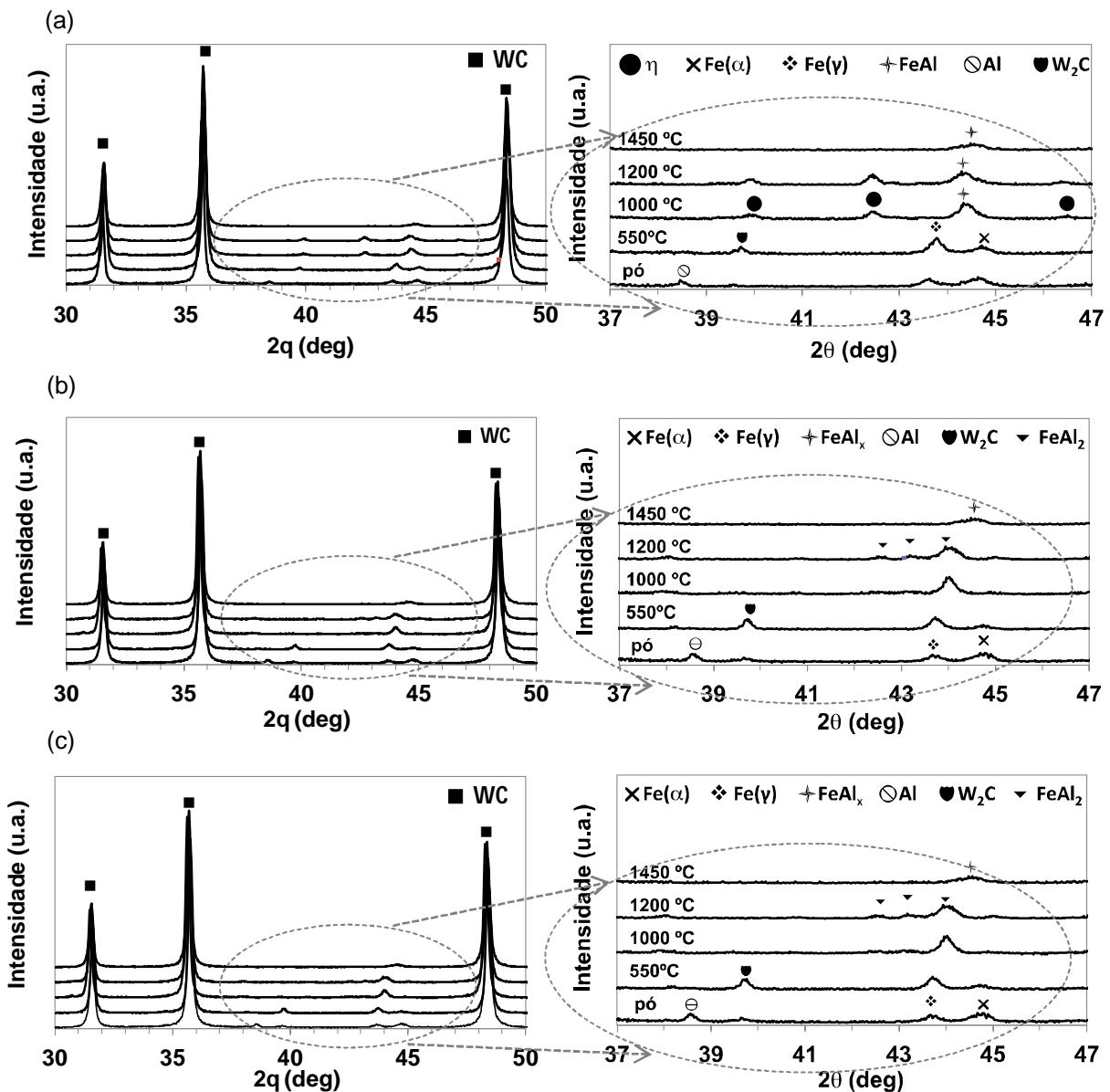


Figura IV.6 – Variação estrutural ao longo da temperatura das composições a) WC-10SS2Al; b) WC-8SS4Al e c) WC-6SS6Al.

Considerou-se a possibilidade de se formar algum intermetálico de Ni,

nomeadamente Al_3Ni (ver anexo i), mas o pico de maior intensidade não se encontra na mesma gama de ângulos 2θ das fases FeAl e $\text{Fe}(\alpha)$ (ver anexo ii). De facto, a representação das composições dos ligantes considerando a proporção entre o Fe e o Al, na Figura IV.7 mostra que estamos num campo de intermetálico FeAl .

Quando aumentamos o teor de Al no ligante, nas composições WC-8SS4Al e WC-6SS6Al, podemos detetar a 550°C , tal como na composição anterior, a fase maioritária de WC, as fases secundárias de $\text{Fe}(\alpha)$ e $\text{Fe}(\gamma)$ e de W_2C , enquanto que o Al não é mais detetável. Como na composição anterior, o pico da fase de $\text{Fe}(\gamma)$ aumenta de intensidade, o que é indicativo de solução sólida de Al no Fe. No entanto, a 1000°C e contrariamente às composições anteriores, a fase W_2C desaparece sem ter aparentemente reagido com as fases de Fe para dar origem ao carboneto misto de M_6C . Por outro lado, a 1000°C , os picos das fases de Fe não são detetados mas observa-se a presença de uma fase intermetálica, FeAl_2 , que, para temperaturas superiores a 1200°C evolui para um intermetálico do tipo FeAl_x com $x=1$ ou 3 (ver anexo ii). Os espectros destas duas composições mais ricas em alumínio são muito idênticos.

Para compreender estes resultados torna-se necessário verificar onde se encontram as diferentes composições com adição de alumínio no diagrama de equilíbrio de Fe-Al representado na Figura IV.7.

A mistura WC-10SS2Al contém $\sim 22\%$ pp de $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]$ e pela linha vermelha (a) é possível verificar que em equilíbrio a 1450°C se encontra na fase líquida e que no arrefecimento atravessa o campo do $\text{Fe}(\alpha)$ e do FeAl . Na mistura WC-8SS4Al com $\sim 41\%$ pp de $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]$ (linha cinzenta (b)), a fase ligante encontra-se na fase líquida a 1450°C e no arrefecimento em equilíbrio atravessa o campo da fase ϵ entre ~ 1180 e 1215°C . Segundo a Figura IV.6. b) a fase FeAl_2 é detetada por difração de raios-X a 1200°C que poderá ser explicada pelo facto da fase ϵ fazer fronteira com FeAl ($\sim 37\%$ pp de $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]$) e com FeAl_2 ($\sim 48\%$ pp de $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]$). No entanto, a partir daí, até à temperatura ambiente apenas se verifica a formação de FeAl no diagrama de equilíbrio de Fe-Al. No caso da mistura WC-6SS6Al com $\sim 58\%$ pp de $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]$ (linha azul (c)), a fase ligante funde a temperaturas inferiores, a $\sim 1160^\circ\text{C}$ o que pode favorecer a volatilização de componentes com pressão de vapor mais elevada, tal como o Al. Por análise do diagrama, é provável que se formem fases intermetálicas com maior teor em Al.

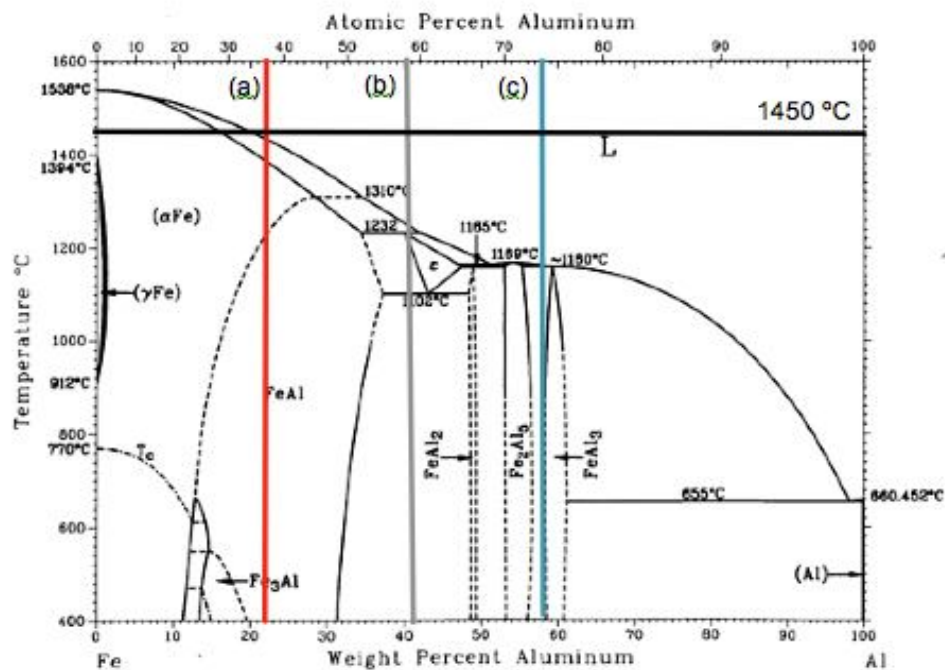


Figura IV.7 – Marcação das composições com adição de Al no diagrama de equilíbrio Fe-Al: a) WC-10SS2Al; b) WC-8SS4Al e c) WC-6SS6Al [44].

Salienta-se que, em todas as composições da Figura IV.6, o pico identificado a 1200 °C como correspondente à fase FeAl_2 pode também camuflar o correspondente $\text{Fe}(\alpha)$ que é menos provável à medida que o teor de Al aumenta e de outros tipos de intermetálicos. No entanto segundo a Figura IV.7 seria de esperar a solubilização do Fe no Al e não ao contrário.

Efetivamente, se analisarmos a Figura IV.7 podemos verificar que a composição do ligante 8SS4Al situa-se no campo entre o FeAl e o FeAl_2 , as fases identificadas nos DRX, mas no caso da composição 6SS6Al dever-se-ia situar no campo Fe_2Al_5 e FeAl_3 diferente da anterior. A eventual volatilização preferencial de Al a temperaturas elevadas pode deslocar as composições para a esquerda do diagrama. A Figura IV.8 resume os resultados obtidos nas amostras densificadas a 1450 °C e permite observar o aumento da intensidade do pico da fase identificada como sendo correspondente a fases intermetálicas à medida que o teor de alumínio aumenta. Comparando com a composição WC-12SS, verifica-se ainda a eliminação da fase eta por adição de alumínio para WC-10SS2Al, WC-8SS4Al e WC-6SS6Al.

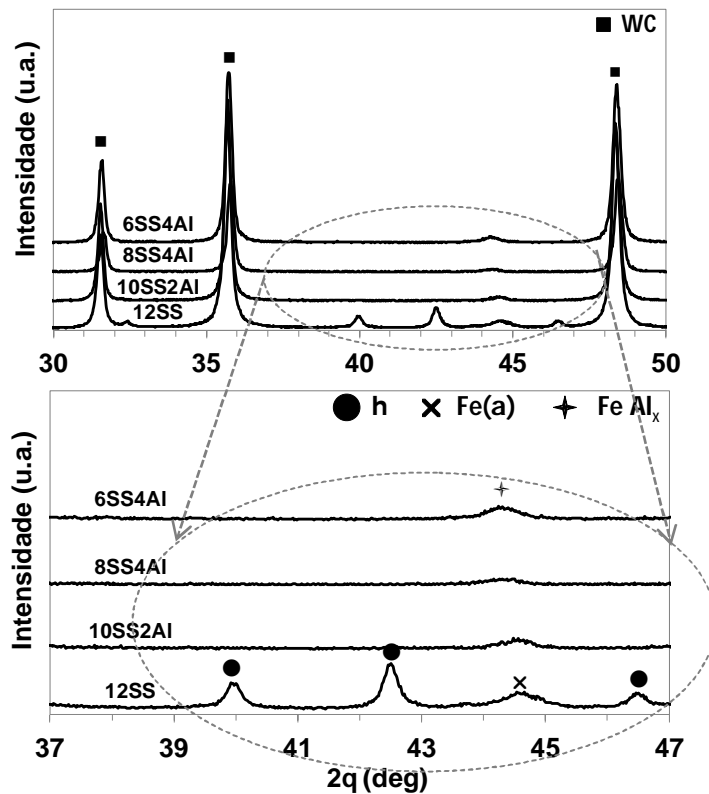


Figura IV.8 – Detalhe dos difractogramas das amostras das diferentes composições sinterizadas a 1450 °C com HIP.

A quantificação do teor de fase eta foi também feita na amostra WC-12SS, através do método de Rietveld, e desprezando a fase ligante Fe(α) obteve-se uma percentagem na ordem dos 10%, conforme referenciado [4].

4.4. Sinterização

Após otimização das condições de sinterização, foi possível obter compactos bem densificados. A Tabela IV.2 apresenta resumidamente a caracterização dos compactos consolidados após sinterização em vácuo (20-40 Pa) à temperatura máxima de 1450°C e posteriormente submetidos a HIP.

Tabela IV.2 – Caracterização física das amostras de WC+SS+Al sinterizadas.

Mistura	ρ_{verde} (%)	$\rho_{sinterizado}$ (%)	Perda de peso (%)	ρ_{HIP} (%)
WC-12SS	60	96.3	4.8	99.9
WC-10SS2Al	63	95.2	3.3	99.4
WC-8SS4Al	64	95.4	4.1	99.6
WC-6SS6Al	65	96.2	2.8	99.9
WC-7SS3Al	64	95.3	3.7	99.6
WC-5SS3Al	63	96.0	3.2	99.7

Todas as amostras apresentam perdas de peso superiores a 2%, sendo que perdas da ordem de ~2% são expectáveis devido à volatilização da parafina (1.5%) por volta dos 550 - 650 °C [4] e ao carácter friável das amostras em verde. No então, as perdas foram superiores o que é atribuído à volatilização de alguns componentes provenientes da fase ligante aquando da sinterização. Após sinterização em vazio, os compactos apresentavam densidades de 95 e 96% (Figura IV.9). As amostras foram depois sujeitas a uma etapa de HIP (a 1400 °C / 60 MPa) para aumentar a densificação por eliminação de porosidade fechada remanescente. Esta etapa permitiu um ganho de densidade de ~ 4%, como se constata na Figura IV.9.

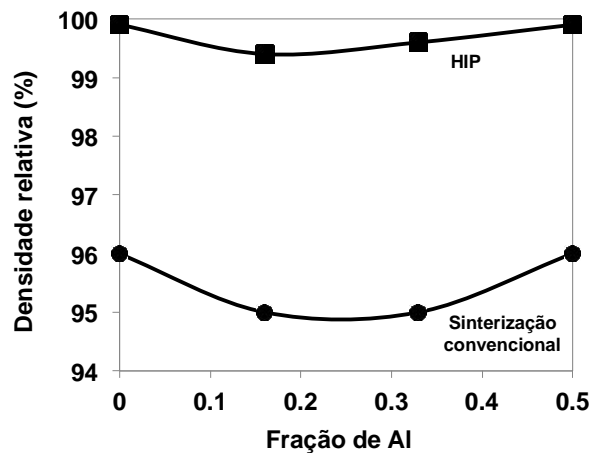


Figura IV.9 – Variação aproximada da densidade relativa após a sinterização em função da razão nominal de de alumínio no ligante.

As amostras com alumínio foram analisadas por EDS, por forma a avaliar as perdas referidas anteriormente. A quantificação química obtida para o alumínio numa área representativa da amostra (480x360 μm^2) é apresentada na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 – Variação do Al nas composições WC-10SS2Al, WC-8SS4Al e WC-6SS6Al.

Mistura	Al		
	%pp	%at	%vol
WC-10SS2Al	2.6	12.1	9.6
WC-8SS4Al	4.1	18.3	16.0
WC-6SS6Al	5.4	20.1	22.4

De acordo com a Tabela III.2, não se verificaram perdas de alumínio nas composições WC-10SS2Al e WC-8SS4Al mas no caso da amostra WC-6SS6Al observa-se ~ 14% de perda de Al o que está de acordo com as fases de intermetálico detetadas na Figura IV.6. c).

4.5. Caracterização das amostras sinterizadas

Durante o trabalho, recorreu-se à microscopia ótica para analisar em termos de homogeneidade, o aspeto das diferentes composições e o polimento necessário para etapas de caracterização posteriores, como se exemplifica na Figura IV.10 a) e b) para as composições WC-12SS e WC-10SS2Al. As duas microestruturas apresentam porosidade. Como a porosidade influencia bastante as propriedades finais, as amostras foram analisadas de acordo com a norma ISO 4505:1978 [68] e classificou-se como A04B04C00 a composição WC-12SS e como A06B04C00 a composição WC-10SS2Al que apresenta uma quantidade ligeiramente superior de poros. As restantes composições com adição de Al, são semelhantes à composição WC-10SS2Al apresentando a mesma classificação. A sua classificação baseou-se na comparação do tamanho dos poros obtidos com os apresentados na norma e que se distribuem pelos níveis A e B, por apresentarem um tamanho máximo de 10 μm ou compreendidos entre 10 e 25 μm , respetivamente (nível de porosidade definido como A0# ou B0#, e com presença de carbono livre (C0#).

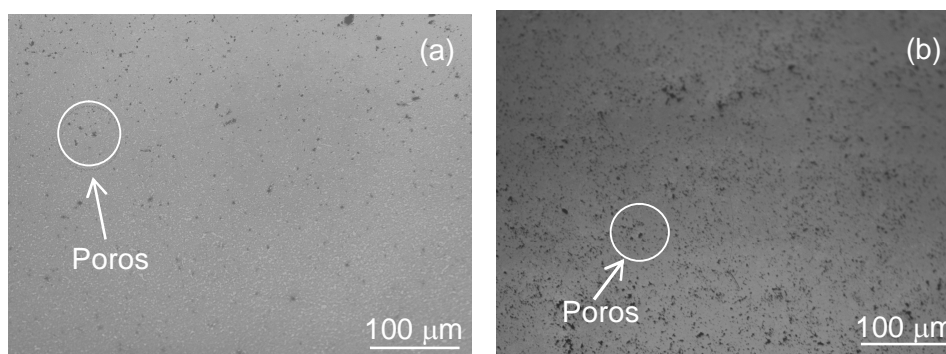


Figura IV.10 – Microestrutura ótica da amostra: a) WC-12SS e b) WC-10SS2Al.

A caracterização microestrutural mais detalhada foi realizada por SEM em amostras previamente polidas e atacadas quimicamente com Murakami's durante 2 minutos para que fosse possível a revelação das fronteiras de grão nas microestruturas resultantes.

A Figura IV.11 apresenta as imagens obtidas para as diferentes composições após sinterização. De um modo geral, verifica-se que o tamanho de grão não varia significativamente com a alteração da composição da fase ligante, como será posteriormente quantificado (Tabela IV.4). Os grãos de WC apresentam uma morfologia que varia entre arredondado e angular e encontram-se rodeados por fase ligante sem se verificar crescimento anormal de grão.

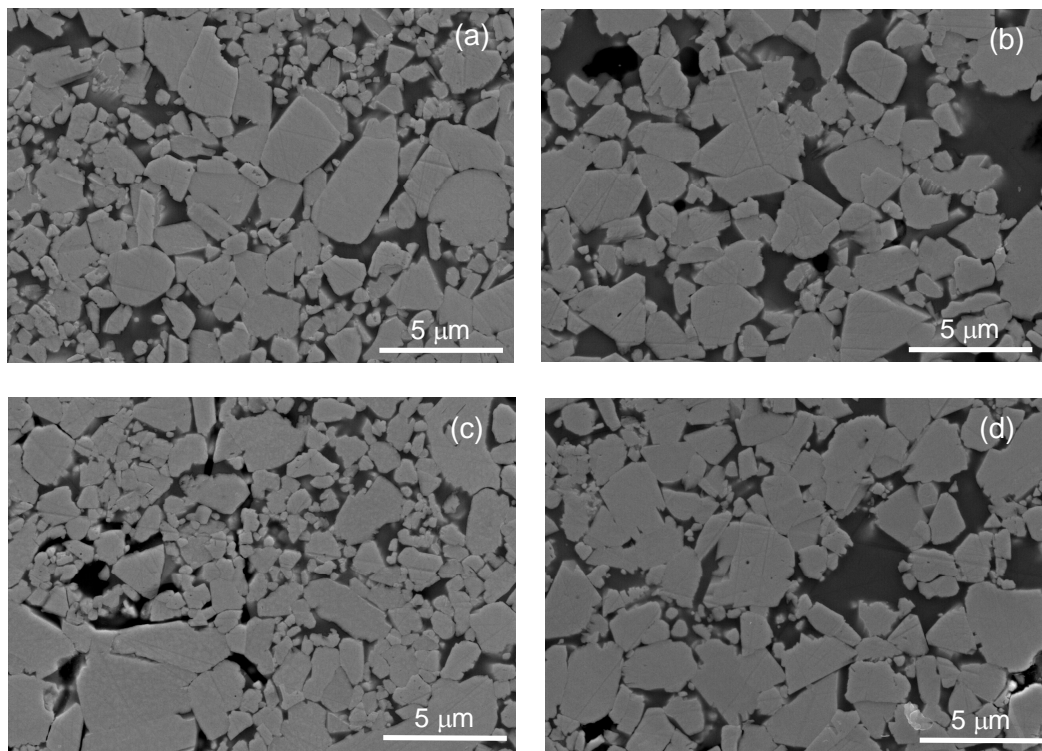


Figura IV.11 – Microestrutura SEM das misturas a) WC-12SS; b) WC-10SS2Al; c) WC-8SS4Al e d) WC-6SS6Al.

Por forma a identificar nas diferentes amostras, para além da fase maioritária de WC, os tipos de fases secundárias apresenta-se a Figura IV.12 que relaciona microestruturas das amostras com os mapas de raios-X correspondentes para os elementos W, Fe e Al.

Observando as Figuras IV.12. a1 e a2) relativas à amostra WC-12SS, é possível localizar a fase de WC mais rica em W, a fase eta, com cor mais acinzentada, resultante da sobreposição dos elementos metálicos W, Fe e a fase de ligante metálico, rica em Fe. No caso da amostra WC-10SS2Al (Figuras IV.12. b1) e b2)) a análise da distribuição do W, Fe e Al mostra que entre os grãos de WC se distribuem duas fases, uma rica em Fe e outra que parece ser muito rica em Al. A deteção de uma fase muito rica em Al não era expectável de acordo com o diagrama de fases na Figura IV.7 e pelos resultados de DRX da Figura IV.6 em que, como foi já referido, não se deteta o pico do Al. Por um lado, esta fase deve formar-se por insuficiente homogeneização da distribuição dos precursores no pó e, por outro lado, deve estar presente em quantidades inferiores a 2%, abaixo dos limites detetáveis por DRX. Nas (Figuras IV.12. c1) e c2), correspondentes à microestrutura da amostra de WC-8SS4Al verifica-se uma boa sobreposição dos elementos Fe e Al na fase ligante denotando-se que estas regiões têm uma coloração

muito uniforme, o que está de acordo com os resultados de DRX com formação de fases de intermetálico $FeAl_x$.

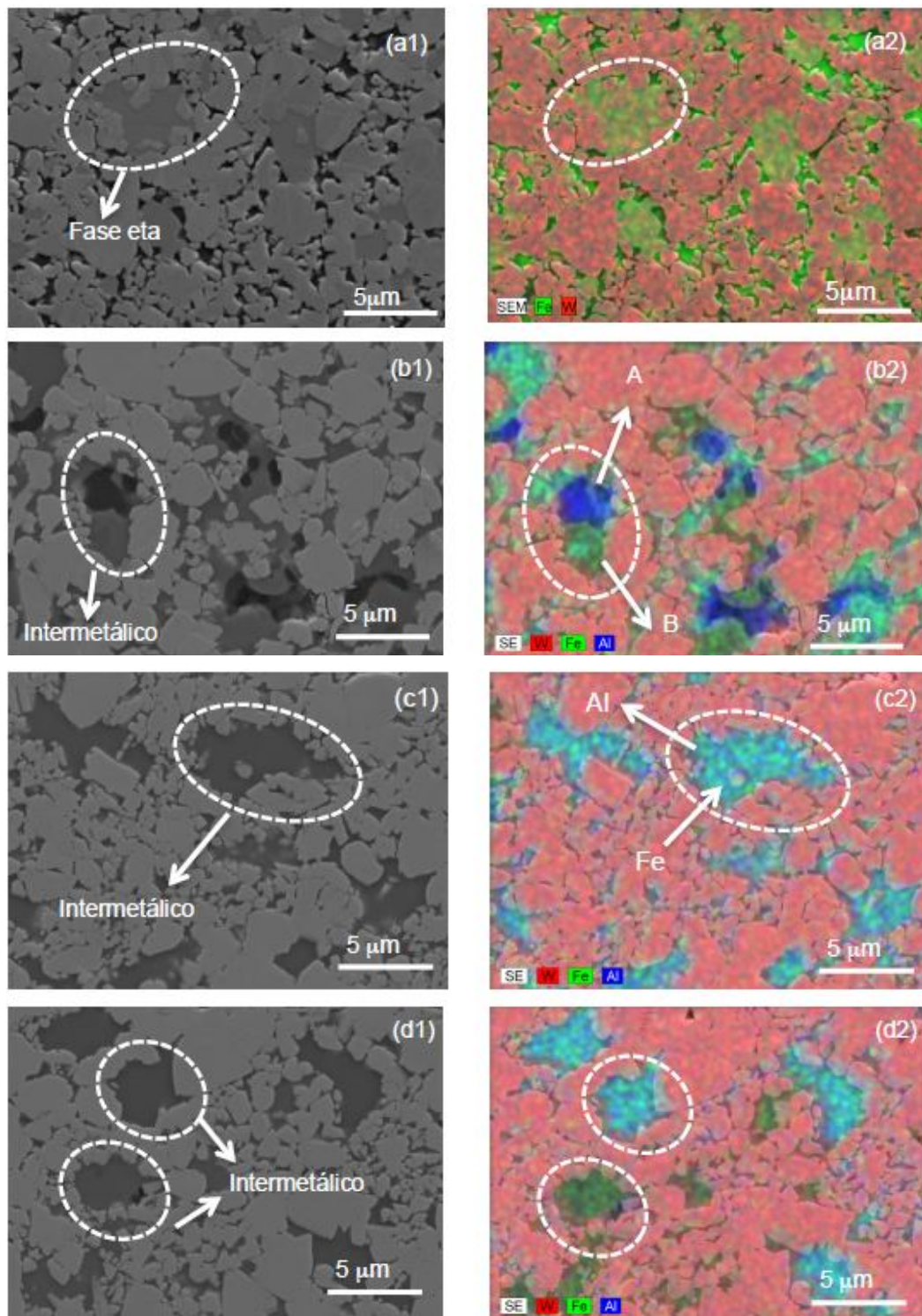
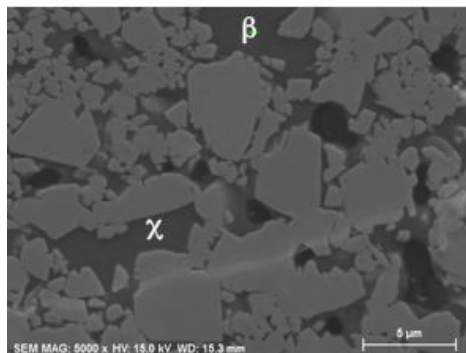


Figura IV.12 – Microestrutura SEM das diferentes misturas a1) WC-12SS; b1) WC-10SS2Al sendo A uma fase rica em Al e B a uma fase rica em Fe; c1) WC-8SS4Al e d1) WC-6SS6Al e respectivos mapas de raios-X a2) WC-12SS; b2) WC-10SS2Al; c2) WC-8SS4Al e d2) WC-6SS6Al.

No caso da amostra com maior teor de alumínio, WC-6SS6Al, Figuras IV.11. d1) e d2), verifica-se a sobreposição dos dois elementos Fe e Al originando regiões com duas tonalidades diferentes, podendo-se considerar a presença de 2 intermetálicos distintos, um mais rico em Fe e outro mais rico em Al, tal como já tinha sido discutido na análise dos espectros de DRX, Figura IV.6. c).

Na interpretação dos resultados considerou-se que o Al reage maioritariamente com o Fe relativamente ao Ni, outro elemento que reage facilmente com o Al para formar intermetálicos, mas que está presente em quantidades muito reduzidas.

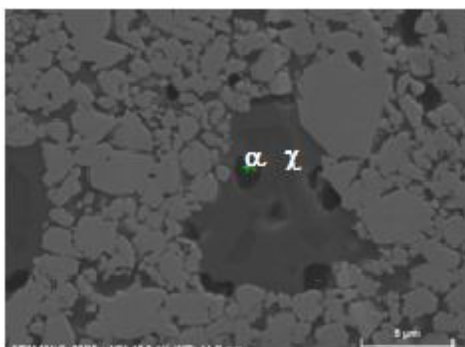
As regiões das fases de intermetálicos nas amostras com Al foram submetidas a uma quantificação elemental por EDS. A Figura IV.13 referente a WC-10SS2Al confirma que a fase rica em Fe deve corresponder ao intermetálico FeAl (pontos β e χ) em acordo com os resultados de DRX (Figura IV.6. a)).



Ponto	Elementos (at.%)					F.I.
	W	Fe	Cr	Ni	Al	
b	0.4	41.0	0.9	12.4	45.3	FeAl
c	0.5	44.1	1.1	9.6	44.6	FeAl

Figura IV.13 – Microestrutura SEM da composição WC-10SS2Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).

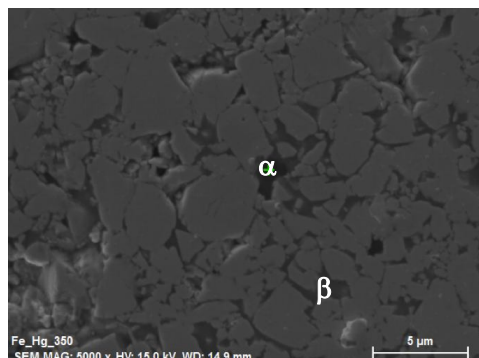
No caso da mistura WC-8SS4Al a presença de FeAl é detetada (ponto χ) na Figura IV.14, como sendo a fase intermetálica predominante nas regiões entre os grãos de WC, juntamente com algumas inclusões de fase rica em Al, em quantidade muito reduzida, não detetável por DRX (Figura IV.6. b)) e por mapas de raios-X Figura IV.12 c2) (ponto α).



Ponto	Elementos (at.%)					F.I.
	W	Fe	Cr	Ni	Al	
α	0.0	7.5	20.2	1.7	70.6	Al
χ	0.0	33.0	22.6	8.1	36.4	FeAl

Figura IV.14 – Microestrutura SEM da composição WC-8SS4Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).

Relativamente à mistura WC-6SS6Al, confirma-se a presença de dois tipos de fases intermetálicas, uma mais rica em Fe (ponto β), provavelmente FeAl, e outra mais rica em Al, FeAl₃ (ponto α) na Figura IV.15, em bom acordo com os resultados de DRX.



Ponto	Elementos (at.%)					F.I.
	W	Fe	Cr	Ni	Al	
b	5.8	43.4	0.8	11.2	38.8	FeAl
a	29.3	16.8	0.1	4.5	49.4	FeAl ₃

Figura IV.15 – Microestrutura SEM da composição WC-6SS6Al e análise EDS em percentagem atômica (sendo F.I. fase identificada).

4.6. Caracterização mecânica e de resistência à oxidação

A Tabela IV.4 resume os resultados obtidos nas diferentes amostras em termos de densidade final relativa, tamanho de grão, dureza e tenacidade à fratura. Em termos de densidade e tamanho de grão a variação é pouco significativa não sendo, por isso, os parâmetros de maior interesse em termos de avaliação das diferenças de comportamento mecânico. Relativamente à dureza, esta diminui com o aumento do teor de Al, nomeadamente de 1246 para 601 HV30 da mistura WC-12SS para a WC-6SS6Al respetivamente, enquanto que a sua tenacidade à fratura aumenta de 11.6 para 14.1 MPam^{1/2}.

Tabela IV.4 – Resultados de caracterização mecânica das amostras.

Amostra	Al/[Al+SS]	ρ (%)	G (μm)	HV 30	K_{Ic} (MPam ^{1/2})
WC-12SS	0	100	3.1 \pm 0.2	1246 \pm 49	11.6 \pm 0.1
WC-10SS2Al	0.16	99	3.3 \pm 0,2	1141 \pm 44	12.3 \pm 0.1
WC-8SS4Al	0.33	100	2.6 \pm 0.1	801 \pm 30	13.5 \pm 0.7
WC-6SS6Al	0.5	100	2.9 \pm 0.2	601 \pm 30	14.1 \pm 0.4
WC-5SS3Al	0.33	99	-	1066 \pm 23	11.7 \pm 0.3
WC-7SS3Al	0.33	100	-	992 \pm 30	12.2 \pm 0.3

Essa variação encontra-se representada na Figura IV.16, nomeadamente a diminuição da dureza em a) e o acréscimo da tenacidade em b) com a adição de alumínio ao ligante nas diferentes misturas.

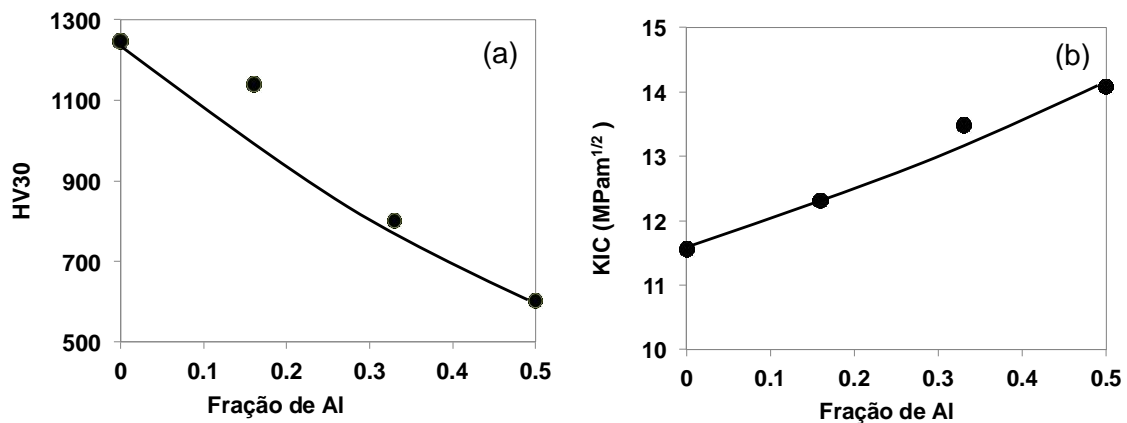


Figura IV.16 – a) Variação da dureza (a) e da tenacidade à fratura (b) em função da razão nominal de alumínio no ligante.

A Figura IV.17 apresenta a variação das duas propriedades mecânicas confirmando a diminuição de dureza e o aumento de tenacidade com a adição de alumínio ao ligante. Em termos mecânicos as composições melhores, são as misturas WC-12SS e WC-10SS2Al pois a sua dureza, que varia entre ~ 1140 e 1250 HV30, e tenacidade, que varia entre ~ 11.6 e 12.3 MPam^{1/2}, são valores dentro dos apresentados por graus de metal duro comercial, como é possível verificar observando a Tabela II.5.

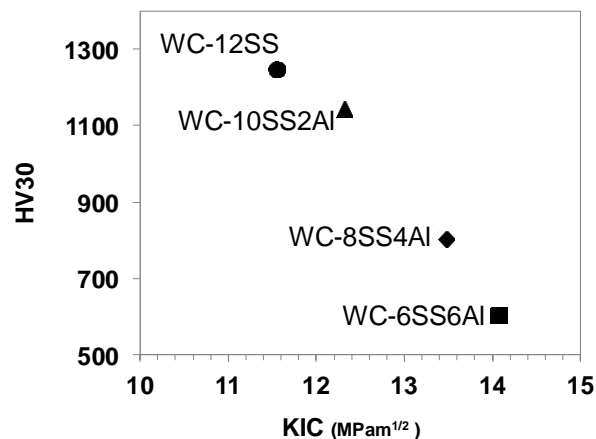


Figura IV.17 – Variação da dureza em função da tenacidade à fratura das diferentes composições.

Numa fase posterior fixou-se a razão $[Al/(Al+Fe)] = 0.33$ e prepararam-se novas composições variando a percentagem total de ligante entre 8, 10 e 12% pp para verificar a sua influência na dureza apresentada pelos compósitos finais. Através da Figura IV.11 selecionou-se a razão $[Al/(Al+Fe)] = 0.33$. Foi possível confirmar que a redução da percentagem total de ligante favoreceu o aumento da dureza e diminuição da tenacidade

à fratura, como se observa na Figura IV.18. A redução do teor de fase ligante teve um efeito significativo nas propriedades finais uma vez que em termos de dureza verificou-se um acréscimo de ~ 800 para 1066 HV30 para uma redução de 12 para 8 % pp do teor total ligante. Em termos de tenacidade à fratura, para uma redução de 12 para 8 % pp de teor total de ligante verificou-se um decréscimo de de 13.5 para 11.7 MPam^{1/2}.

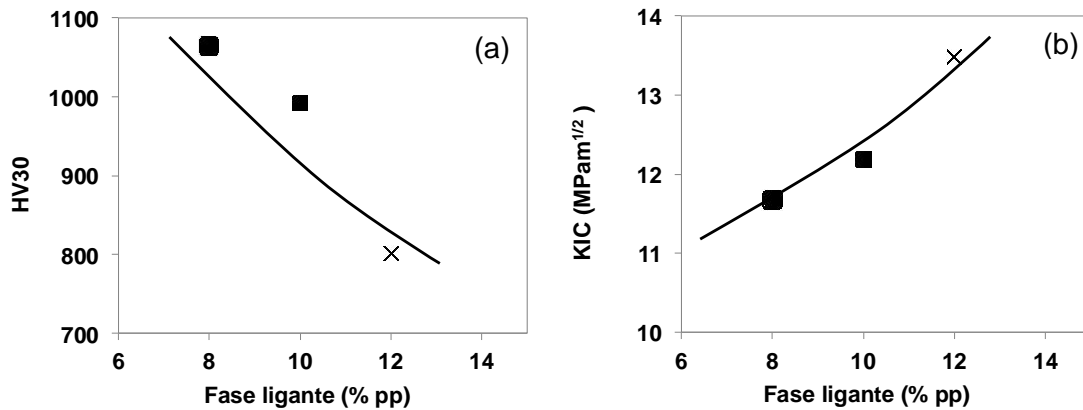


Figura IV.18 – Variação da dureza(a) e da tenacidade à fratura (b) em função da percentagem de ligante nominal das composições para $[Al/(Al+Fe)] = 0.33$.

A Figura IV.19 apresenta a variação das duas propriedades mecânicas confirmando o aumento de dureza e a diminuição de tenacidade com a redução de fase ligante no sistema. Em termos mecânicos, a composição melhor é a mistura WC-5SS3Al pois a sua dureza (1066 HV30) e tenacidade (11.7 MPam^{1/2}) também se encontram dentro dos apresentados por graus de metal duro comercial, como é possível verificar observando a Tabela II.5. Comparando com compósitos WC-FeAl reportados na bibliografia, com granulometrias e teores de ligante equivalente e preparados por infiltração, a mistura WC-5SS3Al apresenta valores comparáveis e apresenta mesmo um ligeiro aumento de dureza e tenacidade relativamente à composição WC-13FeAl representada na Figura IV.19.

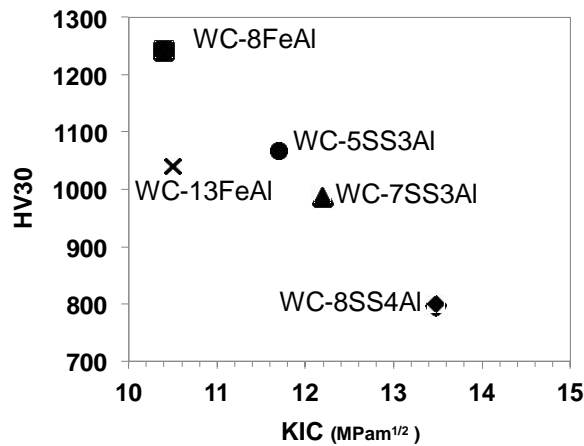


Figura IV.19 – Variação da dureza em função da tenacidade à fratura das composições com $[Al/(A+Fe)] = 0.33$ e das composições WC-13FeAl e WC-8FeAl apresentadas na Tabela II.5 [13].

Avaliou-se a resistência à oxidação de alguns dos compósitos obtidos, sujeitando as diferentes amostras a um ciclo de aquecimento, em atmosfera de ar, com patamar de 24h aos 900 °C. O ganho de massa por unidade de área permitiu verificar quais os compósitos que sofreram um maior ataque na atmosfera oxidante como é possível verificar na Figura IV.20.

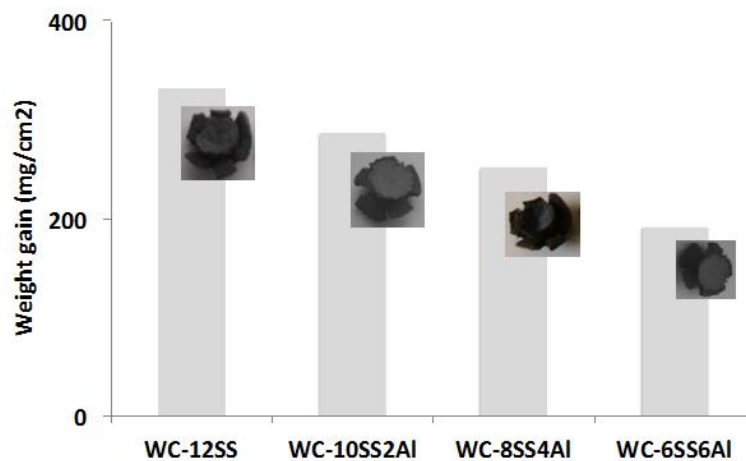


Figura IV.20 – Variação de ganho de massa em compósitos WC com 12% de ligante.

A resistência à oxidação das diferentes composições, avaliada pelo inverso do ganho de massa por unidade de área a 900 °C, aumentou com o aumento do teor de Al no ligante e na composição WC-6SS6Al, o ganho de massa é cerca de 35 % mais reduzido do que na composição só com aço, WC-SS (Figura IV.20). Relativamente à

coloração após o ensaio, as amostras apresentavam uma coloração acastanhada devido à formação de óxidos de ferro.

Todas as amostras sofreram oxidação e a Figura IV.21 permite verificar as fases formadas durante o ensaio por comparação das amostras WC-12SS e WC-8SS4Al.

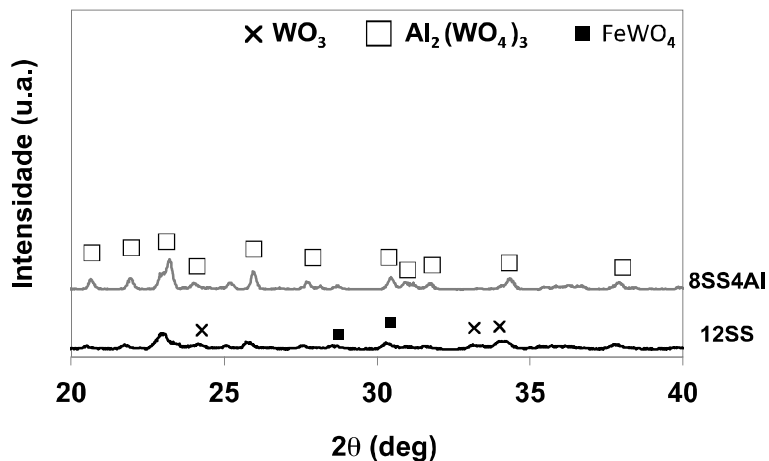


Figura IV.21 – Diffractograma das diferentes composições após patamar a 900 °C.

Em todas as amostras detetou-se a uma ligeira presença de WO₃. As restantes fases obtidas variam consoante a fase ligante incorporada no WC obtendo-se a fase FeWO₄ na amostra apenas com aço e FeWO₄ e Al₂(WO₄)₃ na amostra com aço e alumínio.

Capítulo V. Conclusões e trabalho futuro

No presente capítulo apresentam-se as principais conclusões retiradas dos resultados apresentados no capítulo IV e algumas sugestões para trabalho futuro.

5. Conclusões e trabalho futuro

A avaliação da reatividade térmica de misturas de pós de WC com 12 % pp de pós metálicos, aço inoxidável AISI 304 (SS) e Al, nas proporções ponderais de 10SS2Al; 8SS4Al e 6SS6Al revelou que se formam soluções sólidas de Fe(Al) a temperaturas ~500-600°C. O aparecimento destas fases está associado a uma expansão térmica conforme verificado nas análises dilatométricas sem ser observada qualquer formação de óxidos. Com o aumento da temperatura até 1450 °C formam-se fases intermetálicas de estequiometria variável, do tipo $FeAl_x$ com $x= 1,2,3$, consoante a fração de Al presente no ligante e a temperatura.

Os compactos de WC com as composições supracitadas e sinterizados convencionalmente, em atmosfera de vácuo, a 1450 °C, mostraram ser possível atingir densidades relativas na ordem dos 95 %, que se aproximam dos 100 % após uma etapa adicional de prensagem isostática a quente. A análise microestrutural indicou um tamanho de grão da ordem dos ~3 μm , não se detetando crescimento anormal de grão. As amostras sinterizadas apresentam fases ligantes com a estrutura de intermetálicos do tipo $FeAl_x$, predominando a fase FeAl. Contudo, observaram-se algumas regiões ricas em Al, nomeadamente na amostra WC-10SS-2Al e ricas em Fe na composição WC-6SS-6Al, sinónimo de falta de homogeneização na distribuição do ligante.

Na avaliação do comportamento mecânico, nomeadamente dureza e tenacidade à fratura, para além das composições supramencionadas caracterizaram-se também as composições WC-5SS3Al e WC-7SS3Al. Para o mesmo teor de ligante de 12 % pp observou-se uma diminuição dos valores de dureza e um aumento da tenacidade à fratura com o aumento da fração de Al, enquanto que, mantendo a mesma fração de Al, se observa um aumento da dureza e uma diminuição da tenacidade com a redução da percentagem de ligante. A resistência à oxidação das diferentes composições, avaliada pelo inverso do ganho de massa por unidade de área a 900 °C, aumentou com o aumento do teor de Al no ligante e com a substituição de 50 % do aço inoxidável pelo Al, na composição WC-6SS6Al, o ganho de massa é cerca de 35 % mais reduzido do que na composição só com aço, WC-SS. O desempenho mecânico dos compósitos aqui desenvolvidos por sinterização reativa a partir de pós de WC, aço e Al, nomeadamente para as composições de WC-10SS2Al e WC-5SS3Al, com valores de dureza próximos de 1100 HV30 e tenacidade à fratura de ~ 12 MPam^{1/2}, são promissores no sentido em que apresentam valores de propriedades na gama das apresentadas por alguns graus de

carbonetos cementados de WC-Co e apresentam resultados comparáveis ou superiores aos reportados na bibliografia para compósitos de WC-FeAl com granulometrias e teores de ligante equivalente, preparados por infiltração.

Os resultados do presente trabalho são motivadores e incentivam o prosseguimento do estudo de sistemas WC-FeAl por sinterização reativa a partir de pós de WC, aço inoxidável e Al.

É necessário compreender melhor como ocorre a reactividade no sistema WC-SS-Al, por recurso a outras técnicas de análise, como por exemplo ATD/TG, para que futuramente se consiga otimizar o processo de consolidação térmica por sinterização reativa.

Noutra fase poder-se-á testar a resistência à corrosão dos compósitos WC-FeAl obtidos por este método.

Referências bibliográficas

1. G.S. Upadhyaya, *11 - Corrosion and Oxidation of Cemented Carbides*, in *Cemented Tungsten Carbides* 1998, William Andrew Publishing: Westwood, NJ. p. 254-261.
2. A. Markström, K. Frisk, and B. Sundman, *A revised thermodynamic description of the Co-W-C system*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2005. **26**(2): p. 152-160.
3. B. Uhrenius, H. Pastor, and E. Pauty, *On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997. **15**(1-3): p. 139-149.
4. B.J. Marques, C.M. Fernandes, and A.M.R. Senos, *Sintering, microstructure and properties of WC-AISI304 powder composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **562**: p. 164-170.
5. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, and M.T. Vieira, *Control of eta carbide formation in tungsten carbide powders sputter-coated with (Fe/Ni/Cr)*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(4): p. 310-317.
6. C.M. Fernandes, and A.M.R. Senos, *Cemented carbide phase diagrams: A review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(4): p. 405-418.
7. B. Uhrenius, K. Forsén, B.O. Haglund and I. Andersson, *Phase equilibria and phase diagrams in carbide systems*. Journal of Phase Equilibria, 1995. **16**(5): p. 430-440.
8. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, and M.T. Vieira, *Sintering of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003. **21**(3-4): p. 147-154.
9. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, and M.T. Vieira, *Particle surface properties of stainless steel-coated tungsten carbide powders*. Powder Technology, 2006. **164**(3): p. 124-129.
10. R. Subramanian, and J.H. Schneibel, *FeAl-TiC and FeAl-WC composites—melt infiltration processing, microstructure and mechanical properties*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **244**(1): p. 103-112.
11. R. Subramanian, and J. Schneibel, *Processing iron-aluminide composites containing carbides or borides*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1997. **49**(8): p. 50-54.
12. S. Huang, O. Van der Biest, and J. Vleugels, *Pulsed electric current sintered Fe₃Al bonded WC composites*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(6): p. 1019-1023.
13. R. Subramanian, and J.H. Schneibel, *Intermetallic bonded WC-based cermets by pressureless melt infiltration*. Intermetallics, 1997. **5**(5): p. 401-408.
14. L.M. Vilhena., C.M.S. Pinho, C. M. Fernandes, F.J. Oliveira, E. Soares, J. Sacramento, and A.M.R. Senos, *Mechanical characterization of WC-10 wt% AISI 304 cemented carbides*. Mechanical characterization of WC-10 wt% AISI 304 cemented carbides. submitted.
15. B.A. Pint, J. Leibowitz, and J.H. Devan, *The Effect of an Oxide Dispersion on the Critical Al Content in Fe-Al Alloys*. Oxidation of Metals, 1999. **51**(1-2): p. 181-197.
16. M. J. Kadhim, A.N. Abood and H. Zainalabidin, *Microstructure and High Temperature Oxidation Behavior of Aluminum Alloyed Cast Irons*. Modern Applied Science, 2010. **4**.
17. R. Prescott and M.J. Graham, *The oxidation of iron-aluminum alloys*. Oxidation of Metals, 1992. **38**(1-2): p. 73-87.
18. S.C. Deevi, and V.K. Sikka, *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications*. Intermetallics, 1996. **4**(5): p. 357-375.
19. J.H. Schneibel, C.A. Carmichael, E.D. Specht and R. Subramanian, *Liquid-phase sintered iron aluminide-ceramic composites*. Intermetallics, 1997. **5**(1): p. 61-67.
20. A.Y. Mosbah, D. Wexler and A. Calka, *Abrasive wear of WC-FeAl composites*. Wear, 2005. **258**(9): p. 1337-1341.
21. G.S. Upadhyaya, *Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing* 1998, New Jersey: Noyes Publications
22. DURIT-Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda, informação no site <http://www.durit.com/pt/> visitado em 2012.

23. C.M. Fernandes, *A pulverização catódica na produção de compósitos de carboneto de tungstênio* in *Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro*, 2008, Universidade de Aveiro, Aveiro.
24. W.D. Schubert, A. Bock, and B. Lux, *General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995. **13**(5): p. 281-296.
25. <http://www.allaboutcementedcarbide.com>.
26. J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 1995, Wiley.
27. M.I. Dvornik and A.V. Zaytsev, *Research of surfaces and interfaces increasing during planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013. **36**(0): p. 271-277.
28. S.A. Hewitt and K.A. Kibble, *Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC-Co composites*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009. **27**(6): p. 937-948.
29. F.L. Zhang, M. Zhu and C.Y. Wang, *Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008. **26**(4): p. 329-333.
30. C. Suryanarayana, and N. Al-Aqeeli, *Mechanically alloyed nanocomposites*. *Progress in Materials Science*, 2013. **58**(4): p. 383-502.
31. W.D. Kingery, *Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory*. *Journal of Applied Physics*, 1959. **30**(3): p. 301-306.
32. J. Manuel, *Efeito da moagem de alta energia na microestrutura de alta energia e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%*p*.Co*, in *Centro de Ciências exatas e da Terra*, 2008, *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, Natal.
33. R. German , P. Suri and S. Park, *Review: liquid phase sintering*. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(1): p. 1-39.
34. L. Silvestroni, *Development and characterization of non-oxide ceramic composites for mechanical and tribological applications*, 2009, University of Bologna, Bologna.
35. F.S. Cannon and F.V. Lenel, *Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering*. *Plansee Proceedings*, 1953: p. 106-121.
36. G.B. Pinto, *Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co*, in *Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais*, 2008, *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, Natal.
37. R. K. Viswanadham and L.P.G., *Transformation-Toughening in Cemented Carbides: Part I. Binder Composition Control*. *Metallurgical Transactions A*, 1987. **18A**: p. 2163- 2173.
38. <http://www.sv.vt.edu>.
39. B.M. Mutasa, *Defect Structures in Ordered Intermetallics; Grain Boundaries and Surfaces in FeAl, NiAl, CoAl and TiAl*, in *Materials Science and Engineering*1997, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
40. D.F.L Borges, *Processamento e caracterização de alumínetos de ferro obtidos a partir de matéria-prima reciclada*, 2010, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
41. N.S. Stoloff, *Iron aluminides: present status and future prospects*. *Materials Science and Engineering: A*, 1998. **258**(1-2): p. 1-14.
42. N. Cinca, and J.M. Guilemany, *Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview*. *Intermetallics*, 2012. **24**(0): p. 60-72.
43. M. Palm, *Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys*. *Intermetallics*, 2005. **13**(12): p. 1286-1295.
44. A.M. HandBook, *Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3. 1999.
45. K. Natesan, *Corrosion performance of iron aluminides in mixed-oxidant environments*. *Materials Science and Engineering: A*, 1998. **258**(1-2): p. 126-134.

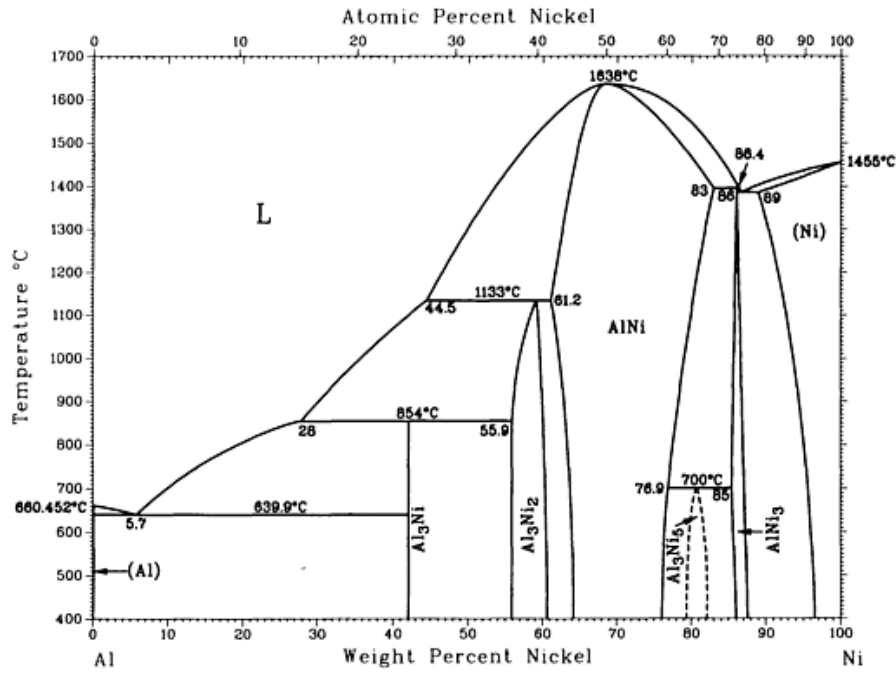
46. E. Pocheć, S. Józwiak, K. Karczewski and Z. Bojar, *Fe–Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(4): p. 1124-1128.
47. S. Józwiak, K. Karczewski and Z. Bojar, *Kinetics of reactions in FeAl synthesis studied by the DTA technique and JMA model*. Intermetallics, 2010. **18**(7): p. 1332-1337.
48. S. Paris, E. Gaffet and F. Bernard, *Control of FeAl Composition Produced by SPS Reactive Sintering from Mechanically Activated Powder Mixture*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 11.
49. B. Rabin, and R. Wright, *Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behavior*. Metallurgical Transactions A, 1991. **22**(2): p. 277-286.
50. H. Gao, Y. He, P. Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang and C.T. Liu, *Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis*. Intermetallics, 2009. **17**(12): p. 1041-1046.
51. S. Gedevanishvili and S.C. Deevi, *Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe + Al elemental route*. Materials Science and Engineering A, 2002. **325**(1-2): p. 163-176.
52. R. Pampuch, *Some fundamental versus practical aspects of self propagating high-temperature synthesis*. Solid State Ionics, 1997. **101-103**(PART 1): p. 899-907.
53. E. Breval, J.P. Cheng, D.K. Agrawal, P. Gigl, M. Dennis, R. Roy and A. J. Papworth, *Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **391**(1–2): p. 285-295.
54. <http://www.calphad.com>.
55. V.A. Tracey, *Nickel in hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. **11**(3): p. 137-149
56. A.F. Guillermet, *Assessment of the Fe-Ni-W-C phase diagram*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 1987. **78**(3): p. 165-171.
57. A.F. Guillermet, *Co-Fe-Ni-W-C phase diagram: A thermodynamic description and calculated sections for (Co-Fe-Ni) bonded cemented WC tools*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 1989. **80**(2): p. 83-94.
58. P. Soares, *Aços: características tratamentos*, 5 ed, 1992, Lisboa.
59. T. Farooq, T. and T. Davies, *Tungsten carbide hard metals cemented with ferroalloys*. International journal of powder metallurgy, 1991. **27**(4): p. 347-355.
60. J.T. Chermant and F. Osterstock, *Fracture toughness and fracture of WC-Co composites*. Journal of Materials Science 1976(11): p. 1939-51.
61. K. Kobayashi, K. Ozaki, A. Matsumoto and H. Nakayama, *New material development by the integration of cast technology and powder metallurgy technology*. Synthesiology - English edition 2011. **3**(4): p. 290-298.
62. K. Wolski, G. L. Caër, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thévenot and J. L. Coze, *Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **207**(1): p. 97-104.
63. T. T. Shen, D. H. Xiao, X. Q. Ou, M. Song, Y. H. He, N. Lin and D. F. Zhang, *Effects of LaB6 addition on the microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC–10Co alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(4): p. 1236-1243.
64. A.M.A. Barbosa, *Incorporação de placas de metal duro em peças fundidas*, in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais*, 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
65. <http://www.smt.sandvik.com>.
66. A.T. Fonseca, *Tecnologia do processamento cerâmico*, 1 ed, 2000, Lisboa.
67. Fernandes, C.M., *Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungsténio revestidos com aço inoxidável*, 2002, Universidade de Aveiro.
68. *ISO 4505:1978, Hardmetals – Metallographic determination of porosity and uncombined carbon, British Standard BS EN 24505*, 1993.
69. Branco, C.M., *Mecânica dos materiais*. 3 ed1998, Lisboa.
70. Smith, W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3 ed1998.

71. K.Y. Kang, J.G. Roemer and D. Ghosh, *Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques*. Powder Technology, 2000. **108**(2–3): p. 130-136.
72. *ISO 3878:1983, Hardmetals - Vickers hardness test, British Standard BS EN 23878*.
73. <http://www.matsuzawa-ht.com>.
74. C.B. Ponton, R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test; Part 1; Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations*. Materials Science and Technology 1989(5): p. 865-872.
75. *EHMG WINTEREV Toughness testing of hardmetals*. Powder Metallurgy, 2004. **47**(1): p. 15-16.

Anexos

Anexo i:

Figura i - Diagrama de equilíbrio Ni-Al [44]



A Tabela i resume as fases presentes no diagrama da Figura i descrevendo os intervalos ponderais de Al em que as mesmas se observam.

Tabela i – Fases presentes no diagrama de equilíbrio Ni-Al [44].

Fases	Ni (%pp)
(Al)	0 - 0.24
Al ₃ Ni	42
Al ₃ Ni ₂	55.9 - 60.7
AlNi	61.83.0
Al ₃ Ni ₅	79 - ~ 82
AlNi ₃	85 - 87
(Ni)	89 - 100

Anexo ii

Tabela ii – Resumo dos picos de maior intensidade de possíveis fases intermetálicas do tipo FeAl detetadas por difração de RX (para a mesma âmpola de Cu)

Fases	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2θ (deg)	Intensidade	Fases	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2θ (deg)	Intensidade
		44.2	100				
AlFe	5.67	81.3	25	FeAl ₃	---	44.8	100
		64.3	14			43.5	83
						64.2	20
		44.3	100				
FeAl	5.70	30.9	19.4	Al ₃ Ni	3.96	25.9	100
		81.6	19.1			45.2	92.2
						43.5	91.1
Al ₅ Fe ₂	3.97	42.8	100			43.8	100
		44.1	100	FeAl ₂	4.02	43.0	65
		27.9	40			42.8	60
AlFe ₃	6.69	44.4	100			44.1	55
		81.5	90				
		97.8	70				
		43.1	100				
Al _{3,2} Fe	3.81	44.2	86.8				
		43.0	75				