



Universidade de Aveiro
2018

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Ana Rita Andrade da
Silva**

**Processamento de suspensões de metal duro em meio
aquoso**



**Ana Rita Andrade da
Silva**

**Processamento de suspensões de metal duro em meio
aquoso**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Filipe José Alves de Oliveira, Equiparado a Investigador Principal, da Doutora Susana Maria Henriques Olhero, Equiparada a Investigadora Auxiliar, ambos no CICECO, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e com a supervisão industrial do Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento, Adjunto de Direção da Durit, Diretor do Departamento da Metalurgia e Responsável pelo Departamento DuritInovação.

Dedico este trabalho à minha família e a todas as pessoas que me apoiaram na concretização deste objetivo.

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica,
Universidade de Aveiro

Professor Doutor Victor Fernando Santos Neto
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de
Aveiro

Doutor Filipe José Alves de Oliveira
Equiparado a Investigador Principal do CICECO, Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Engenheiro Manuel Valente e ao Doutor Flausino Silva pela oportunidade de realização deste estágio curricular nas instalações da Durit.

Agradeço aos meus orientadores, Doutor Filipe Oliveira, Doutora Susana Olhero e Doutor Joaquim Sacramento por todo o apoio técnico e palavras de incentivo. Além dos conhecimentos técnico-científicos adquiridos, fez-me crescer profissionalmente e pessoalmente.

Aos engenheiros e funcionários da Durit, um sincero obrigado por toda a ajuda prestada e ensinamentos.

À Doutora Erika Davim e ao Doutor José Carlos Almeida deixo um agradecimento pela ajuda e disponibilidade na realização dos ensaios de viscosidade.

À Mestre Célia Miranda pela ajuda durante a realização dos ensaios experimentais.

Um agradecimento muito especial aos meus pais e irmã e restante família pelo apoio incondicional e por toda a paciência ao longo de todo o percurso académico.

Finalmente, agradeço também o apoio do Projeto Add.Additive - add additive manufacturing to Portuguese industry, (SI I&DT – Programas Mobilizadores) com o Número 24533 financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional – FEDER, através do POCI – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Aveiro Institute of Materials (Refª. FCT UID/CTM/50011/2013), financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020.

palavras-chave

Metal duro; processamento aquoso; moagem; oxidação; suspensão; processamento coloidal; reologia; eletroforese; viscosidade

resumo

O presente trabalho teve como objetivo o processamento de suspensões de metal duro em meio aquoso, como alternativa à prática industrial em que se utiliza um meio orgânico (etanol). Foi utilizado um grau de metal duro de grão fino de WC (0,8 μm) e com 8% em massa de cobalto. De modo a prevenir a oxidação dos pós em contacto com a água utilizou-se um inibidor de corrosão comercial (METAMAX I-15). Foram feitos ensaios de caracterização dos pós em suspensão e também a reologia de suspensões concentradas, além de testes de moagem em diversas condições, com e sem desfloculante (PAA -poliacrilato de amónio), tendo sido caracterizadas todas as amostras sinterizadas de acordo com as técnicas de validação e aprovação de graus na Durit.

Os testes de determinação de potencial zeta permitiram verificar que o desfloculante contribui com um mecanismo estérico para a estabilização das suspensões e que o inibidor de corrosão METAMAX I-15 também atua como dispersante. Os ensaios de moagem com e sem o inibidor comprovam a eficácia deste na proteção à oxidação das partículas nas suspensões.

A adição de 1,5% desfloculante a suspensões preparadas apenas com o inibidor permitiu aumentar o teor de sólidos em suspensão de 30 %vol para um valor entre 35 %vol e 38%vol. As curvas estudos de fluxo mostraram que todas as suspensões apresentam um comportamento reológico reo-fluidificante no qual a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte.

Nos ensaios de moagem com 15 %vol foram estudadas as melhores condições de moagem, variando o teor de carbono (0, 0,1 e 0,2 %p), o tempo de moagem (entre 8 e 48 horas), o efeito do inibidor de corrosão (METAMAX I-15) na oxidação dos pós metálicos do WC-Co e ainda a adição simultânea de inibidor de corrosão e de desfloculante durante a moagem. As melhores condições de moagem para este grau de metal duro em meio aquoso correspondem a um tempo de moagem de 32 horas com um teor de carbono de 0,1 %p e com 2,5 %p de inibidor de corrosão, sem adição de desfloculante e para teores de sólidos até 25 %vol.

A moagem com adição simultânea de METAMAX I-15 e de DARVAN permite aumentar o teor de sólidos até cerca de 33%vol durante a moagem, mas os pós resultantes têm elevada dureza que resulta em defeitos de prensagem e macroporosidade após sinterização. Para se processar o metal duro por via aquosa e enchimento, será necessário fazer a moagem com 25 %vol de sólidos e 2,5%p de inibidor de corrosão, secar o pó, e utilizá-lo para fazer suspensões concentradas (até 38 %vol) com adição do desfloculante apenas nesta fase. O ensaio de enchimento em molde de gesso resultou num material com poros esféricos resultantes de bolhas de ar na suspensão, mas com microestrutura igual à do material de referência, o que revela o potencial desta técnica de conformação via coloidal.

keywords

Hardmetal, aqueous processing, milling, oxidation, suspension, colloidal processing, rheology, eletrophoresis, viscosity

abstract

The present work focuses in the processing of hard metal suspensions in aqueous medium, as an alternative to the industrial practice in which an organic medium (ethanol) is used. A hard metal grade of fine grain WC (0.8 μm) grade and 8% by weight of cobalt was used. In order to prevent the oxidation of the powders in contact with the water, a commercial corrosion inhibitor (METAMAX I-15) was used. Characterization of the suspension powders as well as the rheology of concentrated suspensions and milling tests under various conditions, with and without deflocculant (PAA-ammonium polyacrylate) were carried out. All obtained hardmetal sintered samples were characterized using the protocol for grade validation and approval for production at Durit.

Tests for determination of zeta potential have shown that the deflocculant contributes with a steric mechanism for the stabilization of the suspensions and that the METAMAX I-15 corrosion inhibitor also acts as a dispersant. Ball milling tests with and without the inhibitor also demonstrate its effectiveness in protecting the particles in the suspensions from oxidation.

The addition of 1.5% deflocculant to suspensions prepared with the inhibitor alone allowed to increase the suspended solids content from 30 vol% to a value between 35-38 vol%. Flow studies have shown that all suspensions exhibit a shear thinning rheological behavior in which the viscosity decreases with increasing shear rate.

In the 15 vol.% ball milling trials, the best grinding conditions were studied, varying the carbon content (0, 0.1 and 0.2% w), the milling time (between 8 and 48 hours), the effect of the corrosion inhibitor (METAMAX I-15) in the oxidation of the metal powders of WC-Co and the simultaneous addition of corrosion inhibitor and deflocculant during milling. The best ball milling conditions for this grade of hard metal in aqueous media correspond to a milling time of 32 hours with carbon additions of 0.1 wt% and with 2.5 wt% corrosion inhibitor, without addition of deflocculant and for contents of solids up to 25 vol%.

The simultaneous addition of METAMAX I-15 and DARVAN 821A allows the solids content to increase to about 33 vol% during ball milling, but the resulting powders have high hardness which results in pressing defects and macroporosity after sintering. In order to process the hard metal by slip casting in water, it will be necessary to mill with up to 25 vol% solids with 2.5% corrosion inhibitor, dry the powder, and then use it to make concentrated suspensions (up to 38% vol) by adding the deflocculant only at this stage. The slip casting test resulted in a sample with spherical pores resulting from air bubbles in the suspension, but with microstructure equal to that of the reference material, which reveals the potential of this consolidation colloidal shaping technique.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Metal duro.....	1
1.2.	Transformação de fases	5
1.2.1.	Diagrama pseudo-binário WC-Co.....	5
1.2.2.	Diagrama ternário W-C-Co	5
1.3.	Processo produtivo da DURIT.....	8
1.3.1.	Preparação dos pós	8
1.3.2.	Prensagem.....	10
1.3.3.	Pré-sinterização e sinterização.....	11
1.3.4.	Acabamento do produto	13
1.4.	Técnicas de caracterização de metal duro.....	14
1.4.1.	Força coerciva (HC).....	14
1.4.2.	Conteúdo de ferrite (FG)	15
1.4.3.	Saturação magnética (σ_m)	15
1.4.4.	Densidade (ρ)	16
1.4.5.	Dureza Vickers (HV30) e tenacidade à fratura (K_{IC}).....	16
1.4.6.	Porosidade e microestrutura	18
1.5.	Reologia de suspensões	20
1.5.1.	Tipos de comportamentos reológicos.....	20
1.5.2.	Processamento coloidal	23
1.6.	Processamento aquoso de metal duro	30
1.7.	Objetivos do trabalho.....	33
2.	Procedimento Experimental	34

2.1.	Preparação e caracterização de suspensões para eletroforese	34
2.2.	Preparação e caracterização de suspensões à base de WC-Co	36
2.3.	Ensaio de moagem com 15 %vol de sólidos	38
2.4.	Ensaio de moagem de suspensões concentradas	42
2.5.	Processamento de suspensões aquosas de metal duro por enchimento (“slip casting”) 44	
2.6.	Caracterização das amostras de metal duro.....	45
3.	Resultados e Discussão	48
3.1.	Caracterização de suspensões de metal duro	48
3.2.	Comportamento reológico das suspensões.....	52
3.3.	Ensaio de moagem.....	55
3.3.1.	Efeito do inibidor de corrosão na moagem em etanol	55
3.3.2.	Efeito do inibidor de corrosão METAMAX I-15 na moagem em meio aquoso	58
3.3.3.	Efeito do teor de carbono na moagem em meio aquoso	63
3.3.4.	Ensaio de moagem com elevada concentração de sólidos	67
3.3.5.	Ensaio de enchimento.....	71
4.	Conclusões e trabalho futuro.....	74
5.	Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

Figura 1 - Imagem SEM de (a) grãos de pó granulado de WC-Co com ampliação 200x; (b) superfície.....	3
Figura 2 - Diagrama circular de distribuição de mercado do metal duro [2].....	4
Figura 3 - Diagrama de fases pseudo-binário WC-Co. Corte eutético a 1245 °C [12].....	5
Figura 4 - Diagrama ternário W-C-Co [12].	6
Figura 5 - Superfície polida com: (a) Precipitados de carbono livre; (b) Fase eta [13].	7
<i>Figura 6 - Esquema do departamento de preparação de matérias primas [13].</i>	8
Figura 7 - Esquema do processo de prensagem na DURIT [13].	10
Figura 8 - Esquema dos processos de sinterização na DURIT [13].	11
Figura 9 - Diferentes fases da sinterização [19].	12
Figura 10 - Esquema referente aos processos de acabamento [13].	13
<i>Figura 11 - Indução magnética B em função da curva de histerese do campo magnético aplicado H para um material ferromagnético[11].</i>	14
Figura 12 - Medição da dureza Vickers.	17
Figura 13 – Exemplo de medição das diagonais para cálculo da tenacidade.	18
Figura 14 - Microestrutura do grau BD40 da Durit.	19
Figura 15 - Modelo de Newton para definir viscosidade.	21
Figura 16 - Representação do fluxo de duas placas paralelas.	21
Figura 17 - Representação de uma curva de fluxo [17].	22
Figura 18 - Curvas de fluxo dos vários comportamentos reológicos [33].	23
<i>Figura 19 - Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) Estabilização electroestática; (b) Estabilização estérea; (c) Estabilização electroestérea [31].</i>	25
<i>Figura 20 - Representação espacial dos iões que formam a dupla camada [31].</i>	26
Figura 21 - Curva de energia total: teoria DLVO [36].	27
Figura 22 - Resumo das moagens efetuadas com 15 %vol.	39
Figura 23 - Ciclo de sinterização usado em SinterHIP.	40
<i>Figura 24 - Resumo do procedimento usado para ensaios de moagem em etanol e água. .</i> ..	41
<i>Figura 25 - Esquema das amostras com concentrações elevadas</i>	42
<i>Figura 26 - Esquema do procedimento para enchimento em moldes de gesso.</i>	44
Figura 27 - Esquema de caracterização das amostras.	45
<i>Figura 28 – Estudo da influência do inibidor de corrosão no WC e WC-Co.</i>	49
<i>Figura 29 – Efeito do desfloculante PAA em suspensões de WC-Co.</i>	51

Figura 30 - Comparação da viscosidade em função da velocidade de corte sem desfloculante.	52
Figura 31 - Viscosidade em função da velocidade de corte para diferentes concentrações na presença de desfloculante.	53
<i>Figura 32- Superfície polida da amostra EC02I25V15-1 (14h).</i>	57
Figura 33 - Microestruturas das amostras em etanol com 15 %vol sem inibidor de corrosão e tempo de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h	58
Figura 34- Microestruturas das amostras em etanol com 15 %vol com 2,5 %p de inibidor de corrosão e tempo de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h	58
Figura 35- Superfície polida da amostra AC01V15-3 (24h)	60
Figura 36 - Microestruturas das amostras obtidas por moagem em água sem inibidor de corrosão com tempos de moagem de: (a) 8h; (b) 16h; (c) 24h.	61
Figura 37 - Microestruturas das amostras obtidas por moagem em água com 2,5 %p de inibidor de corrosão com tempos de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h	61
<i>Figura 38 – Microestruturas da amostras (a) AC01V15-3 (24h) – sem inibidor de corrosão; (b) AC02I25V15-2 (24h)- com 2,5 %p de inibidor de corrosão</i>	62
Figura 39 – Superfície polida das amostras com tempo de moagem de 24h com (a) 0 %p de carbono ; (b) 0,2 p% de carbono; (c) 0,1 p% de carbono	65
Figura 40 - Microestrutura das amostras com tempo de moagem de 24h com (a) 0 %p de carbono ; (b) 0,2 p% de carbono; (c) 0,1 p% de carbono	66
Figura 41 - Microestrutura AC01I25V15 - 4 para 32 horas de moagem.	67
Figura 42- Superfície polida das amostras com tempo de moagem de 32h com uma concentração de sólidos de: (a)35 %vol; (b) 33 %vol.....	68
<i>Figura 43- Microestrutura das amostras com 32h de moagem e concentração de sólidos de: (a) 35 %vol; (b) 33 %vol.</i>	69
Figura 44- Superfície polida da amostra com 32 horas de moagem e concentração de sólidos de 25 % vol em: (a) água; (b) etanol.	71
Figura 45- Fotografia da amostra em verde obtida por enchimento: (a) vista de cima; (b) vista lateral.	72
Figura 46- Diferentes regiões da superfície polida da amostra obtida por enchimento.	73
<i>Figura 47- Microestrutura da amostra obtida por enchimento</i>	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características e propriedades dos diferentes graus de metal duro [7].....	2
Tabela 2- Composição e propriedades do grau GD08.	34
Tabela 3 - Resumo das suspensões para ensaios de potencial zeta em meio aquoso.	35
Tabela 4 - Resumo das suspensões para medições de fluxo sem PAA.	36
Tabela 5 - Resumo das suspensões para medições de fluxo em suspensões com PAA.	37
Tabela 6 - Nomenclatura das amostras 15 %vol.....	39
Tabela 7 - Nomenclatura das amostras provenientes de suspensões de elevada concentração de sólidos e tempo total de moagem foi 32h.	43
Tabela 8 - Ensaios de moagem realizados em etanol.	55
Tabela 9 - Propriedades das amostras obtidas nos ensaios de moagem em etanol com 15%vol de sólidos e comparação com os valores padrão.	56
Tabela 10 – Amostras obtidas nos ensaios de moagem em água com e sem inibidor de corrosão em suspensões com 15%vol sólidos.	59
Tabela 11 - Propriedades das amostras obtidas nos ensaios de estudo do efeito do inibidor de corrosão na moagem em água.....	59
Tabela 12 - Suspensões para estudo do efeito do teor de carbono.	64
Tabela 13 - Propriedades das amostras obtidas a partir do estudo do efeito do teor de carbono na moagem em água com 2,5%p. de inibidor de corrosão.	64
Tabela 14 - Propriedades das amostras obtidas com teores de sólidos elevados.....	68
Tabela 15 - Propriedades das amostras obtidas a partir do ensaio de 25% de fração de sólidos.	70
Tabela 16 - Propriedades da amostra obtida por enchimento.....	72

1. Introdução

1.1. Metal duro

O metal duro foi desenvolvido em 1923 na Alemanha por Karl Schröter, pela necessidade de nesta época serem necessários materiais com alta resistência ao desgaste, boa tenacidade e alta dureza [1]. Neste mesmo ano foi inventada a primeira ferramenta de metal duro e a sua primeira aplicação ocorreu na Alemanha em 1926 por Krupp [2]. A aplicação de metal duro no fabrico de ferramentas iniciou-se através da produção de fresas de trefilagem, no qual resultou num bom desempenho na substituição do diamante. No entanto, o maior impulso no desenvolvimento do metal duro, teve lugar na Segunda Guerra Mundial, onde este material era frequentemente aplicado em pastilhas de corte que permitiam aumentar a velocidade de corte levando a um aumento da performance de maquinaria [2]. Na década de 30, a produção de composições químicas com maiores teores de cobalto permitiu a aplicação de metal duro em operações onde ocorre impacto, por exemplo na enformação plástica a frio dos aços [2].

O metal duro (WC-Co) é um material compósito onde o cobalto (Co) serve como ligante nas partículas de carboneto de tungsténio (WC). O WC é um material cerâmico muito duro e com um comportamento muito frágil. No entanto, este quando combinado com cobalto, origina o compósito WC-Co, que apresenta propriedades mecânicas melhoradas. As partículas de WC (fase dura) conferem ao metal duro resistência ao desgaste enquanto que o cobalto (fase dúctil) aumenta o grau de tenacidade e resistência ao impacto [1].

O metal duro é constituído por duas fases: a fase dura que possui uma dureza elevada assim como uma boa resistência mecânica e é formada por carbonetos como o WC (também designada por fase- α), TiC e/ou TaC (fase- γ) e a fase ligante (fase- β) que confere tenacidade e plasticidade ao material. Embora o cobalto seja o ligante mais usado, este pode ser substituído por níquel (Ni), ligas de níquel-crómio (Ni-Cr) ou ligas de níquel-ferro (Ni-Fe) [3]. O cobalto é considerado o melhor ligante metálico devido à sua elevada capacidade de dissolver uma maior quantidade de carboneto de tungsténio durante o processo de sinterização, o que permite uma densificação mais fácil e um aumento nos valores de dureza [4-6].

Os carbonetos de tungsténio são amplamente utilizados para ferramentas de corte e para peças mecânicas no qual é necessária uma boa resistência ao desgaste por atrito [7].

Nos compósitos de metal duro, o teor de cobalto está na gama dos 3 a 13 %p em aplicações para corte, aumentando para valores na casa dos 30% para componentes que

requerem uma grande tenacidade à fratura. O tamanho de grão do WC pode variar desde dimensões submicrométricas até dimensões da ordem das dezenas de micrómetros [7].

O facto de ser possível variar a composição química da fase ligante do metal duro, possibilita a obtenção de diferentes e melhoradas propriedades mecânicas e químicas, como por exemplo resistência ao desgaste, deformação, fratura, corrosão e oxidação. Estas propriedades podem ser também otimizadas através da adição de pequenas quantidades de outros elementos [4].

O metal duro pode ser subdividido através da granulometria das partículas de carboneto de tungsténio, relativamente às suas áreas de aplicação [4].

- Nano, ultra-fino e microgrão;
- Fino e médio;
- Grosseiro e extra grosseiro

A Tabela 1 representa as características dos graus de WC-Co e algumas das suas características e propriedades [7]:

Tabela 1 - Características e propriedades dos diferentes graus de metal duro [7].

Grau	Ligante	Tamanho de grão	Caraterística/ Propriedade
Nano, ultra-fino e microgrão	3-10%	Inferior a 1 μm	<ul style="list-style-type: none">• Maior dureza e resistência à compressão• Alta resistência ao desgaste
Fino e médio	6-30%	Entre 1 e 3 μm	<ul style="list-style-type: none">• Ligeira diminuição da dureza e resistência mecânica e um aumento da sua tenacidade
Médio grosseiro, grosseiro e extra grosseiro	6-15%	Superior a 3 μm	<ul style="list-style-type: none">• Utilizado quando é requerida uma elevada resistência ao impacto

Com a análise da tabela é possível verificar que uma diminuição do tamanho de grão do carboneto de tungsténio leva a um aumento da sua resistência à compressão assim como um aumento da sua dureza. Por sua vez, um aumento do teor de ligante, traduz-se numa diminuição da dureza assim como da sua resistência à compressão. O aumento da percentagem de ligante leva a um aumento da tenacidade à fratura [5-6].

O metal duro é obtido através do processo de sinterização em fase líquida. A presença desta fase líquida durante a sinterização do metal duro promove a densificação dos componentes. De modo a controlar as propriedades físicas e metalúrgicas são usadas condições controladas durante a sinterização de modo a evitar a degradação das propriedades decorrentes do crescimento de grão e do aparecimento de fases indesejadas [8].

A Figura 1 representa micrografias tiradas a uma amostra de WC-Co com ampliações diferentes.

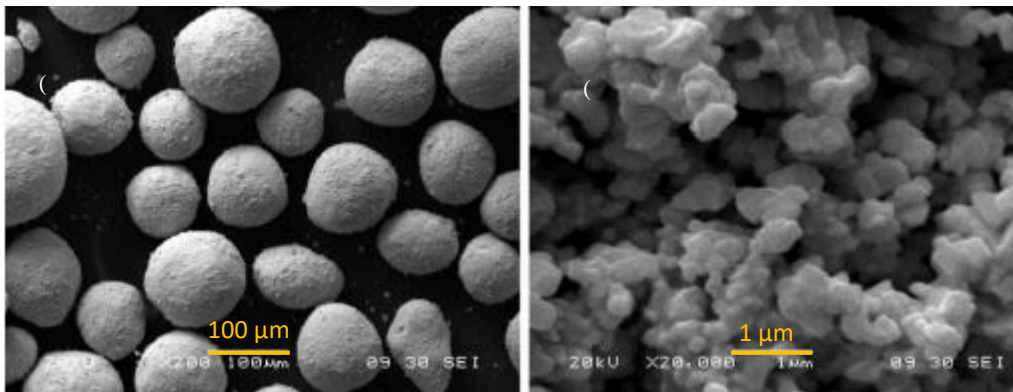


Figura 1 - Imagem SEM de (a) grãos de pó granulado de WC-Co com ampliação 200x; (b) superfície.

Como é possível verificar na Figura 1, o pó granulado de WC-Co apresenta uma morfologia esférica na ordem micrométrica e baixa porosidade aparente.

A microestrutura do metal duro é determinada pelo tamanho de cristalite do carboneto de tungstênio, o volume da fase ligante (neste caso Co) e os parâmetros de processamento como a duração e temperatura de sinterização [9].

A produção de metal duro é da ordem das dezenas de milhares de toneladas a nível mundial. A Figura 2 demonstra a distribuição do metal duro em função da sua aplicação.

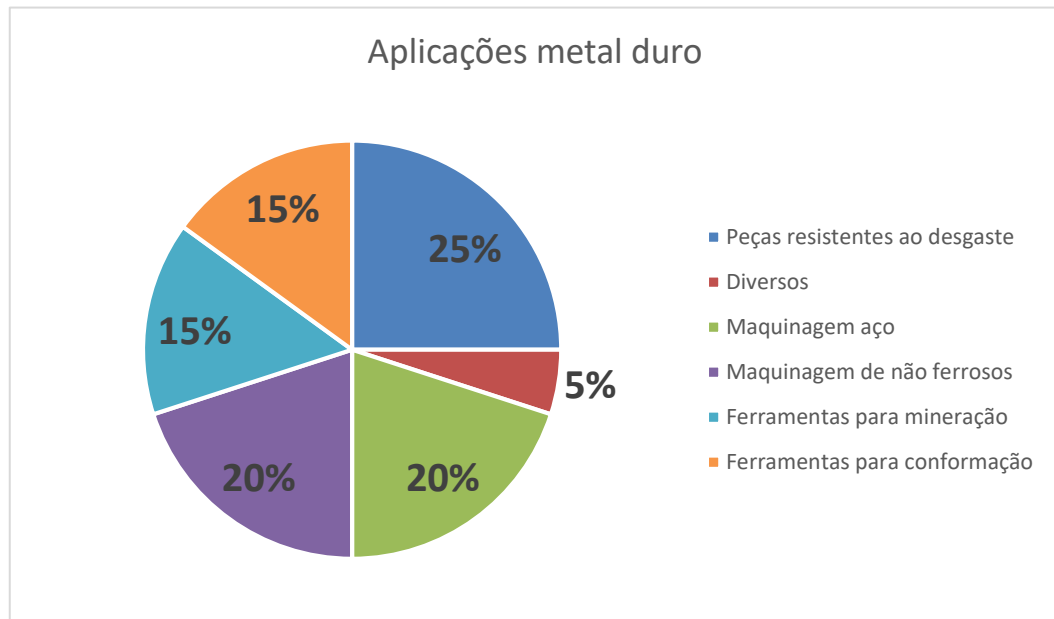


Figura 2 - Diagrama circular de distribuição de mercado do metal duro [2]

O mercado do metal duro divide-se em dois grandes sectores: as ferramentas de corte e peças de desgaste. As ferramentas de corte representam cerca de 60% do mercado mundial do metal duro. Estas ferramentas são caracterizadas por conter na sua composição carbonetos mistos (WC, TiC e Tac) que permitem que durante a maquinação de aços não hajam falhas na ferramenta. As ferramentas de desgaste são na sua maioria baseadas em WC-Co, no entanto, o cobalto pode ser substituído parcialmente ou na totalidade por níquel ou ligas de base de níquel (Ni-Cr ou Ni-Fe) quando os componentes são para trabalhar em ambientes quimicamente agressivos. Algumas das ferramentas de desgaste mais frequentes são bicos de decapagem, componentes de válvulas e ferramentas de conformação a frio [9].

1.2. Transformação de fases

1.2.1. Diagrama pseudo-binário WC-Co

O processo de produção de metal duro WC-Co na indústria, é realizado através da sinterização em fase líquida. Isto acontece a uma temperatura aproximadamente a 1500 °C.

Na Figura 3 está representado um diagrama pseudo-binário do WC-Co. Repara-se que no diagrama está representado na temperatura de 1245 °C uma reação eutética ternária. A esta temperatura, o cobalto funde e difunde entre os grãos de carboneto de tungsténio. Isto provoca uma contração linear aproximadamente de 25 a 25% [1].

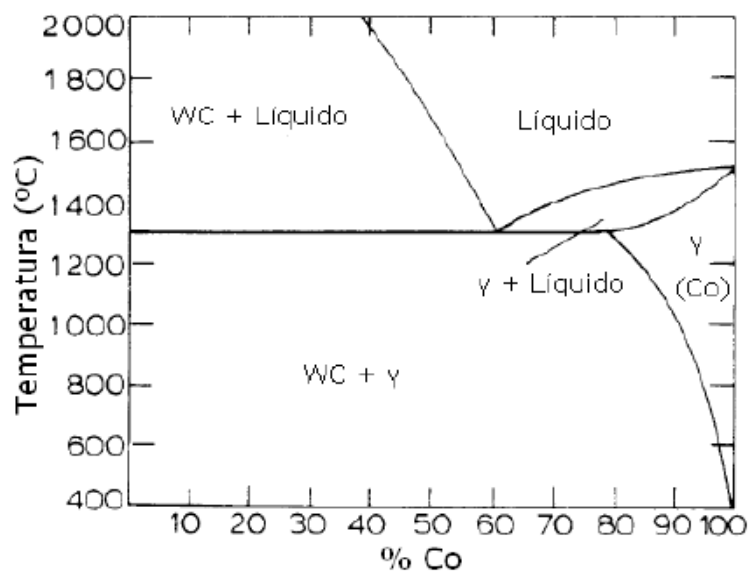


Figura 3 - Diagrama de fases pseudo-binário WC-Co. Corte eutético a 1245 °C [12]

1.2.2. Diagrama ternário W-C-Co

Na Figura 4 está representada uma secção isotérmica a 1425°C do diagrama de fases W-C-Co. Como já referido, o sistema W-C-Co apresenta uma reação eutética à temperatura de 1245°C. O controlo do teor de carbono é fundamental para o volume de líquido disponível durante a sinterização e das fases cristalinas presentes na microestrutura final, uma vez que pequenas variações de carbono podem provocar a precipitação de terceiras fases indesejadas, fase eta (região azul) ou carbono livre precipitado (região verde) quando se tem um défice ou excesso de carbono, respetivamente [11].

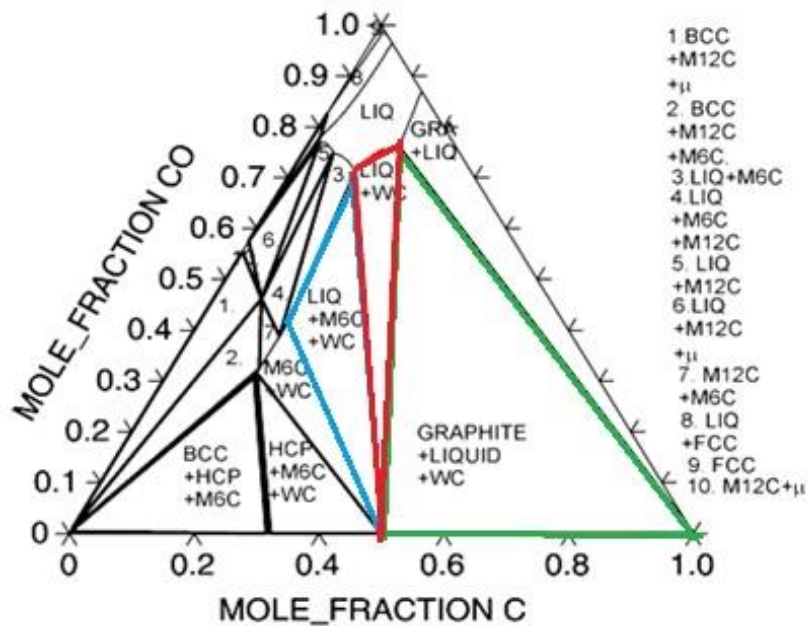


Figura 4 - Diagrama ternário W-C-Co [12].

Para teores baixos de carbono, um composto ternário, denominado fase eta, torna-se estável, precipitando com o carboneto de tungstênio e M_6C com uma composição que pode variar entre $M_{3.2}W_{2.8}$ e M_2W_4C (com $M=Co,Fe$). A fase do tipo M_6C encontra-se em equilíbrio com a fase líquida e pode nuclear e crescer durante a sinterização. A fase do tipo $M_{12}C$ será formada no estado sólido, durante o arrefecimento, dando origem a grãos pequenos que são dispersos na matriz, o que acaba por tornar mais frágil a sua microestrutura [11-12]. No entanto, a grafite estabiliza e o carbono livre precipitará para razões W/C inferiores a 1. As terceiras fases mencionadas previamente, não poderão estar presentes na microestrutura final. Este carbono livre resulta numa baixa densidade e baixa resistência mecânica, enquanto que a fase eta aumenta a dureza, mas reduz a tenacidade do material devido à sua fragilidade [11-12]. A Figura 5 mostra uma superfície polida de uma amostra de metal duro com precipitados de carbono livre e outra com fase eta.

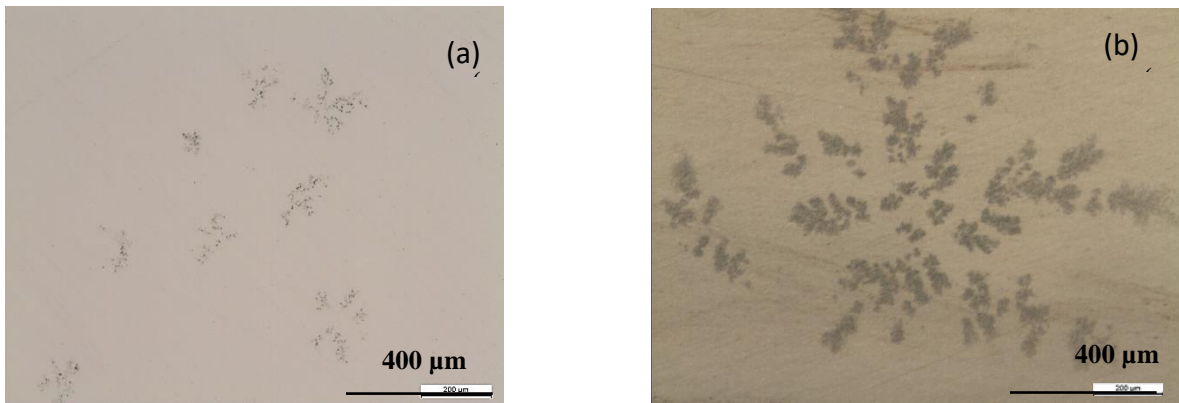


Figura 5 - Superfície polida com: (a) Precipitados de carbono livre; (b) Fase eta [13].

Uma variação do teor em carbono nas amostras de metal duro afeta significativamente as características metalúrgicas, assim como as propriedades físicas e mecânicas do metal duro.

1.3. Processo produtivo da DURIT

A pulverometalurgia (ou metalurgia de pós) tem sido um processo muito utilizado desde os anos 20 para produzir uma gama larga de componentes estruturais, rolamentos e ferramentas de corte. Esta envolve a produção de metais na forma de pós prensados e o seu respetivo fabrico através do processo de sinterização com fim de se obterem peças com uma elevada dureza e resistência mecânica [9]. Os processos de dissolução e difusão na fase líquida durante o tratamento térmico são fundamentais para que a densificação seja eficaz [14].

O processamento de metal duro apresenta as seguintes etapas: mistura e moagem, compactação, maquinação em verde, sinterização e operações de acabamentos finais [9].

1.3.1. Preparação dos pós

O processo produtivo inicia-se com a preparação dos pós que são usados como matéria-prima para a produção dos componentes. Na Figura 6 apresentam-se as principais etapas na preparação dos pós.

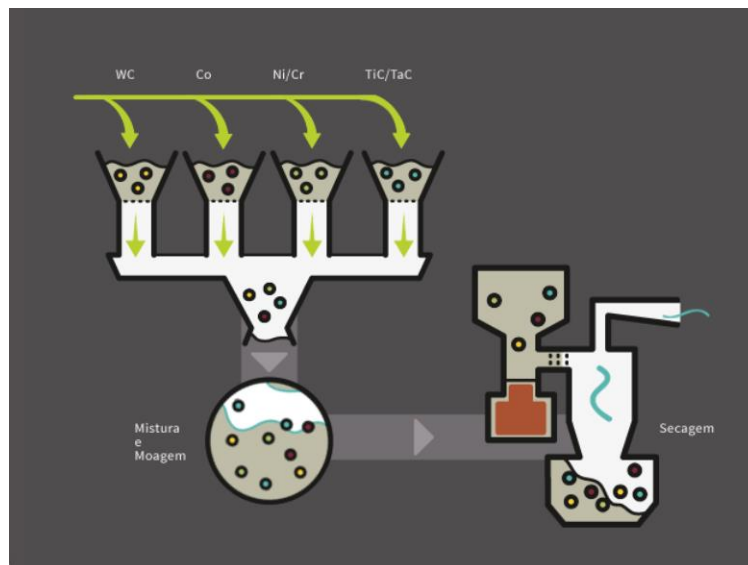


Figura 6 - Esquema do departamento de preparação de matérias primas [13].

A preparação dos pós é iniciada com a mistura dos carbonetos e do metal ligante com a granulometria e as composições pretendidas. Após a pesagem dos pós estes são colocados nos moinhos, juntamente com um solvente orgânico (etanol). Além deste solvente pode ser ainda adicionado um lubrificante (parafina) essencial para a etapa da prensagem uniaxial. Estes últimos têm como objetivo a oxidação das partículas, evitar o sobreaquecimento e facilitar a

mistura, evitando a aglomeração. O carbono é outro produto de adição e tem o papel de compensação das perdas por oxidação do carboneto de tungstênio durante o ciclo produtivo [6].

Para se obter uma boa homogeneização dos pós e para se evitar que ocorra a oxidação, a mistura é realizada em meio líquido, tendo também a vantagem da dissolução da parafina (caso tenha sido adicionada). No caso da empresa DURIT a percentagem de parafina presente é de aproximadamente 1,5 %p total da carga. Isto permite uma maior eficiência no processo de prensagem uniaxial, evitando assim diferentes graus de densificação nos produtos prensados [15-16]. O processo de moagem pode ser realizado através de moinhos rotativos ou moinhos de atrito. Uma vantagem da moagem rotativa é a de ser menos energética, no entanto esta requer um maior tempo de trabalho para que haja uma completa homogeneidade das misturas. Outra desvantagem é que pode levar a um maior grau de contaminação da mistura por desgaste das cubas de aço inoxidável. Pelo contrário, a moagem por atrito é já considerada um processo mais energético, no qual se atinge a homogeneidade da mistura mais rapidamente. Isto traduz-se numa redução no desgaste dos equipamentos, pelo que não se verifica um grau de contaminação tão elevado, contrariamente à moagem rotativa. Uma desvantagem da moagem de atrito é a de que o custo dos equipamentos é mais elevado [10].

A granulometria dos pós de carboneto de tungstênio e o teor de cobalto têm influência no tempo de processamento. Quanto maior for a granulometria dos grãos de WC e maior o teor de cobalto, mais facilmente será garantida uma boa distribuição do cobalto sobre o carboneto de tungstênio. Logo, os graus com microgrãos, requerem um tempo de processamento superior [10]. Após a moagem, a suspensão passa por um sistema de crivagem onde são removidas as impurezas tais como fragmentos de agentes moentes (“roletos”) dos equipamentos de moagem. A secagem da suspensão pode ser realizada por secagem em vácuo ou por atomização (“*Spray Drying*”) [10]. Na secagem por vácuo, o calor é gerado no reservatório que contém a mistura e o vapor de etanol gerado é extraído pelo sistema de vácuo, sendo posteriormente recuperado [5]. A atomização consiste na produção de pó granulado de forma esférica com uma distribuição granulométrica adequada ao processo de prensagem. A vantagem deste tipo de secagem é que é ambientalmente preferencial na medida em que é um processo mais limpo. A mistura que se encontra presente nas misturadoras (para evitar a sedimentação), é pulverizada para o interior da câmara do atomizador no qual é sujeitada a uma corrente controlada de azoto a uma temperatura aproximadamente entre 180 e 200 °C. Isto permite que ocorra a evaporação do solvente. No final deste processo, o produto recuperado já vem sob a forma de pó seco e

granulado. Este pó granulado facilita o enchimento das cavidades dos moldes durante a prensagem [10].

1.3.2. Prensagem

Nesta etapa do ciclo produtivo, os pós obtêm-se densidades em verde do produto prensado de aproximadamente 50 a 60% da densidade teórica. Os valores de pressões de prensagem dependem da composição do grau e do tamanho médio de grão e podem variar entre os 100 e 400 MPa [5,17]. A prensagem pode ser uniaxial ou isostática. Na Figura 7 encontra-se o esquema dos tipos de prensagem utilizados na DURIT.

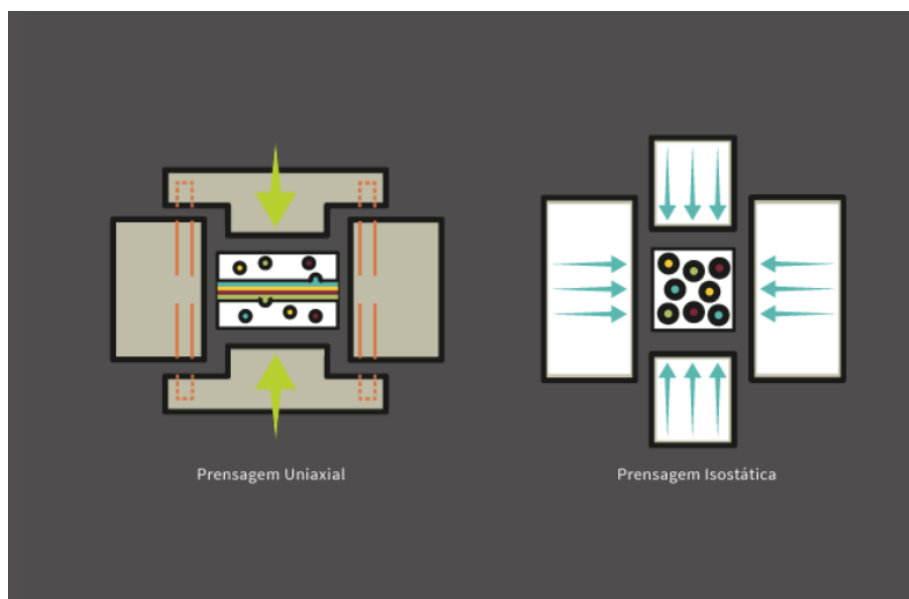


Figura 7 - Esquema do processo de prensagem na DURIT [13].

Na prensagem uniaxial os componentes obtidos apresentam formas simples, sendo que dependendo do tipo de produto pode haver a necessidade de operações de maquinação. Uma vantagem desta técnica é a rapidez do processo, o que permite a prensagem de grandes séries. Este tipo de prensagem é usualmente realizado sob a forma de cilindros ou blocos para que o processo se torne menos dispendioso. Na prensagem isostática, a mistura de pós é colocada dentro de moldes poliméricos que depois de selados são inseridos num reservatório, no qual são sujeitos a alta pressão. A pressão é conseguida por um líquido pressurizado que tem o objetivo de garantir que a pressão é exercida uniformemente em todas as direções. Isto permite uma compactação sem atrito dos pós com as paredes da câmara de prensagem. Uma vantagem deste tipo de prensagem é que podem ser produzidas peças tanto com baixa como com elevada

complexidade geométrica, sendo necessária a realização de posteriores operações de maquinação [17].

1.3.3. Pré-sinterização e sinterização

O processo de pré-sinterização também pode ser designado por desparafinação e tem como objetivo eliminar os lubrificantes previamente adicionados antes de ocorrer a sinterização. Além disto ainda confere resistência em verde aos prensados que necessitam de se maquinados. Esta etapa é realizada a temperaturas entre os 500 e 800 °C (valores inferiores às temperaturas de sinterização). Esta etapa pode ser introduzida no mesmo ciclo de sinterização ou num ciclo diferente quando é requerida uma maquinação em verde, como já referido [17]. A Figura 8 demonstra os vários tipos de sinterização que existem na Durit.

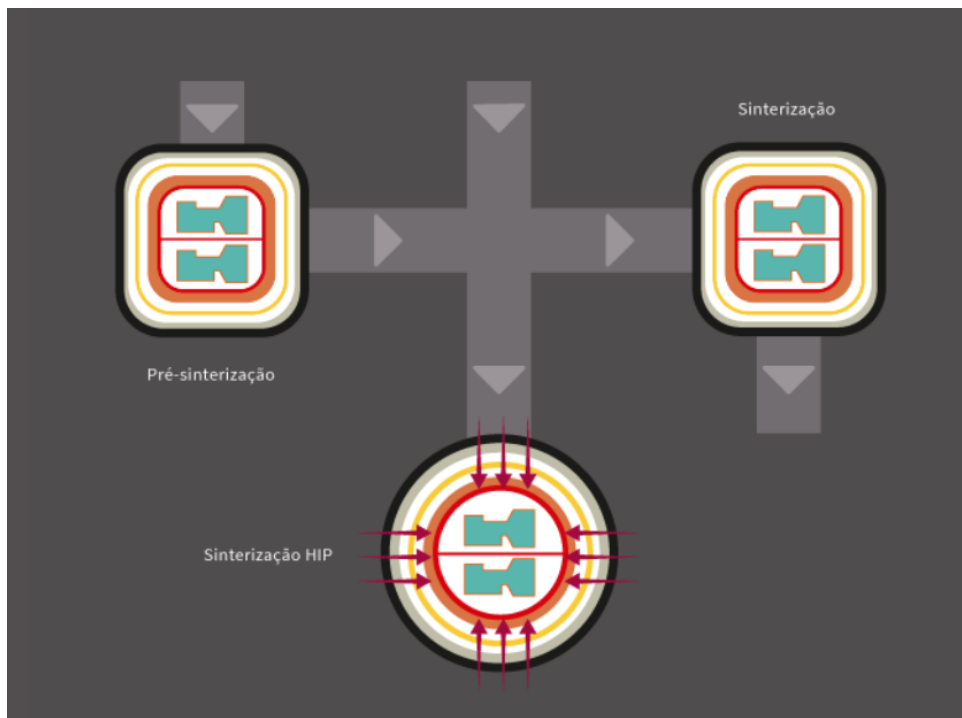


Figura 8 - Esquema dos processos de sinterização na DURIT [13].

O processo de sinterização tem como objetivo a obtenção de componentes densos e com as propriedades inicialmente requeridas. Esta etapa ocorre geralmente na gama de temperaturas entre os 1275 e os 1500 °C. A sinterização ocorre em fase sólida e fase líquida. Na fase sólida ocorre no intervalo de temperaturas entre 1100 e 1250 °C. Nesta fase inicial, a densificação ocorre por mecanismos de rearranjo microestrutural, ou seja, ocorre a densificação

no estado sólido das partículas para os poros. Com o aumento da temperatura, o cobalto dissolve superficialmente as partículas de carboneto de tungstênio o que irá suavizar a superfície nos pontos de maior energia superficial como rugosidades. Isto traduz-se num deslizamento físico das partículas o que irá promover a redução de porosidade [10,18].

A Figura 9 representa as diferentes etapas da sinterização no estado sólido. Na primeira fase (Figura 9a) ocorre o fenómeno do rearranjo das partículas onde há formação de ligações fortes entre as zonas de contato das mesmas (Figura 9b). Na segunda etapa ocorre o fenómeno de crescimento de grão e consequente redução de porosidade (Figura 9c). Por fim há um aumento do crescimento de grão e a eliminação total de porosidade (Figura 9d)

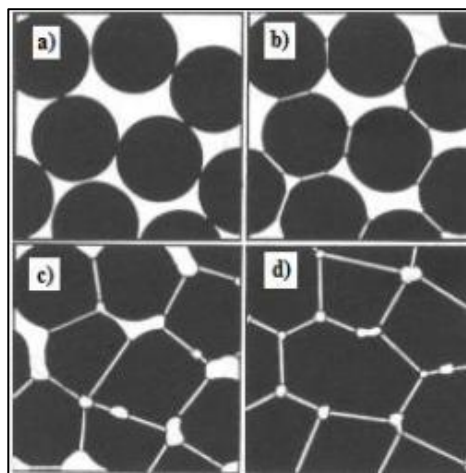


Figura 9 - Diferentes fases da sinterização [19].

A sinterização em fase líquida ocorre a temperaturas próximas dos 1275 °C. Apesar do cobalto apresentar um ponto fusão de aproximadamente 1495 °C, a formação de fase líquida verifica-se a partir da temperatura de 1275 °C pois há formação de um eutético com o carbono e o tungstênio. O líquido rico em cobalto que contém carboneto de tungstênio em solução permite uma excelente molhabilidade do WC e consequentemente uma densificação no estado líquido [19]. Na fase líquida ocorre uma maior dispersão da mesma e por sua vez há uma maior aproximação entre as partículas de carboneto de tungstênio e este fenómeno é traduzido pelas partículas de WC se tornarem facetadas. Entre o eutético e 1450 °C ocorrem essencialmente mudanças estruturais e redistribuição das fases do material.

O SinterHip é um método que conjuga a sinterização em vácuo e HIP (prensagem isostática a quente) em um só ciclo de sinterização. Esta técnica alternativa à sinterização em vácuo tem como objetivo conferir homogeneidade estrutural e uma densificação mais eficaz do

metal duro sem ser requerido qualquer tipo de tratamento pós-sinterização. Neste método são utilizadas pressões mais reduzidas na ordem dos 6 a 10 MPa assim como tempos de aplicação de pressões também reduzidos (cerca de 4 a 6 vezes inferior). Uma vantagem desta técnica é a da redução dos custos de operações, na medida em que existe uma diminuição do consumo do gás protetor . Existe ainda a possibilidade de se realizar um ciclo HIP posterior [18].

1.3.4. Acabamento do produto

No final do ciclo produtivo da empresa Durit dão-se os acabamentos finais (Figura 10) através de maquinação. Estas operações podem ser de retificação, torneamento, fresagem, eletroerosão e/ou polimentos [20].

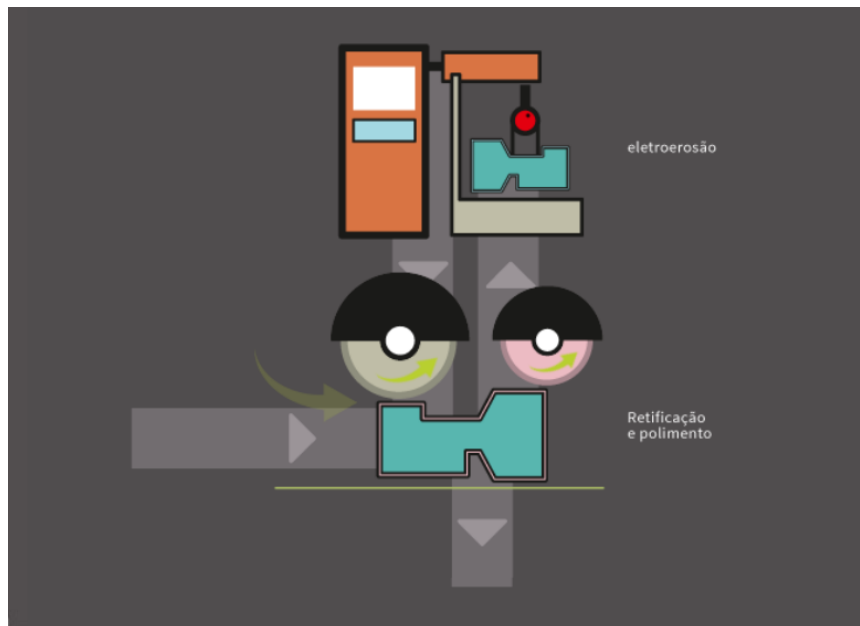


Figura 10 - Esquema referente aos processos de acabamento [13].

1.4. Técnicas de caracterização de metal duro

Para avaliar as propriedades finais de amostras de metal duro são realizadas diferentes técnicas de caracterização. Primeiramente são analisadas as propriedades físicas como a força coerciva (H_C), o conteúdo em ferrite (FG) e a saturação magnética (σ_m). São também medidas a densidade (ρ) das amostras de metal duro. Por fim a superfície das peças de metal duro são sujeitas a uma retificação final utilizando uma retificadora constituída por uma mó que desbasta a superfície do metal, passando no fim pelo polimento com recurso a polidoras rotativas e pasta de diamante. Após estas operações de acabamento, são medidas a dureza (HV30) e tenacidade à fratura (K_{IC}). Nas superfícies polidas das amostras é também realizada uma análise metalográfica onde se determina a presença de fase eta, de carbono livre precipitado e de porosidade.

1.4.1. Força coerciva (H_C)

A força coerciva ou coercividade, H_C , é definida como a intensidade do campo magnético externo de direção contrária que é necessário produzir para que a magnetização de um material previamente magnetizado até que a sua saturação magnética seja nula. Metais ferromagnéticos como o cobalto e o níquel adquirem uma forte magnetização quando sujeitos a um campo magnético e permanece numa condição magnetizada de menor grau assim que o campo magnético é removido. Considerando o efeito de um campo aplicado, H , numa indução magnética, B , de um metal ferromagnético durante a magnetização e desmagnetização como demonstrado na Figura 11. A curva AO traça a relação de B com H para a magnetização de uma amostra desmagnetizada. A magnetização e desmagnetização cíclicas para a indução de saturação magnética é traçada pela curva de histerese ACDEFGA [21]

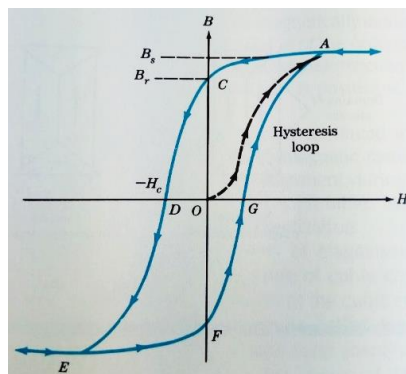


Figura 11 - Indução magnética B em função da curva de histerese do campo magnético aplicado H para um material ferromagnético[11].

A força coerciva é uma medição não destrutiva e é fundamental na caracterização das amostras de metal duro na medida em que dá a informação acerca da presença de fase eta assim como indicar o tamanho médio de grão do carboneto de tungsténio e o seu conteúdo em cobalto. No caso do metal duro, a presença de fase eta e o tamanho de grão de WC são obstáculos à desmagnetização do mesmo e por isso é importante realizar medições através desta técnica.

1.4.2. Conteúdo de ferrite (FG)

O conteúdo de ferrite, FG, corresponde à medição do grau de ferromagnetismo da amostra comparando com um material que é 100% ferromagnético. Tal como a força coerciva, trata-se de uma medição não destrutiva e mede a quantidade de cobalto em percentagem relativa [22]. Esta medição é feita através de um equipamento denominado por “*ferrometer*” que contém uma sonda equipada por um pino de contacto ferromagnético. Este pino é colocado na vertical sobre a superfície da amostra. Além do pino, o “*ferrometer*” contém também uma bobine excitadora e recetora que cercam o pino e que mede uma diferença de tensão que corresponde à medida do conteúdo de ferrite [22]. Geralmente o valor medido é mais baixo que o valor real de percentagem relativa de cobalto, devido à dissolução de algum tungsténio e cobalto que se traduz numa diminuição do ferromagnetismo do metal duro sinterizado. A medição do conteúdo de ferrite é também utilizada para averiguar a presença de fase eta nas amostras pois como já referido informa acerca da quantidade de W que se encontra dissolvido na fase ligante [3,22].

1.4.3. Saturação magnética (σ_m)

A saturação magnética, σ_m , tem como objetivo medir a força do qual uma amostra magnetizada é atraída por um campo magnético padrão. A medição desta força é fundamental uma vez que é proporcional à quantidade de cobalto presente na amostra de metal duro. Esta grandeza é medida num multímetro magnético que mede esta força e que cria o campo magnético padrão. Como já referido o valor de saturação magnética informa sobre a quantidade de fase ferromagnética, neste caso o cobalto, presente na amostra. Esta fase corresponde a cobalto livre não ligado e que se distribui pelos grãos de carboneto de tungsténio.

O valor teórico de saturação magnética do cobalto puro é de 161 emu/g. No entanto como ocorre uma dissolução do tungsténio no cobalto durante a sinterização, o que se traduz numa diminuição do valor de saturação magnética. Os valores indicados para que uma amostra de

metal duro seja considerada aceitável variam entre 130 e 150 emu/g. As amostras cujos valores se encontram abaixo desta gama, normalmente apresentam um déficit de carbono, e conseqüentemente ocorre a precipitação de fase eta. Acima da gama apresentam carbono em excesso dando origem à precipitação de carbono livre [11,22].

1.4.4. Densidade (ρ)

A medição da densidade é fundamental na caracterização do metal duro na medida em que informa sobre a composição química do material, sendo que uma densidade menor indica uma percentagem de WC baixa. A densidade teórica do carboneto de tungstênio é de 15,8 g/cm³, bastante superior à do cobalto que é 8,9 g/cm³.

O cálculo da densidade é obtido pelo método de Arquimedes, seguindo a equação 1.

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

Sendo m_{ar} a massa da amostra em ar (g); $m_{\acute{a}gua}$ a massa da amostra imersa em água (g); $\rho_{\acute{a}gua}$ a densidade da água à temperatura ambiente (= 1 g/cm³) [3,22].

1.4.5. Dureza Vickers (HV30) e tenacidade à fratura (K_{IC})

O ensaio de dureza foi realizado com um durómetro Wolpert com indentador Vickers de carga 30 kgf. Neste método é utilizado uma pirâmide de diamante quadrangular que exerce uma força de 30 kgf na superfície polida da amostra [3].

A dureza Vickers é determinada pela equação 2 que relaciona a medida das diagonais da indentação e da pressão exercida.

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{kgf/mm}^2) \quad (2)$$

Em que HV corresponde à dureza Vickers, P é a pressão exercida (30 kgf), d é a média das diagonais da indentação (mm). A Figura 12 demonstra a fotografia de um exemplo de indentação com as diagonais devidamente traçadas [3].

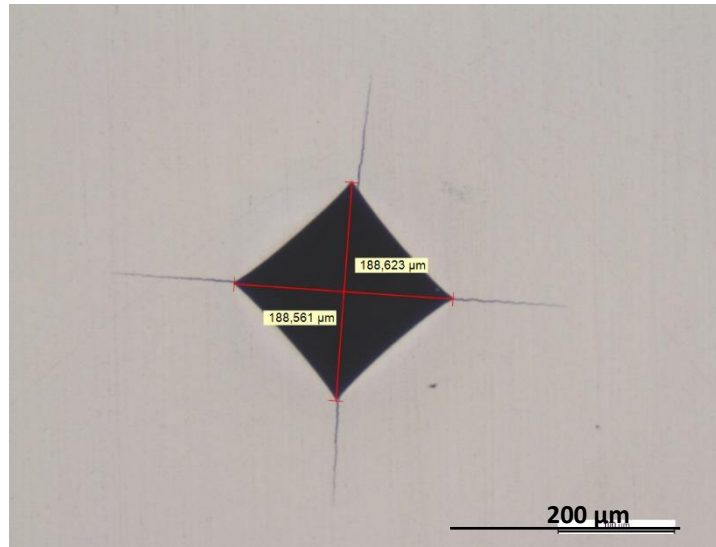


Figura 12 - Medição da dureza Vickers.

Esta medida da dureza é influenciada pelo teor de cobalto na amostra de metal duro e tamanho de grão do WC: diminui com o tamanho médio de grão do carboneto de tungstênio e com a diminuição da percentagem de cobalto. A tenacidade à fratura é obtida pelas fissuras provocadas pela indentação calculada através do método Palmqvist (ISO 28079:2009 [23]). Esta é medida através da equação 3.

$$K_{IC} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \times F}{L_i}} \quad \text{MPa.m}^{1/2} \quad (3)$$

Em que HV é a dureza Vickers (kgf/mm^2), F é a carga aplicada na indentação (30 kgf) e L_i é a soma das fissuras provocadas pela indentação. A Figura 13 mostra a indentação com as fissuras devidamente traçadas [3].

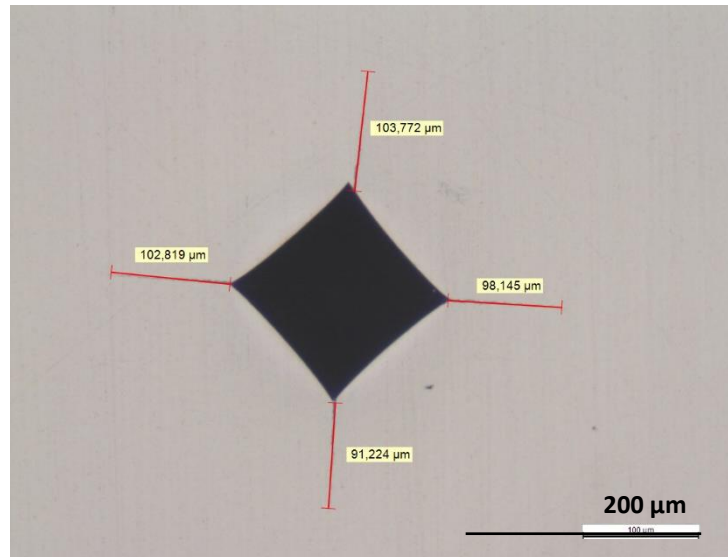


Figura 13 – Exemplo de medição das diagonais para cálculo da tenacidade.

1.4.6. Porosidade e microestrutura

A avaliação da porosidade e da microestrutura da superfície de metal duro é fundamental na medida em que permite averiguar não só sobre a presença de defeitos microestruturais, como também sobre a sua homogeneidade microestrutural [22]. A presença destes defeitos é algo indesejável no metal duro uma vez que deteriora as propriedades mecânicas, químicas e físicas. Estes defeitos podem surgir na forma de porosidade, precipitados de carbono livre, fase eta, “lagos” de cobalto (distribuição não uniforme de fases) e crescimento de grão de WC [22].

A porosidade e carbono livre são classificados de acordo com a norma ISO 4505 [24] pela análise metalográfica das superfícies das amostras de metal duro. A porosidade classificada do tipo A corresponde a porosidade de dimensão inferior a 10 μm . A classificada do tipo B corresponde a poros de dimensões compreendidas entre os 10 e 25 μm . A porosidade do tipo C é alusivo ao carbono livre. Esta porosidade é classificada de acordo com a sua fração volúmica. No caso de a superfície da amostra encontrar-se totalmente livre de porosidade, a sua microporosidade é classificada como A00B00C00 [22]. Na microestrutura é possível averiguar sobre a homogeneidade das fases, tamanho e distribuição dos grãos. Para a obtenção desta microestrutura é necessário realizar um ataque químico à superfície polida do metal duro. Foi

utilizado o ataque Murakami que corresponde a uma mistura de 10 g de ferrocianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e 10 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvidos em 100 cm^3 de água [22].

A Figura 14 mostra uma microestrutura da superfície de uma amostra de metal duro de grau BD40 produzido na Durit (WC:8 μm e Co- 15%). É uma microestrutura homogênea e com ambas as fases constituintes bem definidas. Os grãos mais escuros correspondem aos grãos de WC e os mais claros ao cobalto.

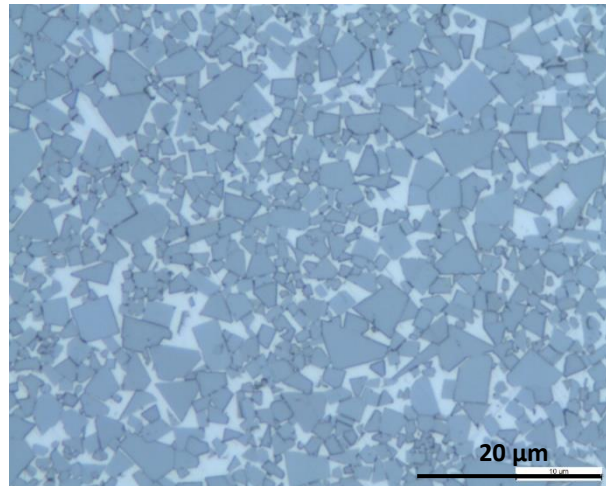


Figura 14 - Microestrutura do grau BD40 da Durit.

1.5. Reologia de suspensões

As forças inter-partículas que atuam em partículas coloidais em meio líquido, determinam o comportamento físico de dispersões. Fenômenos como a estabilidade coloidal, sedimentação e a eletrocinética, são afetados pela natureza dessas forças. Materiais sob a forma de pó, como o metal duro, de granulometria muito reduzida apresentam uma grande área superficial, e como tal são fortemente influenciados pelas forças de atração de *Van der Waals*, favorecendo a aglomeração [25].

Segundo a IUPAC, a reologia é definida como o estudo da deformação e do fluxo da matéria pela influência de uma força mecânica. O objetivo é o de deformar um corpo resultante da aplicação de um dado sistema de forças [26]. A reologia de uma suspensão permite estudar as propriedades físicas e os processos que ocorrem à escala das partículas suspensas, permitindo encontrar mecanismos que impeçam a aglomeração das mesmas para cada tipo de suspensão. Existem parâmetros fundamentais no comportamento reológico que podem variar de forma a serem obtidas as condições especificadas para um determinado processo de conformação. Os parâmetros de maior importância são a viscosidade, a taxa de cisalhamento, a concentração de sólidos e meios utilizados (aquosos ou não aquosos) [27]. Outros fatores relevantes a ter em consideração na reologia de suspensões são também o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas, assim como as suas forças inter-partículas [28].

1.5.1. Tipos de comportamentos reológicos

Em 1687, Isaac Newton foi o responsável pelo primeiro modelamento matemático reológico que relaciona a taxa de cisalhamento de uma suspensão com a tensão externa à qual esta é submetida [29]. A reologia de uma suspensão é caracterizada pela seguinte equação 4 [25].

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (4)$$

A equação 4 relaciona a tensão aplicada, τ , com a taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, através das propriedades físicas do material para um líquido newtoniano, onde μ representa a viscosidade newtoniana [25]. Como as suspensões se deformam de forma contínua por não possuírem uma barreira física que impeça o seu escoamento, não é possível definir um valor de deformação absoluta, pelo que a caracterização reológica de suspensões depende de taxa de deformação em função do tempo ($\dot{\gamma}$).

O modelo de Newton é constituído por duas placas separadas a uma distância dx , como se verifica na Figura 15. Estas placas deslocam-se com velocidades diferentes “ v_1 ” e “ v_2 ”. Um

diferencial de velocidade é mantido através de uma força externa F . O volume contido nessas placas sofre um cisalhamento onde a sua taxa corresponde ao gradiente de velocidade ao longo da distância de separação entre as mesmas [30].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (5)$$

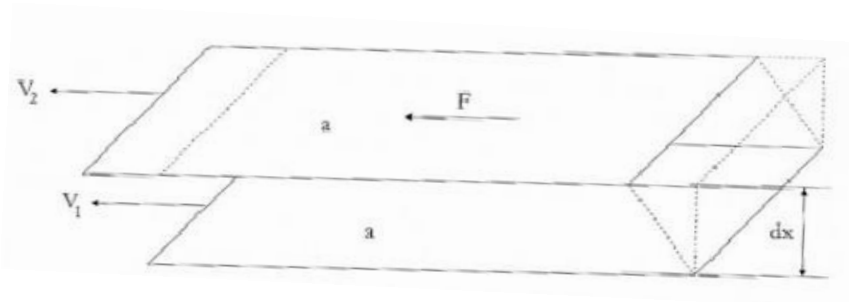


Figura 15 - Modelo de Newton para definir viscosidade.

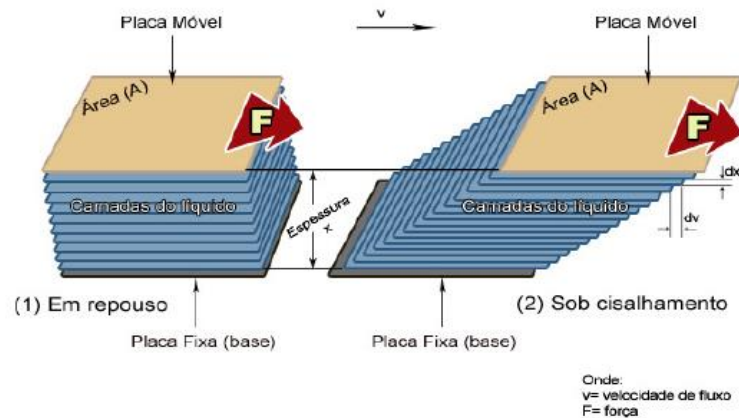


Figura 16 - Representação do fluxo de duas placas paralelas.

Na Figura 16 estão representadas duas placas separadas (sendo a inferior fixa) a uma distância x e entre elas encontra-se o líquido.

Como já referido, uma força F é aplicada no disco superior da área A numa direção tangencial, no qual a placa move-se na direção paralela à placa inferior, a uma velocidade constante V . As moléculas da suspensão que estão situadas próximas à placa superior, movem-se com uma velocidade V , à qual diminui gradualmente conforme a distância das moléculas do

líquido, podendo atingir a zero, para as próximas à base [28]. Esta força tangencial F que atua por unidade de área A é definida como a tensão aplicada, τ , e é expressa pela equação 6.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (6)$$

Como já verificado, o gradiente de velocidade das camadas do líquido é dado pela equação 6 e estas duas grandezas determinam a viscosidade da suspensão. As curvas de fluxo têm o objetivo de estudar o comportamento do fluxo da suspensão quando submetida a uma determinada tensão aplicada (τ) ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em função do tempo. Estas curvas são caracterizadas por dois ciclos: um de subida que corresponde ao aumento da taxa de cisalhamento e um de descida que corresponde à diminuição da mesma como demonstrado na Figura 17 [30].

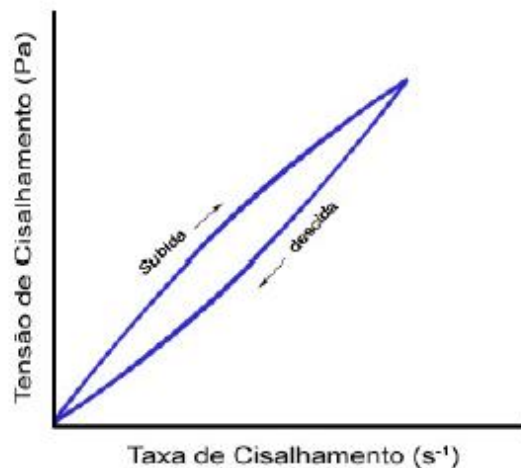


Figura 17 - Representação de uma curva de fluxo [17].

Consoante o aspeto apresentado pelas curvas de fluxo obtidas, o comportamento reológico da suspensão pode ser classificado em newtoniano, de Bingham, dilatante ou reofludificante (também conhecido como pseudoplástico).

Os fluídos newtonianos apresentam uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento, que corresponde à constante de proporcionalidade entre a tensão e a taxa de cisalhamento. São comuns em líquidos puros e suspensões muito diluídas [31-33]. Nos fluídos de Bingham, o escoamento ocorre após a aplicação de uma taxa de cisalhamento superior à tensão mínima de cedência. A partir desse momento, o fluído pode apresentar qualquer um dos outros comportamentos [26,31-32].

No comportamento dilatante, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Isto é frequente em suspensões com concentrações muito elevadas e com partículas de cargas superficiais de mesmo sinal. A baixas taxas de cisalhamento, as partículas estão próximas e separadas apenas por um filme líquido fino. Para que as mesmas se possam deslocar, é necessária uma maior distância entre elas, permitindo que o líquido passe por esses canais. Para taxas de cisalhamento elevadas, a viscosidade pode atingir valores infinitos, o que resulta numa fragmentação do sistema. Na situação em que o aumento da viscosidade for dependente do tempo, o comportamento reológico denomina-se por reopéxico [26-27,31-32].

No comportamento reo-fluidificante ou pseudoplástico ocorre o oposto do dilatante. Neste tipo de comportamento, a viscosidade do fluido diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isto é devido à quebra de aglomerados que libertam o líquido aprisionado no seu interior. A presença de cargas de sinal igual na superfície das partículas com o aumento da taxa de cisalhamento, repulsa as mesmas e facilita o fluxo da matéria [26-27,31-32]. A Figura 18 representa as curvas de fluxo dos tipos de comportamento reológico acima descritos.

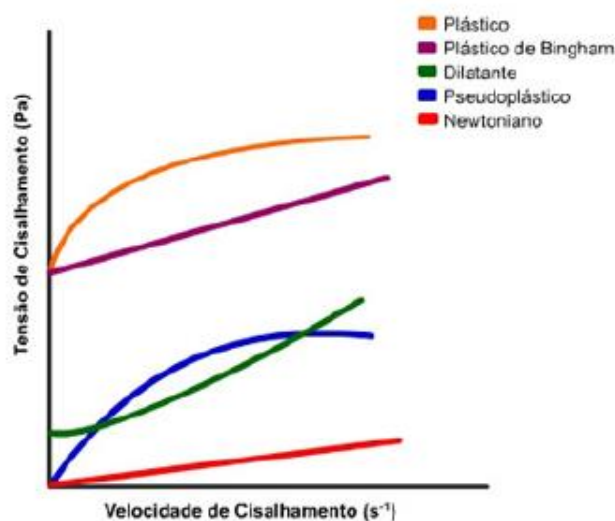


Figura 18 - Curvas de fluxo dos vários comportamentos reológicos [33].

1.5.2. Processamento coloidal

O processamento coloidal tem como princípio base a obtenção de uma suspensão coloidal, isto é, uma dispersão de partículas de pequenas dimensões (1 nm a 1 µm) num meio líquido líquido, aquoso ou orgânico (como o etanol) [34]. Uma suspensão compreende duas fases: uma fase contínua (meio líquido) e uma fase descontínua (partículas dispersas). Estas partículas devem ser insolúveis no meio líquido e as propriedades da mistura dependem das

características do pó, do líquido e da interface entre ambos [31-32]. Como já referido, consoante as propriedades finais requeridas, é possível obter suspensões viscosas e floculadas ou fluidas e desfloculadas. Em suspensões coloidais, dependendo das interações das partículas, estas podem ser preparadas em estados disperso, fracamente floculadas ou em estados fortemente floculados. No estado disperso, as partículas que existem na suspensão repelem-se, dando origem a uma suspensão estável e homogénea. No estado fortemente floculado, as partículas formam núcleos isolados. No estado fortemente floculado, as partículas formam uma rede ou aglomerados individuais.

No caso das suspensões aquosas de metal duro é pretendida uma suspensão homogénea, estável e desfloculada. Neste caso, a etapa da moagem no seu processamento é fundamental porque permite a desaglomeração das partículas. As partículas quando são colocadas num meio líquido, e devido ao tamanho reduzido das partículas dispersas, as forças gravitacionais tornam-se menos relevantes e as interações entre as partículas são dominadas por forças como as de atração de *van der Waals* e forças provenientes de cargas elétricas superficiais, ou forças repulsivas de natureza estérica derivadas da adsorção de espécies poliméricas à superfície das partículas [34]. A estes fenómenos são chamados de mecanismos de estabilização de suspensões. Os mecanismos de estabilização de suspensões são sustentados pelo balanceamento de forças atrativas e forças repulsivas. No caso de uma suspensão dispersa, as forças repulsivas entre as partículas necessitam de se sobrepor às atrativas. Estas forças podem ser formadas através de três fenómenos [31].

- (a) Desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em consequência da interação da sua superfície com o meio líquido- mecanismo eletrostático;
- (b) Adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico- mecanismo estérico;
- (c) Adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis na superfície das partículas- mecanismo eletroestérico;

Estes fenómenos irão alterar a interface da partícula-líquido do sistema, o que irá provocar então a dispersão da suspensão. Na Figura 19 estão esquematizados os fenómenos mencionados.

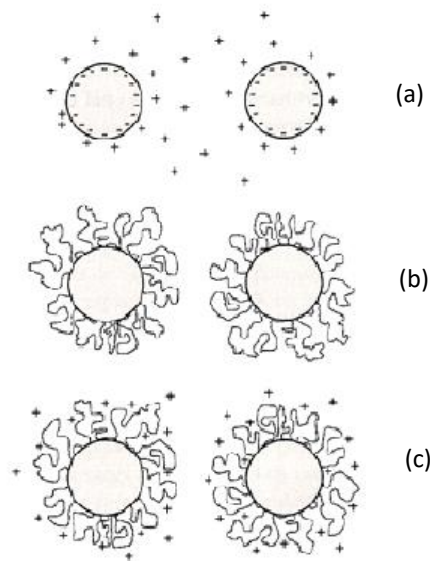


Figura 19 - Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) Estabilização electroestática; (b) Estabilização estérea; (c) Estabilização electroestérea [31].

Quando as partículas entram em contato com a água, a sua superfície adquire carga elétrica. A camada elétrica aliada ao movimento das partículas, conduz à formação da dupla camada elétrica (demonstrada na Figura 20), constituídas pelas cargas superficiais e pelo excesso de cargas opostas (denominadas de contra-íões) adsorvidas na superfície. Esta camada de contra-íões que se fixam nas partículas é denominada por camada de Stern [31].

Os contra-íões que rondam a camada de Stern, provocam uma redução na sua energia através do aumento da distância da partícula, promovendo a formação de uma camada difusa, os co-íões. A diminuição gradual da concentração dos contra-íões na camada difusa, promove um ligeiro decaimento do potencial elétrico nessa região até ser atingida a condição de neutralidade. A dupla camada elétrica (Figura 20) da partícula corresponde à região de desequilíbrio de cargas na interface partícula-líquido que envolve a camada superficial de cargas da partícula, que corresponde à primeira camada, e os contra-íões presentes na camada de Stern, que corresponde à segunda camada [31].

Há uma distância entre a superfície do colóide e os íões de carga oposta, na qual o potencial elétrico decresce linearmente. Quando é ultrapassada esta mesma distância, a diminuição passa de linear a exponencial, passando pela fronteira das camadas compacta e difusa e a esta região dá-se o nome de potencial zeta. O potencial zeta representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento que por sua vez está ligado ao limite que separa os contra-íões da dupla camada.

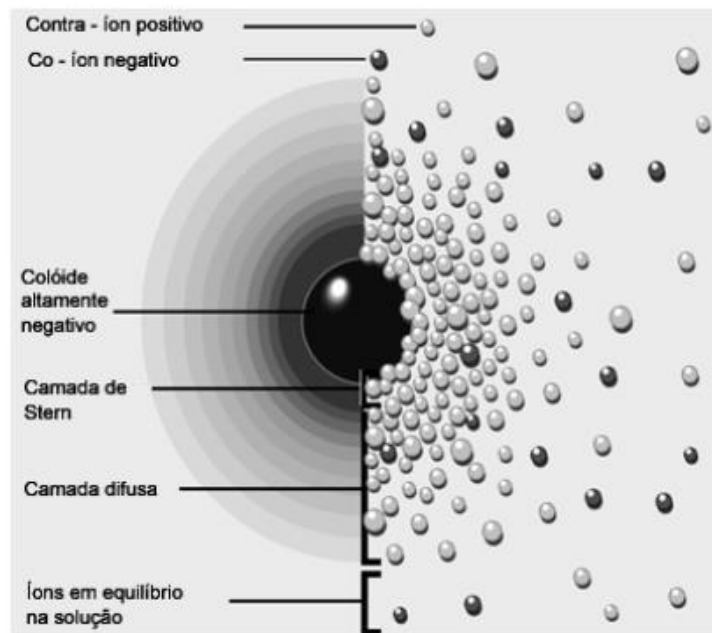


Figura 20 - Representação espacial dos íões que formam a dupla camada [31].

Nos óxidos, a variação do potencial zeta em função do pH é aplicada para avaliação da força de repulsão entre as partículas devido às suas cargas superficiais. Ao determinar o valor de pH para o qual o potencial zeta tem valor nulo (ponto isoelétrico), é possível também avaliar a condição em que as forças eletrostáticas entre as partículas passam a ser insignificantes [31].

Os cientistas Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek desenvolveram uma teoria na década de 40 que lidava com a estabilidade de sistemas coloidais. A teoria DLVO sugere que a estabilidade de uma partícula em suspensão é dependente da soma das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema, como mostrado na equação 9 [35-38].

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (9)$$

Sendo V_s a energia potencial derivada do solvente. Esta contribui pouco para a energia potencial. Mais importante é o balanço entre a energia potencial de atração (V_A) e de repulsão (V_R) [35-38].

O desenvolvimento de cargas elétricas superficiais provocadas pela alteração do pH do meio aquoso são fatores que podem levar a valores fora do ponto de carga zero, e gera um potencial elétrico ao longo da camada dupla. Isto destabiliza a energia potencial para o fenómeno de repulsão e promove assim a aglomeração das partículas. Como mostra a Figura 21, o balanço das energias potenciais de atração e repulsão conferem uma interação total. Isto corresponde a uma barreira energética contra a aglomeração das partículas [31].

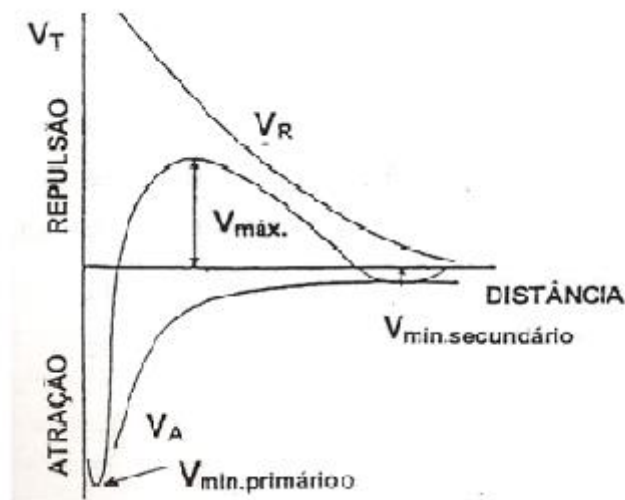


Figura 21 - Curva de energia total: teoria DLVO [36].

A combinação de um potencial repulsivo, V_R , representado por uma função exponencial decrescente com a distância entre as superfícies, cujo alcance é dependente da força iônica do meio líquido, com um potencial atrativo, V_A , representado por uma função que varia com uma potência do inverso da distância e que é insensível à força iônica. As curvas de energia potencial total de interação, V_T , mostram traços característicos que descrevem a estabilidade do sistema. Os valores de V_T dependem dos valores associados às energias dos componentes (V_A e V_R). Estes estão ligados à hipótese de floculação das partículas. No momento em que a força iônica do sistema é reduzida e o potencial de superfície das partículas é elevado, as forças V_R dominam as distâncias maiores e a curva de interação apresenta uma barreira de energia. Esta barreira tem como função de evitar a aproximação das partículas, mantendo-as separadas[31].

O movimento das partículas não consegue vencer esta barreira no momento em que $V_{m\acute{a}x}$ é superior à energia térmica das partículas. Isto permite que a suspensão esteja desfloculada (ou dispersa). Quando as partículas estão fracamente ligadas, é devido ao aumento da concentração de um eletrólito, que faz com que a compressão da região difusa da camada dupla reduza o alcance da componente repulsiva, fazendo com que o potencial atrativo de *van der Waals* seja significativo para distâncias de separação dentro da faixa de repulsão. Para valores de força iônica elevados, a diminuição do potencial repulsivo assim como o decréscimo do potencial da camada difusa, reduzem o alcance das forças repulsivas, não existindo então barreira energética. Isto promove as colisões entre partículas, pelo que a velocidade de floculação será elevada [35-38].

O mecanismo de estabilização estérea baseia-se no impedimento físico. Este fenómeno ocorre através da dissociação à superfície de um polímero neutro, cuja característica molecular é suficientemente longa para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região onde forças fortes de *van der Waals* são atuadas. Tem de existir uma afinidade entre o polímero e a partícula, na medida em que a barreira à aproximação das partículas funciona através da adsorção, e o polímero necessita de recobrir e em vez de se dissociar no líquido [31].

Neste mecanismo, o impedimento é realizado mecanicamente com recurso a polímeros. São utilizados copolímeros. Assim é possível a sintetização de um dispersante que fixe nas partículas e apresente uma determinada afinidade com o solvente, garantindo assim uma camada estérea confiável no impedimento à aglomeração [31].

O fenómeno de “bridging” (ou ponte) é caracterizado pelo recobrimento de duas partículas pela camada de polímero sob condições específicas. Isto favorece a floculação das partículas. Para que o mecanismo seja eficiente é necessária a escolha de um polímero adequado para cada sistema líquido-partícula, tanto no meio aquoso como em meio não aquoso [31].

Este mecanismo baseia-se na adsorção à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, denominadas por polieletrólitos. Nestes existe um efeito estérea mais significativo. Os seus grupos ionizáveis dissociam-se no líquido e os iões provenientes dessa dissociação são adicionados ao efeito estérea, criando assim uma barreira eletrostática [31].

A superfície das partículas em contato com um solvente desenvolve cargas elétricas superficiais, e logo, o pH do meio. Então, num meio ácido há a presença de partículas carregadas positivamente e nas suspensões de pH básico tem-se partículas carregadas negativamente. O ponto de carga zero corresponde ao valor de pH cujo balanço de cargas é nulo. Quando o valor de pH é inferior ao ponto de carga zero, a densidade de carga superficial das partículas é positiva.

Assim, o polieletrólito dispersante apresenta um caráter aniônico, dissocia-se nessa gama de pH e ocorre a adsorção de alta afinidade (adsorção de moléculas negativas sobre uma superfície positiva). Esta alta afinidade vai fazer com que todas as moléculas adicionadas à solução sejam logo adsorvidas até ao momento em que a superfície seja totalmente recoberta. Por outro lado, se o valor de pH for superior ao ponto de carga zero, então a densidade de cargas será negativa, pelo que nem todos os polímeros adicionados sejam adsorvidos, mas parte irá ficar em solução, de modo que para a aumentar a área recoberta por partículas, será necessário para aumentar a concentração de polímero em solução [31].

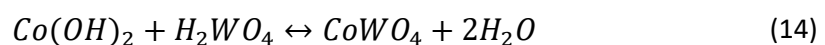
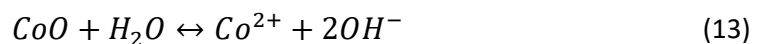
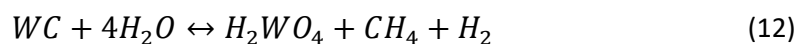
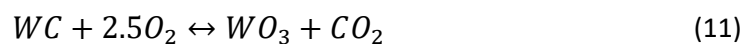
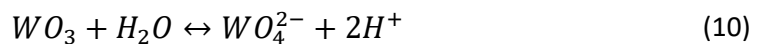
A variação na viscosidade das suspensões é diretamente proporcional à fração volumétrica de sólidos contida nela: quanto maior for a sua fração volúmica, maior será a sua viscosidade. No momento em que se tem um teor elevado de sólidos na suspensão, existe uma menor quantidade de água distribuída e há uma variação do valor de pH em função disso [31].

1.6. Processamento aquoso de metal duro

A indústria de ferramentas produzidas de metal duro está a levar um grande aumento de produção de graus ultra-finos e microgrão devido ao facto de serem obtidas combinações de dureza e resistência através da redução do tamanho de cristalite do WC e dos teores de Co [20]. O objetivo do processamento aquoso de metal duro surge com a necessidade da procura em aumentar a produtividade e reduzir os custos através processos de fabrico que sejam mais económicos e ambientalmente preferenciais de maneira que não afete o fabrico de componentes com qualidade [39-40]. Assim é necessário reduzir as emissões de carbono.

Uma maior consciencialização ambiental exige diminuir as emissões de carbono e a indústria do metal duro pretende adotar processos produtivos mais “limpos”. Uma maneira de contornar este problema é a de substituir os solventes orgânicos utilizados no processo por tecnologias mais ecológicas no qual é usada a água [35,41]. O processamento aquoso de metal duro, apesar de ser vantajoso, tem uma grande desvantagem que se trata da oxidação dos pós metálicos constituintes do WC-Co, cujos efeitos se traduzem numa alteração das propriedades do metal duro comprometendo a qualidade do produto final [12,41-42]. Esta oxidação provoca uma contaminação por oxigénio e leva à descarburização da mistura WC-Co durante o processo de moagem e sinterização como resultado da reação de redução do oxigénio com carbono, sob a forma de gases CO e CO₂. Como consequência, ocorre uma redução do equilíbrio de carbono da região das fases WC-Co [12,41-42].

A oxidação do metal duro, no caso do microgrão, torna-se mais grave uma vez que este grau é mais suscetível ao aumento de oxigénio e de humidade derivado à sua reatividade química [12,41-42]. No processamento aquoso é fundamental compreender a química de superfícies e o comportamento de dissolução dos carbonetos. Existem reações (equação 10-14) de superfície básicas que ocorrem no pó de WC e Co quando estes se encontram em contacto com a água e no ar:



Em estudos anteriores, foram analisadas as reações de acordo com as mudanças do valor de pH das suspensões. Um aumento inicial do pH resulta na hidrólise e dissolução do CoO. A contínua, mas mais lenta dissolução do WO_3 contribui para uma diminuição do pH da solução. O mecanismo de dissolução é alimentado por uma oxidação contínua de WC e Co com a libertação de C, CO_2 ou CH_4 . Os mecanismos de dissolução são dependentes do processo propriamente dito, nomeadamente na entrada de temperatura e energia. Se o processo de moagem não for realizado a uma temperatura controlada, as reações de oxidação e dissolução são agravadas. A via tecnológica mais direta para a preparação de WC-Co em meio aquoso é a proteção contra a hidrólise e a oxidação pela água e moléculas de oxigénio através de agentes externos [12,41-42].

Uma solução é combinar a engenharia de inibição de corrosão com o processamento coloidal de cerâmicos através do uso de aditivos poliméricos que são adsorvidos na superfície das partículas formando assim um revestimento de passivação que bloqueia a hidrólise e as reações de oxidação [12,41-42]. Os aditivos são tensoativos baseados em azoto que previamente foram utilizados noutros processos de engenharia de corrosão. A adsorção de aditivos poliméricos à superfície de pós reduz a afinidade da superfície ao oxigénio ou ao consumo do oxigénio dissolvido existente, evitando assim a oxidação dos pós metálicos. Um dos requisitos fundamentais para estes inibidores de corrosão no que diz respeito ao processamento de metal duro é do da ausência de elementos que possam eventualmente contaminar o pó de WC-Co como por exemplo a ausência de metais sulfurosos, fosforosos ou alcalinos [12,41-42].

Na literatura não existem alguns trabalhos no que diz respeito ao processamento aquoso em metal duro devido aos problemas da oxidação. Existem estudos recentes com alguns resultados relativamente à moagem em meio aquoso recorrendo a um inibidor de corrosão que mostram os diferentes efeitos na oxidação nos dois componentes (o carboneto e o ligante) e comprovam que o recurso a um inibidor de corrosão evita este problema para tempos de moagem curtos no qual são obtidas amostras de metal duro com boas propriedades finais [11]. São conhecidos estudos de processamento aquoso de metal duro no qual foi utilizado como dispersante o PEI (polietilenoimina). Nestes estudos é comprovado o efeito deste agente na defloculação de suspensões aquosas de metal duro através de uma estabilização electrostática [41]. Foi também estudado o efeito do PEI com concentrações compreendidas entre 0,3 e 1,5 %p, em suspensões concentradas (20 %vol de sólidos) de metal duro. Este estudo revelou que o PEI é um agente dispersante eficaz em suspensões de metal duro, através da adsorção do polímero catiónico nas partículas de WC carregadas negativamente [43].

1.7. Objetivos do trabalho

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o processamento de metal duro em água, uma vez que é mais vantajoso a nível ambiental e económico do que o etanol usado atualmente. Para isso foram estudadas as melhores condições para a etapa de moagem e o seu efeito nas propriedades finais das amostras sinterizadas de metal duro.

Este estudo também teve como objetivo aumentar a concentração de sólidos nas suspensões aquosas de metal duro o que tornaria exequível o processamento via coloidal destas suspensões aquosas, possibilitando a utilização de técnicas de impressão 3D como “robot casting”.

De forma resumida, este trabalho centrou-se nas seguintes etapas:

- Estudo do efeito das forças superficiais das interpartículas numa suspensão de WC-Co e estudo do mecanismo de estabilização de aditivos poliméricos (eletroforese);
- Preparação de suspensões aquosas concentradas de metal duro na presença de um inibidor de corrosão (METAMAX I-15) e na ausência e presença de um desfloculante (poliacrilato de amónio-PAA, também denominado comercialmente por Darvan 821A) e sua respetiva caracterização reológica (comportamentos de fluxo). O Darvan 821A é uma solução aquosa à base de poliacrilato de amónio com uma gama de pH entre 7 e 8, fornecido por Vanderbilt Minerals, LLC [44]. O METAMAX I-15 corresponde a uma solução aquosa à base de amidas, com um conteúdo em água de 88% e densidade de $1,05 \text{ g/cm}^3$, segundo a ficha técnica do fornecedor Zschummer & Schwarz [45].
- Definição das melhores condições de processamento de metal duro em água, com o teor de sólidos usado atualmente na indústria (15 %vol de sólidos), com relevo para o efeito do inibidor de corrosão, tempo de moagem e ainda do teor de carbono;
- Ensaio de moagem com concentrações de sólidos máxima, tal como determinadas nos ensaios de reologia;
- Enchimento em moldes de gesso de suspensões concentradas de WC-Co.

Em todas as etapas de ensaios de processamento se procedeu à sinterização e caracterização de amostras de metal duro para comparação com as condições padrão industriais.

2. Procedimento Experimental

Para todos os ensaios foi selecionado o grau de metal-duro GD08 da Durit que corresponde a um microgrão de WC (FSSS 0,8 μm) e cuja composição corresponde a 92 %p de WC e 8 %p de Co. Este grau foi escolhido com base no tamanho de partícula e na percentagem de ligante. Esta percentagem permite um estudo mais sistemático, pois o processamento e sinterabilidade deste grau faz com que haja um maior controlo das propriedades. As propriedades referentes a este grau são apresentadas na Tabela 2. Todas as amostras tiveram como termo de comparação este grau standard da Durit.

Tabela 2- Composição e propriedades do grau GD08.

GRAU GD08	HC (Oe)	FG (%)	ρ (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Sat. Mag. (emu/g)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
	220-300	5,50-7,50	14,65-14,85	1595-1655	130-150	9-11

2.1. Preparação e caracterização de suspensões para eletroforese

As interações entre as partículas de carboneto de tungsténio e cobalto em meio aquoso na presença do inibidor de corrosão e desfloculante foram avaliadas por potencial zeta. Para estes ensaios foram inicialmente preparadas suspensões de WC e mistura WC-Co na ausência do inibidor de corrosão, bem como da mistura WC-Co na presença do inibidor de corrosão METAMAX I-15 (2,5 %p relativo à carga de sólidos, sendo este o valor mínimo aconselhado pelo fabricante) em água desionizada com uma concentração de sólidos de 0,02 %p. Estas suspensões foram divididas em duas partes equivalentes para a medição do potencial zeta nas gamas de valores de pH ácidos ou básicos, sendo os ajustes de pH feitos com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M, respetivamente. É de salientar que as suspensões foram colocadas em ultra-sons durante 3 minutos de forma a ser obtida uma melhor dispersão das partículas e de seguida mantidas em agitação magnética de forma a ser mantida uma agitação constante evitando a sedimentação de partículas, bastante visível para estes pós quando deixados em repouso. Esta rápida deposição de partículas é devida à elevada densidade dos pós metálicos constituintes do metal duro (WC-Co). Para a medição dos valores de potencial zeta das suspensões preparadas foi utilizado o equipamento Malvern Zeta Sizer.

A influência do dispersante (1,5 %p, relativo à concentração de sólidos na suspensão) na mistura de WC-Co foi avaliada em suspensões de WC-Co na presença de inibidor de corrosão

(2,5%p), seguindo o procedimento descrito acima. O desfloculante utilizado neste trabalho foi o poliacrilato de amônio (PAA) com denominação comercial Darvan 821A, uma vez que mostrou resultados satisfatórios na estabilização de WC, em trabalhos de outros autores [46].

Para selecionar a quantidade de desfloculante mais adequada foi realizado um ensaio de sedimentação preliminar com o objetivo de estudar a melhor concentração a aplicar na mistura WC-Co, de forma a retardar a sedimentação das partículas de metal duro. Foram então realizadas várias suspensões aquosas de metal duro em provetas onde foi adicionada a mesma quantidade de WC-Co em todos eles. Foram então realizadas suspensões com concentrações de desfloculante PAA de 0,5%, 1%, 1,5% e 2 %p (calculada com base na quantidade de WC-Co). Os provetes foram colocados durante 5 minutos em ultrassons para uma melhor dispersão das partículas. Retiradas as suspensões, foram deixadas em repouso durante 2 horas. Analisando as provetas após esse tempo, verificou-se que a suspensão com concentração de 1,5 %p de PAA era a única que ainda continha as partículas de WC-Co em suspensão, pelo que esta concentração foi considerada a ideal para os ensaios seguintes.

A Tabela 3 seguinte resume as suspensões preparadas para os ensaios de potencial zeta:

Tabela 3 - Resumo das suspensões para ensaios de potencial zeta em meio aquoso.

	ADITIVOS	CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS (%p)	TEOR DE INIBIDOR (%p)	TEOR DE DESFLOCULANTE (%p)
WC	Sem inibidor de corrosão	0,02	0	0
	Com inibidor de corrosão		2,5	0
WC-Co	Sem inibidor de corrosão		0	0
	Com inibidor de corrosão		2,5	0
	Com inibidor de corrosão e desfloculante PAA		2,5	1,5

2.2. Preparação e caracterização de suspensões à base de WC-Co

O processamento de materiais cerâmicos por via coloidal tem por base a preparação de suspensões concentradas, homogêneas e estáveis. Neste trabalho, primeiramente foram preparadas suspensões de metal duro na presença de aditivo de corrosão, sem a adição de desfloculante começando com um teor mínimo de sólidos de 15 %vol uma vez que se trata da concentração usada para a moagem e mistura de WC e Co na Durit no processo industrial. Estas suspensões foram preparadas tanto em meio aquoso como em etanol de forma a averiguar se existem diferenças significativas na viscosidade entre ambos os solventes. Como tal, foram preparadas suspensões com 15, 25 e 30 %vol de teor de sólidos. Valores acima de 30 %vol originaram suspensões muito viscosas. As suspensões foram desaglomeradas em jarras rotativas com bolas de metal duro, durante aproximadamente 4 horas antes da sua caracterização reológica.

A Tabela 4 mostra de forma resumida as suspensões preparadas para as medições de fluxo sem a adição do desfloculante.

Tabela 4 - Resumo das suspensões para medições de fluxo sem PAA.

MEIO	TEOR DE SÓLIDOS (%vol)	TEOR DE INIBIDOR (%p)
Água	15%	2,5
Etanol		
Água	25%	
Etanol		
Água	30%	
Etanol		

Numa segunda fase, prepararam-se suspensões em meio aquoso com WC-Co na presença de inibidor de corrosão (METAMAX I-15) e posterior adição de 1,5 %p de desfloculante PAA de forma a serem obtidas suspensões com um teor de sólidos superior ao obtido no ensaio anterior.

Na Tabela 5 mostram-se as suspensões preparadas para as medições de fluxo com a adição do desfloculante PAA.

Tabela 5 - Resumo das suspensões para medições de fluxo em suspensões com PAA.

MEIO	TEOR DE SÓLIDOS (%vol)	TEOR DE INIBIDOR (%p)	TEOR DE DESFLOCULANTE (%p)
Água com PAA	30%	2,5	1,5
	35%		
	38%		

Como se pode verificar na Tabela 5, foram preparadas suspensões aquosas com concentrações de sólidos de 30, 35 e 38 %vol, sendo esta última o máximo de teor de sólidos possível para se obter uma suspensão. Concentrações acima de 38 %vol originaram sempre “suspensões” muito pouco fluidas com comportamento de “pasta”.

A caracterização reológica de todas as suspensões foi efetuada com um viscosímetro Thermo Scientific HAAKE Viscotester iQ, usando como geometria cilindros concêntricos. Fizeram-se medidas de escoamento (viscosidade em função da velocidade de corte ou cisalhamento) à temperatura ambiente, na gama de velocidades de corte 0,1-600 s⁻¹. Foi utilizado o *software* RheoWin para a obtenção das medidas e respetivas curvas de fluxo.

2.3. Ensaios de moagem com 15 %vol de sólidos

No âmbito desse trabalho, foram realizados vários ensaios de moagem, cada um com uma suspensão diferente. OS dois primeiros foram realizados em etanol, sem a adição do inibidor de corrosão, de modo a replicar o que é feito atualmente na Durit, com 15 %vol de sólidos. Na segunda moagem, ao volume de etanol foi adicionado o inibidor de corrosão METAMAX I-15 que seria usado no processamento aquoso de metal-duro para permitir uma comparação direta dos diferentes meios de moagem. Nestes testes manteve-se constante a fração volúmica de sólidos e de líquidos. A terceira moagem foi então realizada em meio aquoso, sob as mesmas condições da segunda moagem, havendo apenas a alteração do meio líquido.

Estas suspensões foram preparadas em moinhos rotativos de laboratório com uma fração de sólidos de 15 %vol e carga de sólidos de 1 kg. O inibidor de corrosão foi incorporado segundo a especificação técnica cujo valor pode variar entre os 2,5 e os 5 %p. Nesta primeira fase foram utilizados 2,5 %p. Neste caso, para uma carga de 1 kg de metal duro de grau GD08 foram utilizados 920 g (92%) de WC, 80 g de Co (8%) e 2 g de C (0,2%) para um volume de água destilada ou etanol de 360,4 cm³ e 23,8 cm³ de inibidor de corrosão METAMAX I-15. No caso das cargas em que não se utilizou o inibidor de corrosão foi utilizada a mesma massa de sólidos, mas com um volume de 384,2 cm³ de água/etanol. É de salientar que a adição de carbono decorre da experiência industrial e destina-se a compensar as perdas de carbono que ocorrem durante as etapas de moagem com etanol e na sinterização.

Foram retiradas várias amostras dos moinhos durante o processo de moagem (ao fim de 14h, 24h, 38h e 48h) com o objetivo de observar a evolução da moagem. O esquema da Figura 22 representa o resumo de todas as moagens e respetivas variáveis realizadas ao longo do trabalho, assim como o código de amostra correspondente. O código da amostra é escolhido com base no meio (etanol-E ou água-A), teor de carbono (C), teor de inibidor de corrosão (I), teor de desfloculante (D) e percentagem em volume de sólidos (V). Por exemplo: **EC02I25V15** corresponde a uma amostra obtida numa moagem em etanol, com a adição de 0,2 %p de carbono, 2,5 %p de inibidor de corrosão METAMAX I-15 e um volume de sólidos de 15%. Outro exemplo é: **AC02I25D15V35** que corresponde à amostra obtida num meio aquoso com a adição de 0,2 %p de carbono, 2,5 %p de inibidor de corrosão METAMAX I-15, 1,5 %p de desfloculante PAA e um volume de sólidos de 35%.

Processamento de suspensões de metal duro em meio aquoso

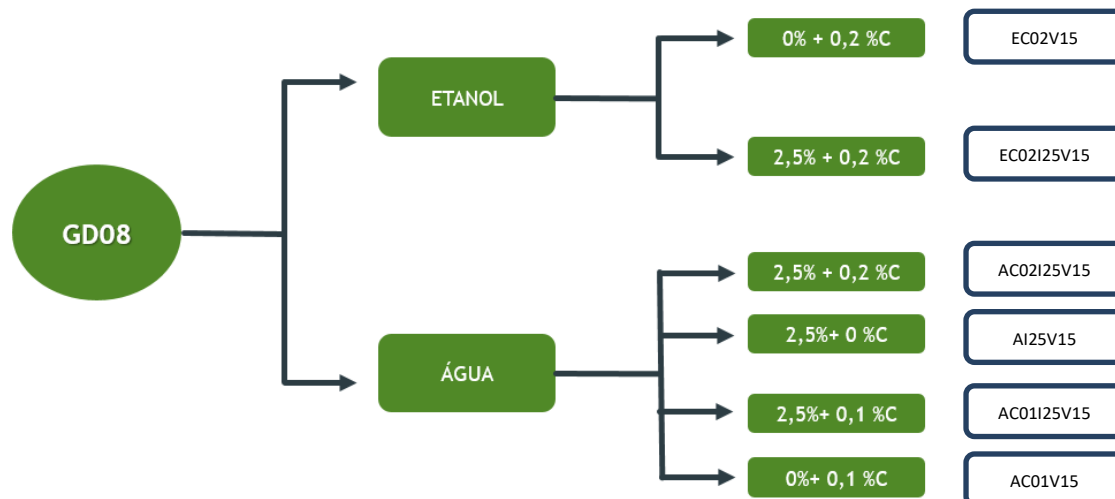


Figura 22 - Resumo das moagens efetuadas com 15 %vol.

A Tabela 6 a seguir explica o código atribuído a cada amostra obtida nos vários ensaios de moagem.

Tabela 6 - Nomenclatura das amostras 15 %vol

CÓDIGO	AMOSTRA
EC02V15	Amostra proveniente de uma moagem realizada num meio de etanol (98%) sem a adição de inibidor de corrosão e com 0,2 %p de carbono na carga de sólidos - Condições utilizadas na Durit.
EC02I25V15	Amostra proveniente de uma moagem realizada em etanol 98% com a adição de 2,5 %p do inibidor de corrosão METAMAX I-15 e 0,2 %p de carbono na carga dos sólidos.
AC02I25V15	Amostra obtida a partir de um ensaio de moagem em meio aquoso com a adição de 2,5 %vol de inibidor de corrosão e com 0,2 %p de carbono introduzido nos sólidos.
AI25V15	Amostra proveniente de uma moagem em água com 2,5 %p de inibidor de corrosão, sem adição de carbono à carga de sólidos.
AC01I25V15	Amostra obtida em moagem em meio aquoso com 2,5 %p de METAMAX I-15 e com a adição de 0,1 %p de carbono na carga dos sólidos.

AC02V15

Amostra obtida a partir de uma moagem realizada em meio aquoso sem a adição de inibidor de corrosão e com 0,2 %p de carbono na carga dos sólidos.

A moagem foi efetuada em moinhos rotativos com uma quantidade fixa de esferas de metal duro (4000 kg). Ao fim de tempos de moagem selecionados, foram retiradas amostras da suspensão que foi seca em estufa a 70 °C. O pó obtido foi prensado uniaxialmente a 15 MPa na forma de um cilindro com cerca de 20 mm de diâmetro e 15 mm de altura. A massa destas amostras em verde foi medida para futuros cálculos de perda de massa. As amostras foram de seguida sinterizadas num forno SinterHIP a 1460 °C e a uma pressão final de 30 bar. O ciclo de sinterização das amostras é representado na Figura 23. Este ciclo tem uma taxa de aquecimento de 2,7 °C/min desde a temperatura ambiente até aos 900 °C e dos 900°C até aos 1460 a taxa de aquecimento passa a 2 °C/min. O arrefecimento é feito por inércia do forno. Após a sinterização das amostras, estas foram caracterizadas segundo o procedimento da secção 2.6.

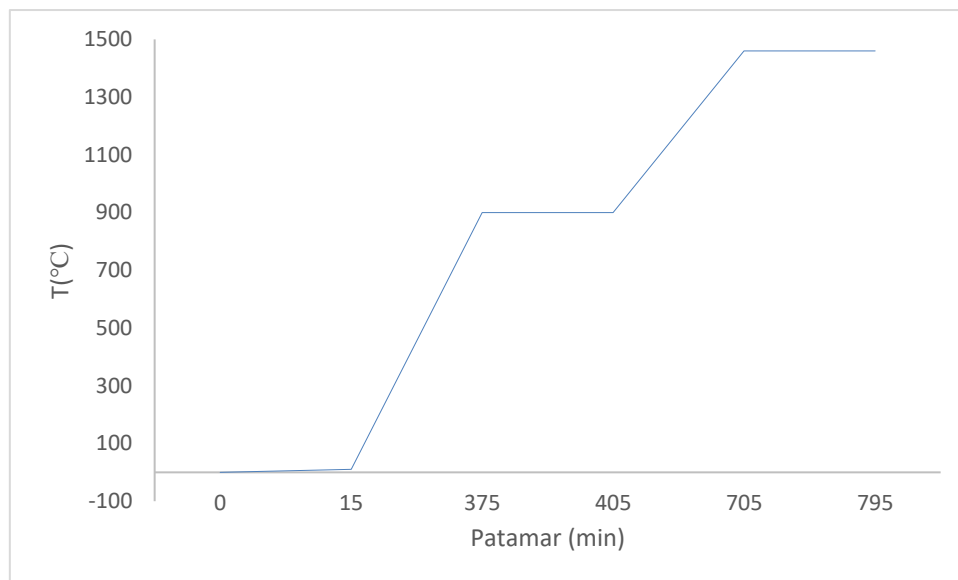


Figura 23 - Ciclo de sinterização usado em SinterHIP

O esquema da Figura 24 representa a primeira parte do procedimento experimental efetuado no que diz respeito aos ensaios de moagem.

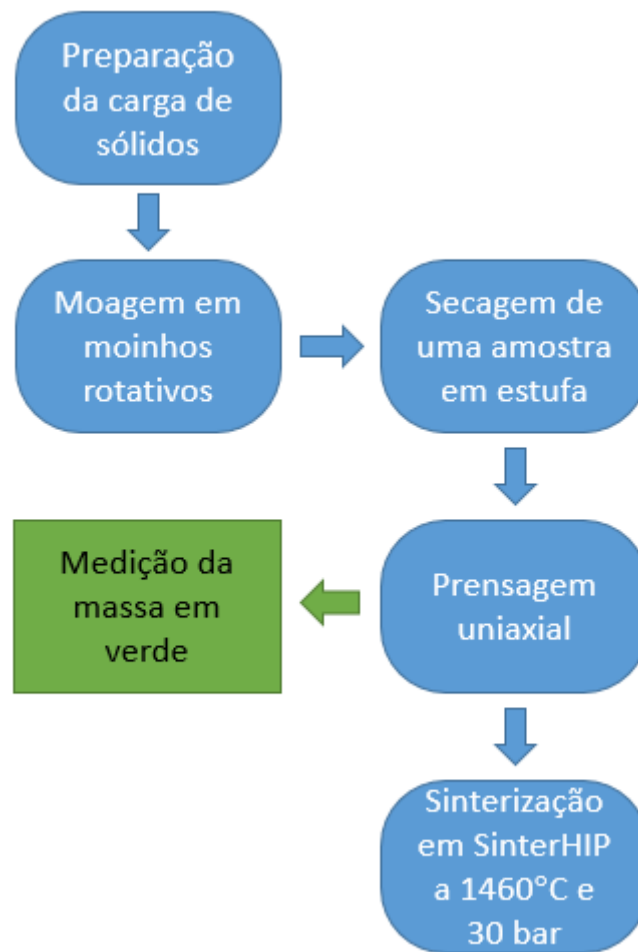


Figura 24 - Resumo do procedimento usado para ensaios de moagem em etanol e água.

2.4. Ensaio de moagem de suspensões concentradas

Após os ensaios de reologia para determinar o teor máximo possível de sólidos para uma suspensão de metal duro, concluiu-se que é possível obter um teor máximo de 38 %vol com a adição de 1,5 %p de desfloculante PAA.

Assim, como mostra o esquema da Figura 25 foram realizados ensaios de moagem com teor de sólidos com 33, 35 e 38 %, nos quais foi adicionado o desfloculante PAA com a quantidade previamente estabelecida nos ensaios de reologia. Os resultados destes ensaios revelaram que a viscosidade foi sempre superior ao determinado nos ensaios reológicos, o que se deverá a interação entre o antioxidante e o desfloculante. Utilizando apenas o antioxidante demonstrou-se ser possível fazer moagens eficientes com 25 %vol de sólidos. Por este motivo foram também realizados ensaios de moagem com um teor de 25 %vol de sólidos sem a adição do desfloculante em meio aquoso e em etanol para averiguar se nas mesmas condições o meio de moagem influencia as propriedades finais do metal duro e também se há alterações relativamente à prática industrial em que se utiliza 15 %vol de sólidos.

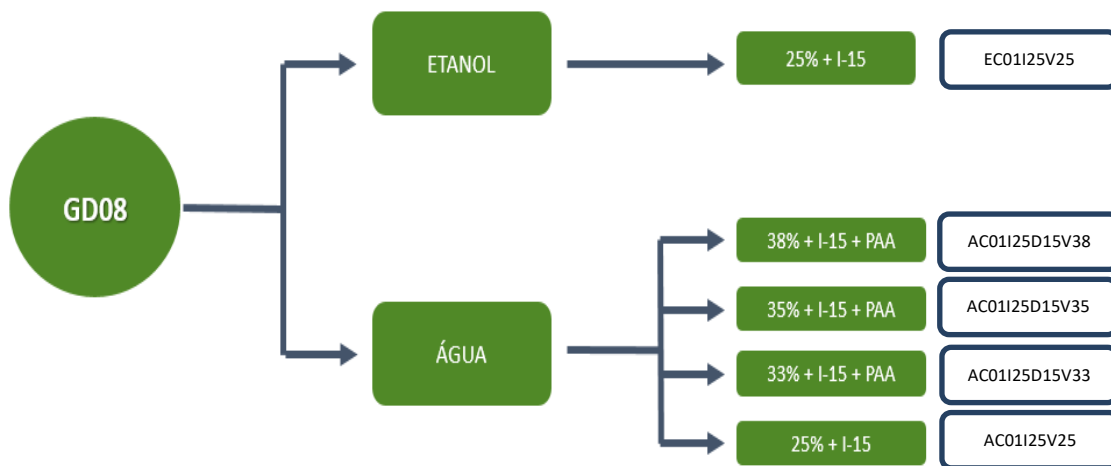


Figura 25 - Esquema das amostras com concentrações elevadas

A Tabela 7 a seguir explica o código designado a cada amostra obtida em cada ensaio de moagem com teores de sólidos mais elevados:

Tabela 7 - Nomenclatura das amostras provenientes de suspensões de elevada concentração de sólidos e tempo total de moagem foi 32h.

NOMENCLATURA	AMOSTRA
AC01I25D15V38	Amostra proveniente de uma moagem realizada em meio aquoso com um teor de sólidos de 38 %vol com a adição simultânea de 2,5 %p de inibidor de corrosão METAMAX I-15 e 1,5 %p de desfloculante PAA.
AC01I25D15V35	Amostra obtida em moagem em meio aquoso com 35 %vol de sólidos com a adição simultânea de 2,5 %p de METAMAX I-15 e de 1,5 %p de PAA.
AC01I25D15V33	Amostra proveniente de uma moagem realizada em meio aquoso com um teor de sólidos de 33 %vol com a adição simultânea de 2,5 %p de inibidor de corrosão METAMAX I-15 e 1,5 %p de desfloculante PAA.
AC01I25V25	Amostra proveniente de uma moagem em água com 2,5 %p do inibidor de corrosão, sem a adição do desfloculante.
EC01I25V25	Amostra obtida de uma moagem em etanol com 2,5 %p do inibidor de corrosão METAMAX I-15, sem a adição do desfloculante.

2.5. Processamento de suspensões aquosas de metal duro por enchimento (“slip casting”)

De modo a fazer uma avaliação preliminar da capacidade das suspensões preparadas por via aquosa para enchimento de moldes de gesso, foi preparada uma nova suspensão utilizando o pó da moagem efetuada com um volume de sólidos de 25% (AC01I25V25) e na qual apenas se usou o inibidor de corrosão. Neste caso, a suspensão foi preparada com um teor de sólidos de 35 %vol, tendo sido adicionado o desfloculante PAA ao volume da água antes da adição do pó da mistura. A suspensão final obtida de 35 %vol foi vertida para um molde de gesso (esquema da Figura 26), após o que foi seca e sinterizada.

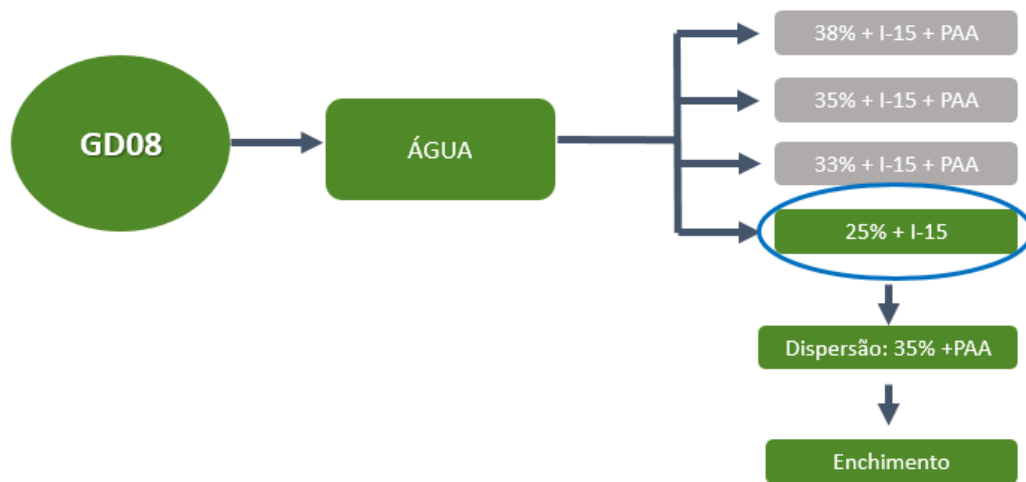


Figura 26 - Esquema do procedimento para enchimento em moldes de gesso

2.6 Caracterização das amostras de metal duro

O esquema da Figura 27 mostra as etapas da caracterização das amostras de metal duro após a sinterização.

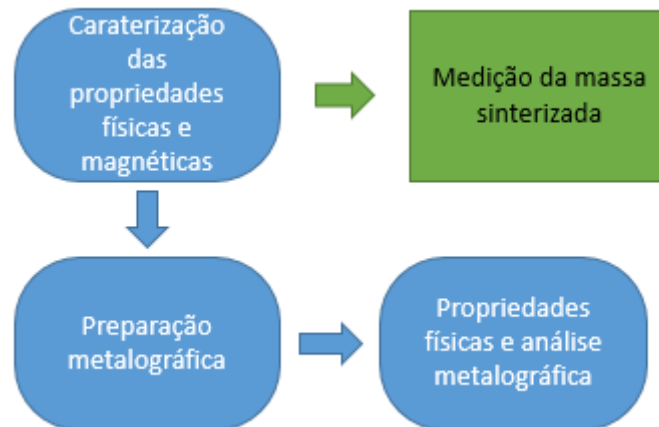


Figura 27 - Esquema de caracterização das amostras.

Após sinterização todas as amostras foram avaliadas quanto a perdas de massa e foram caracterizadas as propriedades magnéticas: força coerciva (HC), conteúdo de ferrite (FG) e saturação magnética. A força coerciva, HC, foi determinada com um coercímetro da Foerster modelo Koerzimat 1.0972. O teor equivalente de ferrite, FG, foi determinado com um *ferrometer*, MP30E-S da Fisher. Para a medição da saturação magnética, σ_m , foi utilizada uma balança Mettler Toledo com precisão $\pm 0,0001$ g para se medir a massa da amostra sinterizada, cujo valor multiplicado pelo teor de cobalto é introduzido no multímetro LDJ Model 702. A amostra é introduzida no porta-amostras e de seguida introduziu-se na cavidade do indutor magnético LDJ Model SM- 8100. Com a amostra dentro do indutor foi realizado RESET no multímetro magnético e a amostra foi retirada da cavidade do indutor. O valor obtido no mostrador digital do integrador corresponde ao valor da saturação magnética da amostra.

A nível de propriedades físicas foi determinada a densidade com recurso à balança Mettler Toledo através do método de Arquimedes. De seguida, foi realizada uma preparação metalográfica de modo a poder serem determinadas as restantes propriedades físicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura) e as características metalúrgicas (porosidade e microestrutura). Para isso retificou-se a superfície da amostra com mó diamantada e fez-se um polimento em pano com pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$.

A dureza Vickers e tenacidade à fratura foram avaliadas com auxílio de um durómetro Wolpert. As diagonais das impressões e as fissuras foram medidas com recurso a um

microscópio Leica DMLM equipado com o programa IM50 que calcula automaticamente o valor pretendido da dureza Vickers e também da tenacidade à fratura, de acordo com a norma ISO 28079:2009 [23].

A porosidade da amostra é avaliada com um microscópio ótico Leica DMLM com objetivas de 10x ou 20x de acordo com a norma ISO 4505 [24]. A microestrutura é revelada através de um ataque com reagente de Murakami e analisada com auxílio do mesmo microscópio com uma lente de óleo de 100x sobre a qual é aplicada um fator de 1,5x.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização de suspensões de metal duro

O potencial zeta de uma partícula corresponde à carga que esta adquire num meio líquido. O valor de potencial medido pode ser utilizado para prever a estabilidade a longo termo de uma suspensão. Se as partículas na suspensão tiverem valores de potencial zeta muito positivos ou muito negativos, então estas vão-se repelir evitando a formação de aglomerados. No entanto, se as partículas tiveram um valor de potencial zeta próximos a zero, não haverá um impedimento para que as partículas da suspensão se aglomerem. É importante referir que para uma suspensão ser considerada estável, o seu valor de potencial zeta tem de ser mais negativo que -30 mV ou ser superior a +30 mV [35-38].

De forma a avaliar o efeito das forças superficiais interpartículas numa suspensão de WC-Co, assim como entender o mecanismo de estabilização do inibidor de corrosão e do defloculante PAA, foram efetuadas medidas de potencial zeta. A Figura 28 mostra os valores de potencial zeta em função do pH da suspensão para os pós de WC na ausência e na presença de inibidor de corrosão, bem como para a mistura WC-Co na ausência e na presença de inibidor de corrosão. Não foi possível efetuar medidas para suspensões só de Cobalto uma vez que como se tratam de pós magnéticos, durante a agitação estas ficavam agarradas ao magneto, pelo que não foi possível obter uma suspensão aquosa homogénea durante o tempo necessário para a medição.

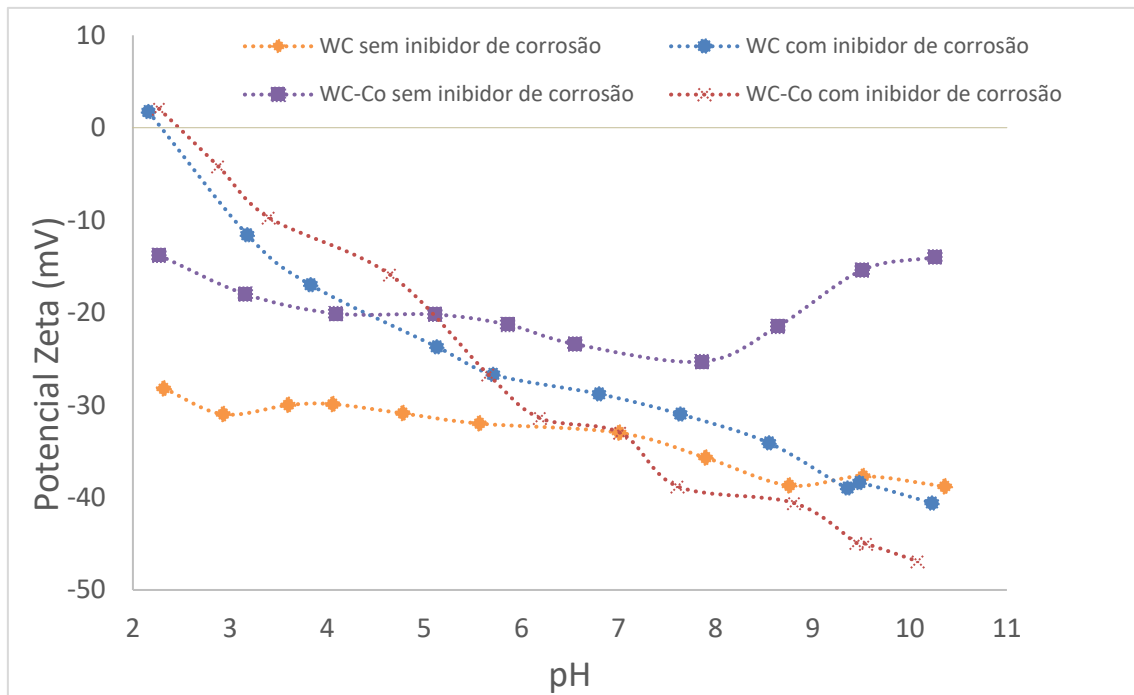
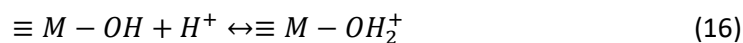
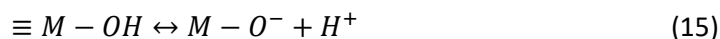


Figura 28 – Estudo da influência do inibidor de corrosão no WC e WC-Co.

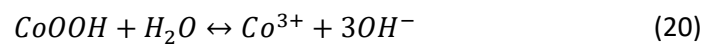
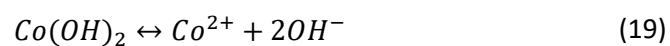
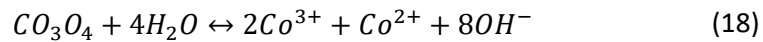
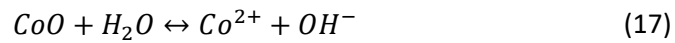
Pela análise do gráfico é possível verificar que o WC sem inibidor de corrosão apresenta valores de potencial zeta negativos na gama de valores de pH 2-10, com valores quase constantes em toda a gama de valores de pH analisados (valores de potencial zeta entre -30 e -40 mV) [41]. Este comportamento está de acordo com resultados apresentados por outros autores para o WC [41], sendo um comportamento típico para óxidos ácidos com pontos isoelétricos muito baixos (pH onde o potencial zeta é zero). A maioria dos óxidos têm superfícies hidratadas. Estes grupos de superfície são anfotéricos e podem resultar numa carga de superfície negativa ou positiva de acordo com as equações 15 e 16 [41].



Onde M corresponde ao metal do óxido. Estas reações de dissociação de superfície são dependentes do pH e da natureza do óxido (ácido ou básico) e podem estar relacionadas com as constantes de dissociação. Para um óxido ácido, os grupos hidroxilo dissociam a valores de pH baixos, resultando assim numa carga superficial negativa [41].

A adição de cobalto aos pós de WC (WC-Co sem inibidor de corrosão) resulta numa alteração dos valores de potencial zeta para valores menos negativos em toda a gama de valores de pH analisada, com maior ênfase para pH básicos. Sendo os iões Cobalto de carga positiva,

adsorvem à superfície negativa do WC tornando o potencial zeta menos negativo [42]. Como já referido anteriormente, o cobalto e o tungstênio em contacto com a água oxidam e formam óxidos. Assim, os óxidos de tungstênio são ácidos e os óxidos de cobalto são básicos e dissolvem com a formação de iões hidróxido por reações representadas nas equações 17-20.



Adicionando inibidor de corrosão ao WC (WC com inibidor de corrosão), este adsorve à superfície das partículas de WC, conferindo-lhes um ponto isoelétrico a aproximadamente pH 2,5 com valores de potencial zeta ligeiramente mais negativos para valores de pH mais básicos. Isto significa que para pH mais altos as partículas têm forças mais repulsivas, o que faz com que se mantenham mais afastadas umas das outras, tornando assim a suspensão mais estável. A mistura dos pós WC-Co na presença de inibidor de corrosão tem um comportamento muito semelhante ao pó de WC nas mesmas condições, mostrando que, a presença do Cobalto não afeta as forças inter-superficiais das partículas de WC, quando os pós estão protegidos com o inibidor de corrosão, ao contrário do que se verifica nos pós de WC-Co na ausência de inibidor, de acordo com resultados apresentados por outros autores [42]. Em resumo, a adsorção superficial do inibidor de corrosão impede as reações de oxidação das partículas de WC e Co em meio aquoso e atua como dispersante, uma vez que aumenta em valor absoluto o potencial zeta das partículas, correspondendo a uma repulsão eletrostática mais forte entre partículas, consequentemente uma melhor estabilização eletrostática das partículas em suspensão.

A Figura 29 apresenta influência da adição de dispersante nas curvas de potencial zeta em função do pH para os pós de WC-Co com inibidor de corrosão.

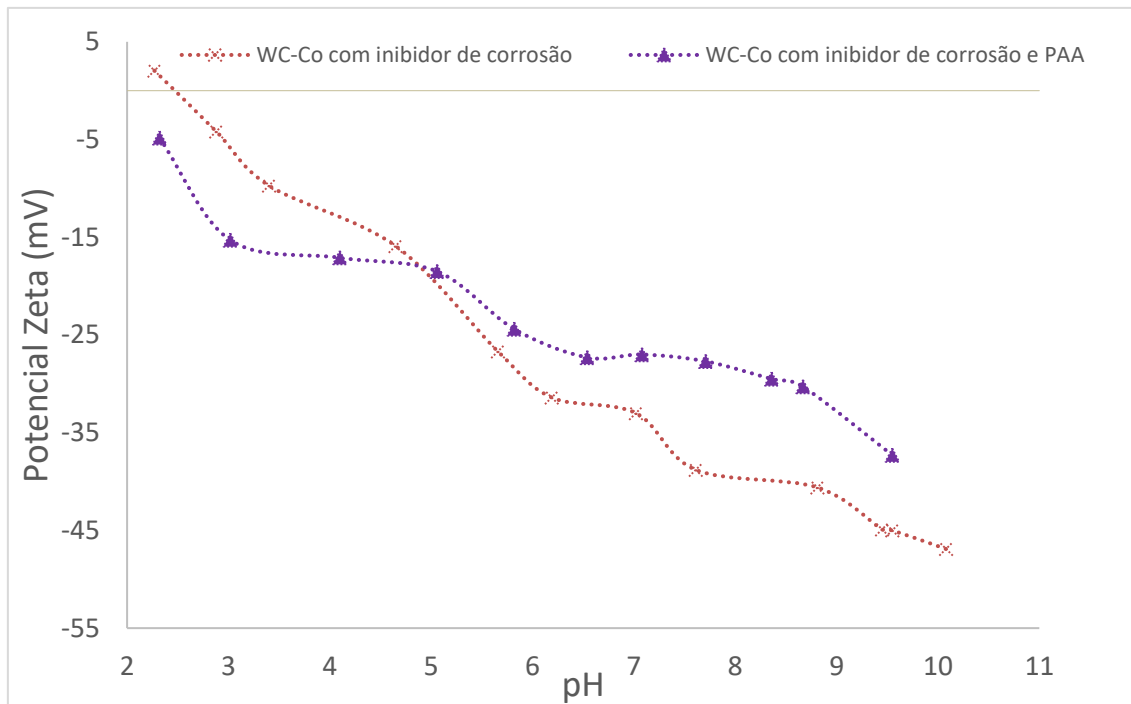


Figura 29 – Efeito do desfloculante PAA em suspensões de WC-Co.

Contrariamente ao esperado, os valores de potencial zeta para a suspensão onde foi adicionado o inibidor de corrosão e o desfloculante PAA foram ligeiramente menos negativos. Este resultado poderá ser indicativo que o PAA poderá contribuir com uma estabilização estérea nas partículas de WC-Co e não apenas eletrostática. Assim só é possível ver o efeito deste dispersante a nível reológico uma vez que o potencial zeta avalia apenas a componente electrostática e ignora o contributo dos dispersantes para a estabilização estérea.

3.2. Comportamento reológico das suspensões

Foram estudadas todas as suspensões preparadas sujeitando-as a medições de fluxo recorrendo ao viscosímetro mencionado anteriormente. Estes ensaios tiveram como objetivo estudar as propriedades reológicas das mesmas. Os estudos destas propriedades são fundamentais pois permitem uma compreensão do comportamento das suspensões quando são sujeitas a uma deformação. Estas propriedades de fluxo são muito importantes por exemplo para o processamento via coloidal, que será realizado no decorrer deste trabalho experimental.

A Figura 30 apresenta as curvas de fluxo para suspensões com 15 %vol, 25 %vol e 30 %vol de sólidos (mistura WC-Co), preparadas com pós moídos previamente em meio aquoso com inibidor de corrosão, na ausência do desfloculante. Para comparação são apresentados também os comportamentos reológicos para suspensões com as mesmas concentrações de sólidos dispersas em etanol. Fazendo uma análise aos gráficos é possível reparar que todas as suspensões apresentam um comportamento reológico semelhante, ou seja, a viscosidade diminui à medida que a velocidade de corte aumenta – comportamento reo-fluidificante, também denominado por pseudoplástico. Este comportamento é característico de sistemas bem desfloculados e estáveis e corresponde a uma ruptura gradual da rede de partículas formada em suspensões concentradas. Com o aumento da velocidade corte, algum do líquido aprisionado dentro da estrutura de rede é libertado, formando assim uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo, o que resulta num decréscimo da viscosidade, como é possível reparar nos gráficos apresentados [34].

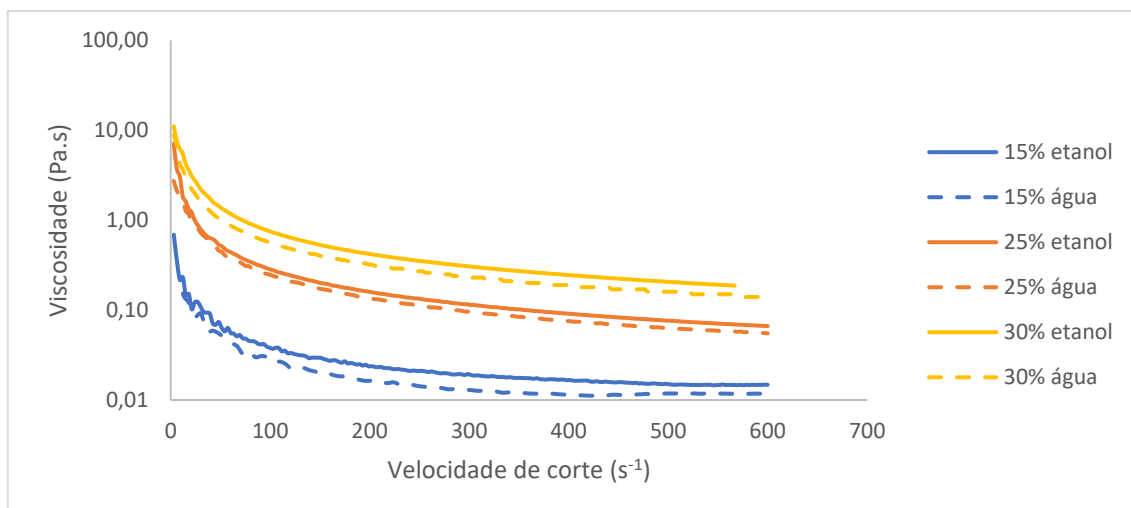


Figura 30 - Comparação da viscosidade em função da velocidade de corte sem desfloculante.

Comparando as curvas de fluxo para as suspensões aquosas com as preparadas em etanol, é possível concluir que apresentam viscosidades muito semelhantes para as mesmas concentrações de sólidos. As suspensões aquosas apresentam-se ligeiramente mais desfloculadas que as do etanol apesar desta diferença não ser muito significativa. Também é possível verificar, que tal como seria expectável, quanto maior é o teor de sólidos na suspensão, maior é a sua viscosidade, sendo a suspensão mais viscosa a de 30 vol.% e de teor máximo de sólidos que é possível obter na ausência de desfloculante e com a adição de inibidor de corrosão. Um aumento deste volume de sólidos na suspensão traduz-se numa suspensão floculada com um aspeto pouco fluido e bastante “pastoso”.

Partindo dos resultados obtidos a nível de comportamento reológico das suspensões de WC-Co em meio aquoso e em etanol na ausência de desfloculante, decidiu-se aumentar o teor de sólidos com recurso ao desfloculante PAA. A Figura 30 apresenta a viscosidade em função da velocidade de corte para suspensões de WC-Co em meio aquoso com 30 %vol, 35 %vol e 38 %vol na presença de PAA. A título de comparação é apresentada a curva de fluxo da suspensão com 30 %vol na ausência de PAA (Figura 31).

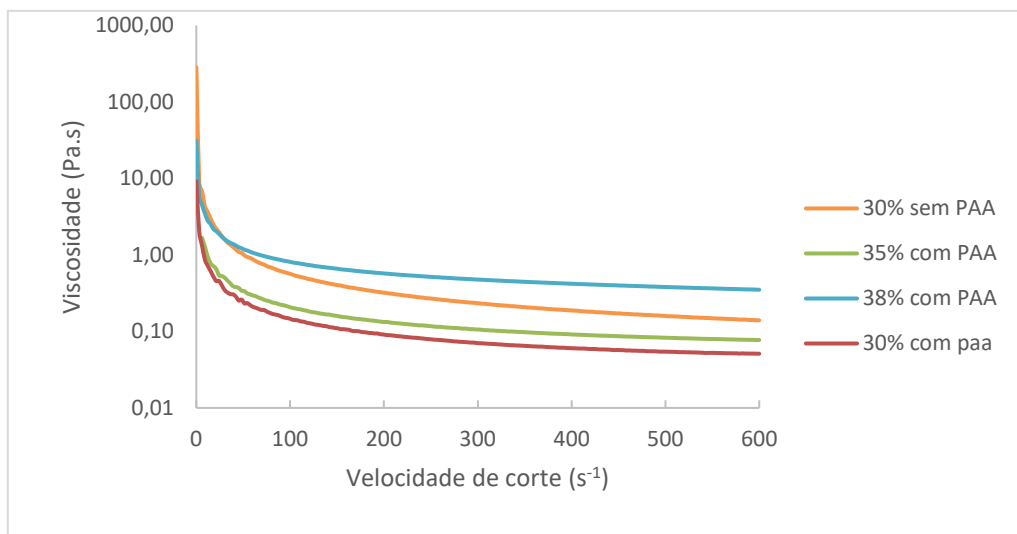


Figura 31 - Viscosidade em função da velocidade de corte para diferentes concentrações na presença de desfloculante.

Todas as suspensões analisadas exibem um comportamento reo-fluidificante. É também possível verificar mais uma vez, um aumento de viscosidade com o aumento do teor de sólidos. Neste ensaio, o teor máximo de sólidos obtido para uma suspensão aquosa utilizando o desfloculante PAA foi de 38 %vol. Um teor de sólidos superior traduz-se numa suspensão muito

floculada e com um aspeto de “pasta”. Uma solução seria de aumentar a quantidade de desfloculante, contudo utilizar uma quantidade superior a 1,5 %p de PAA pode ser excessivo. No processamento de metal duro, aplicar uma quantidade excessiva de aditivos, pode influenciar negativamente as propriedades finais do metal duro, uma vez que se tratam de orgânicos que deixam porosidade e que se queimam durante a etapa de sinterização.

Com a análise das propriedades reológicas e das curvas de fluxo, foi possível confirmar que de facto o PAA é um desfloculante indicado para suspensões aquosas de metal duro na medida em que interfere positivamente na viscosidade das suspensões uma vez que contribui para a melhoria da dispersão das partículas possivelmente por estabilização estérea, tornando a suspensão mais desfloculada e estável. Estas suspensões com este tipo de comportamento reológico são indicadas por exemplo para o processamento via coloidal como enchimentos em moldes de gesso.

3.3. Ensaio de moagem

O processo de moagem é umas das etapas críticas no processamento de metal duro. Como já referido, na Durit a moagem é realizada em meio líquido em moinhos rotativos (moinhos de bolas) e de atrito. O solvente orgânico usado é o etanol, adicionado juntamente com as matérias-primas. No caso do processamento aquoso, este solvente orgânico é substituído por água. No entanto devido ao problema da oxidação dos pós quando colocados em contacto com a água, deve ser adicionado um aditivo que atua como inibidor de corrosão. Com estas tarefas pretendeu-se avaliar o potencial desta alteração de tecnologia na produção da Durit, comparando os resultados com a prática industrial. Por outro lado, o aumento do teor de sólidos das suspensões é também fundamental para o processamento de metal duro utilizando técnicas de fabrico aditivo.

3.3.1. Efeito do inibidor de corrosão na moagem em etanol

A primeira fase do trabalho consistiu em reproduzir as condições de moagem utilizadas pela Durit na fase de aprovação de graus. Foram por isso realizados ensaios de moagem em etanol com 15 %vol e também com adição de 2,5 %p de inibidor de corrosão METAMAX I-15, para avaliar potenciais efeitos prejudiciais deste novo componente na microestrutura, microporosidade (ver subcapítulo 2.6) e propriedades finais das amostras de metal duro. A Tabela 8 mostra os ensaios realizados assim como o nome código das amostras provenientes dos mesmos, a partir das quais se pretendeu também determinar o tempo ideal de moagem. Para ambos os ensaios, foram retiradas amostras para tempos de moagem de 14, 24, 38 e 48 horas.

Tabela 8 - Ensaio de moagem realizados em etanol.

MEIO	ADITIVOS	TEMPO DE MOAGEM (h)	NOMENCLATURA
Etanol	Sem inibidor de corrosão	14	EC02V15-1
		24	EC02V15-2
		38	EC02V15-3
		48	EC02V15-4
	Com inibidor de corrosão	14	EC02I25V15-1
		24	EC02I25V15-2
		38	EC02I25V15-3
		48	EC02I25V15-4

A análise das amostras a diferentes tempos de moagem, teve como objetivo o estudo da evolução da microestrutura. Após a sinterização das mesmas, foram medidas as propriedades que se encontram presentes na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades das amostras obtidas nos ensaios de moagem em etanol com 15%vol de sólidos e comparação com os valores padrão.

Nome Amostra	t _{moagem} (h)	T _{sint} (°C)	Δm (%)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	-	-	14,65-14,85	220-300	5,50-7,50	130-150	-	1595-1655	9-11
EC02V15-1	14	1460	0,51	14,57	215,40	6,40	136	A00B00C00	1624±12	9,4±0,3
EC02I25V15-1			0,73	14,53	210,00	6,40	134	A00B00C08	1626±20	9,9±0,2
EC02V15-2	24		0,58	14,62	221,40	6,40	147	A00B00C00	1648±15	9,7±0,1
EC02I25V15-2			0,74	14,56	213,20	6,90	136	A00B00C08	1630±14	9,9±0,1
EC02V15-3	38		0,65	14,59	227,30	6,20	144	A00B00C00	1625±9	9,9±0,2
EC02I25V15-3			0,82	14,58	214,10	6,70	148	A00B00C00	1632±13	9,8±0,1
EC02V15-4	48		0,66	14,54	230,00	5,60	126	A00B00C00	1644±0,2	9,4±0,2
EC02I25V15-4			0,85	14,52	207,30	6,70	139	A00B00C00	1624±14	9,3±0,3

Foram analisadas as superfícies polidas de todas as amostras e comparadas com as provenientes da moagem em etanol com e sem inibidor de corrosão. É possível concluir que todas as amostras obtidas sem o inibidor apresentam uma superfície livre de porosidade para todos os tempos de moagem. O mesmo não acontece quando é introduzido o METAMAX I-15. Na análise das superfícies das amostras foram detetados precipitados de carbono livre nas amostras correspondentes aos tempos de moagem de 14 horas (Figura 32) e 24 horas. Tal como referido anteriormente, este fenómeno é explicado pelo teor de carbono em excesso presente na composição do metal duro. Este excesso pode estar relacionado com o facto de se ter adicionado o inibidor de corrosão METAMAX I-15, que corresponde a um aditivo polimérico, que ao ser adicionado aumenta ligeiramente o teor de carbono. Assim, o carbono proveniente do antioxidante juntamente com o carbono adicionado na carga de sólidos, torna-se excessivo, promovendo a precipitação do mesmo durante a sinterização. Nas amostras de 38 e 48 horas não foram encontrados indícios de microporosidade. Isto é explicado pelo facto de no processo de mistura e moagem, assim como na etapa de sinterização existir alguma perda de carbono.

Logo, um aumento no tempo de moagem faz com que os precipitados de carbono livre desapareçam, pois, o carbono deixa de se encontrar em excesso.

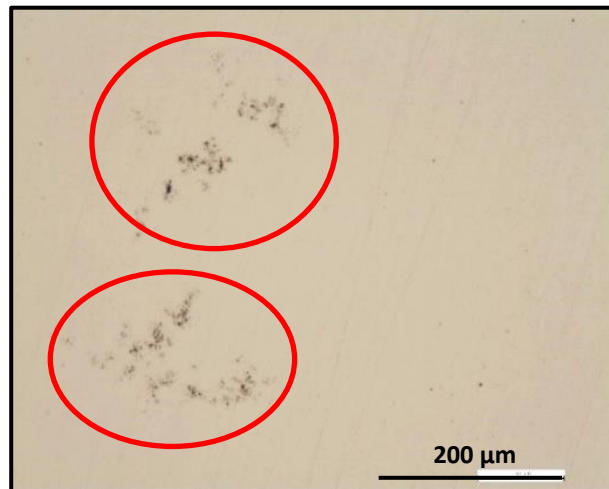


Figura 32- Superfície polida da amostra EC02I25V15-1 (14h).

As superfícies polidas das amostras foram contrastadas quimicamente com reagente de Murakami e as microestruturas das amostras foram observadas em microscopia ótica. Os tempos de moagem de 14 horas as para ambos os ensaios revelaram uma má distribuição de cobalto (Figura 33 a.). Ou seja, existem regiões onde o cobalto não está distribuído de forma uniforme, resultando numa zona concentrada de Co. Estas zonas são designadas por “lagos”. No caso da amostra com um tempo de moagem de 14 horas com inibidor, ainda se observam alguns precipitados de carbono livre na sua microestrutura, que com o aumento do tempo de moagem vão desaparecendo. As restantes microestruturas para tempos de moagem superiores para os ensaios com e sem inibidor de corrosão, apresentam-se uniformes onde ambas as fases se encontram bem distintas. Isto acontece devido ao facto de existir uma melhor dispersão do cobalto em torno dos grãos de WC, com o aumento do tempo de moagem e mistura, pelo que as amostras dos tempos de moagem mais longos e para ambos os casos, já apresentam a uniformidade expectável (Figura 33 d).

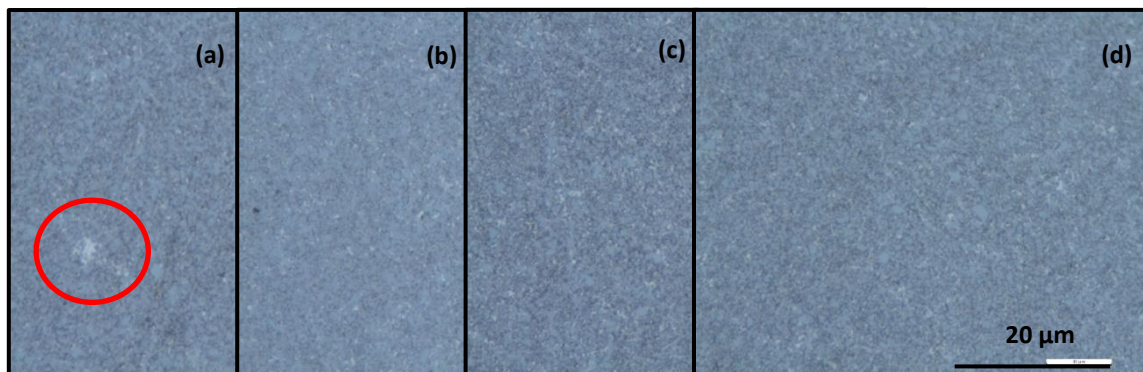


Figura 33 - Microestruturas das amostras em etanol com 15 %vol sem inibidor de corrosão e tempo de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h

As microestruturas referentes à moagem de etanol com inibidor encontram-se presentes na Figura 34. O comportamento da evolução da distribuição de cobalto na microestrutura é semelhante ao da moagem sem a adição do inibidor de corrosão à exceção da amostra de 14h que apresenta uma zona de carbono precipitado mostrando uma quantidade de C em excesso.



Figura 34- Microestruturas das amostras em etanol com 15 %vol com 2,5 %p de inibidor de corrosão e tempo de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h

3.3.2. Efeito do inibidor de corrosão METAMAX I-15 na moagem em meio aquoso

Tal como para os ensaios de moagem em etanol, de forma a estudar o efeito do inibidor de corrosão METAMAX I-15, foram realizados ensaios de moagem em meio aquoso com e sem inibidor de corrosão. Foram inicialmente realizados ensaios com 2,5 %p. e 5%p de inibidor de corrosão, que correspondem aos valores mínimo e máximo especificados na ficha técnica do

METAMAX I-15. Verificou-se que não haviam diferenças significativas nas propriedades finais das amostras de ambos os ensaios, pelo que se concluiu que a quantidade adicionada deste inibidor nestes limites não influencia as propriedades finais do metal duro. Assim apenas se apresentam os resultados para os ensaios realizados com 2,5 %p. de antioxidante. A Tabela 10 resume os ensaios de moagem realizados para o estudo do efeito do inibidor de corrosão. Nestes ensaios utilizou-se 15% de sólidos em suspensão, a mesma quantidade usada para os testes com etanol.

Tabela 10 – Amostras obtidas nos ensaios de moagem em água com e sem inibidor de corrosão em suspensões com 15%vol sólidos.

MEIO	ADITIVOS	TEMPO DE MOAGEM (h)	NOMENCLATURA
Água	Sem inibidor de corrosão	8	AC01V15-1
		16	AC01V15-2
		24	AC01V15-3
	Com inibidor de corrosão	14	AC02I25V15-1
		24	AC02I25V15-2
		38	AC02I25V15-3
		48	AC02I25V15-4

Foram então caracterizadas as amostras dos dois tipos de suspensão para diferentes tempos de moagem e as suas propriedades encontram-se apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Propriedades das amostras obtidas nos ensaios de estudo do efeito do inibidor de corrosão na moagem em água.

Nome Amostra	t _{moagem} (h)	T _{sint} (°C)	Δm (%)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	KIC (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	-	-	14,65-14,85	220-300	5,50-7,50	130-150	-	1595-1655	9-11
AC01V15-1	8	1460	0,81	14,55	271,20	4,80	115	A00B00C00	1667±11	8,8±0,2
AC01V15-2	16		2,87	14,76	270,70	4,80	59	A08B00C00	1699±10	6,6±0,3
AC01V15-3	24		5,25	14,21	197,70	4,70	12	A08B00C00	1209±51	6,3±0,3
AC02I25V15-1	14		0,59	14,36	215,00	6,20	129	A00B00C08	1602±6	10,5±0,4
AC02I25V15-2	24		1,07	14,55	233,80	6,10	140	A00B00C08	1643±19	10,2±0,5
AC02I25V15-3	38		0,91	14,58	214,10	6,70	140	A00B00C00	1672±16	9,8±0,3
AC02I25V15-4	48		1,70	14,52	207,30	6,70	147	A00B00C00	1642±9	9,7±0,2

No caso das amostras obtidas na moagem sem antioxidante, foi possível verificar que os valores obtidos para as diversas grandezas físicas se encontram fora da especificação da Durit para o grau GD08, sendo possível verificar uma diferença mais significativa na amostra de 24 horas, como se pode ver na Tabela 11. Estes resultados mostram que o metal duro oxida durante a moagem em água destilada e conseqüentemente afeta negativamente as propriedades finais do metal duro. A Figura 35 representa a superfície polida da amostra para um tempo de moagem de 24 horas. Como é possível verificar a amostra apresenta um elevado grau de porosidade (A08B00C00) caracterizada segundo a norma internacional ISO 4505 [24] utilizada pela Durit para a caracterização microestrutural, o que confirma o valor da densidade abaixo da especificação ($14,75 \pm 0,1$). Como é possível verificar ainda pela Tabela 11, a porosidade nas amostras aumenta com o aumento do tempo de moagem. Isto é também explicado pelo facto de a oxidação do metal duro nas amostras ser cada vez mais pronunciada, o que leva a uma forte deterioração dos valores das propriedades finais das amostras diminuïrem com o aumento do tempo de moagem.

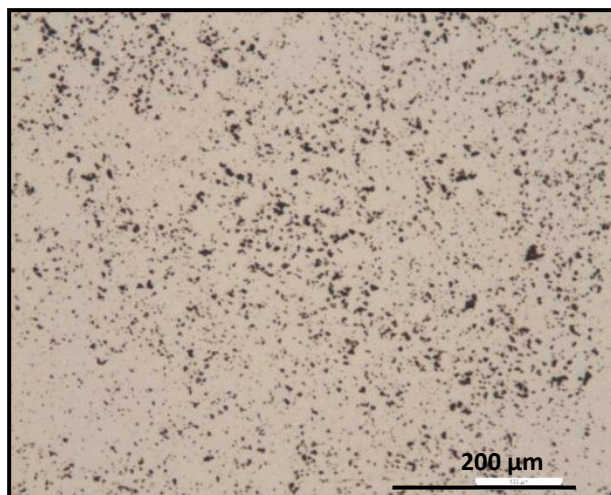


Figura 35- Superfície polida da amostra AC01V15-3 (24h)

Relativamente à microestrutura, para tempos curtos - Figura 36 (a) – a microestrutura não é homogénea, na medida em que apresenta “lagos” de cobalto justificados por uma má distribuição de Co devido a tempo de moagem insuficiente. Nas amostras de 16 e 24 horas - Figura 36 (b) e (c) - de moagem é evidente a presença de fase eta (zonas escuras) nas suas microestruturas.

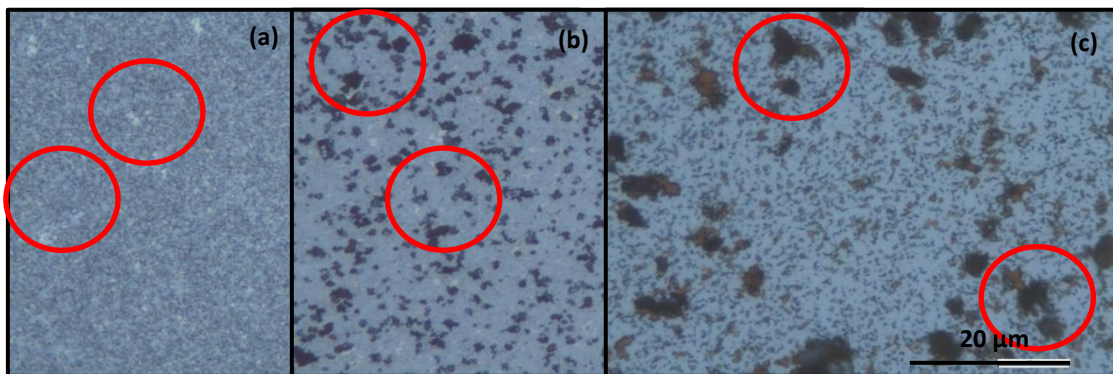


Figura 36 - Microestruturas das amostras obtidas por moagem em água sem inibidor de corrosão com tempos de moagem de: (a) 8h; (b) 16h; (c) 24h.

Esta fase justifica o facto de se terem obtido valores referentes às propriedades magnéticas e físicas fora de especificação, nomeadamente a saturação magnética, conteúdo de ferrite (FG) e densidade. Esta fase corresponde à oxidação que ocorre nos pós do metal duro quando se encontra em contacto com água, deslocando a composição do metal duro no diagrama WC-Co para zonas menos ricas em carbono.

A Figura 37 mostra a evolução da microestrutura das obtidas a partir da moagem em água com a adição do inibidor de corrosão.

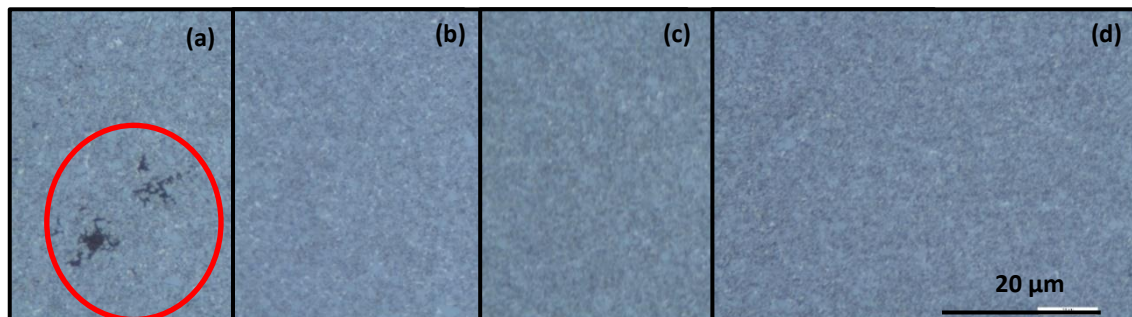


Figura 37 - Microestruturas das amostras obtidas por moagem em água com 2,5 %p de inibidor de corrosão com tempos de moagem de: (a) 14h; (b) 24h; (c) 38h; (d) 48h

No que se refere ao efeito do inibidor de corrosão, através da análise das superfícies polidas das amostras AC02I25V15, à semelhança dos ensaios de moagem em etanol com a adição da mesma quantidade de METAMAX I-15, verificou-se que nas amostras com tempos de moagem mais curtos (14 e 24 horas) é detetado algum carbono livre. No entanto, as amostras de tempos de moagem mais longos (38 e 48 horas) apresentam já uma superfície isenta de qualquer tipo de porosidade e de carbono livre. Foi ainda possível verificar que a partir de 24 horas de moagem são obtidas microestruturas homogêneas e apenas com as duas fases expectáveis, WC e Co, presentes. No entanto é de salientar que a amostra com o menor tempo de moagem (14 h) apresenta ainda alguns precipitados de carbono livre e “lagos” (Figura 37 (a) – zona assinalada) de cobalto dispersos pela sua microestrutura. Assim, estabeleceu-se que, para se obter amostras com características finais adequadas, o tempo de moagem poderia ser ajustado entre 24 e 32 horas. A Figura 38 mostra a diferença entre as amostras processadas sem e com inibidor de corrosão, respetivamente, para um tempo de moagem de 24 horas.

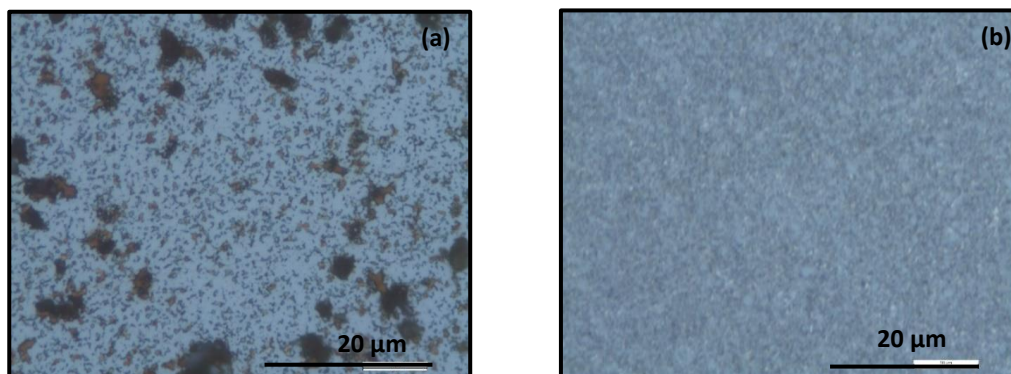
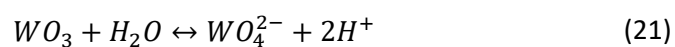
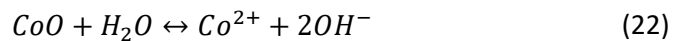


Figura 38 – Microestruturas da amostras (a) AC01V15-3 (24h) – sem inibidor de corrosão; (b) AC02I25V15-2 (24h)- com 2,5 %p de inibidor de corrosão

É evidente o efeito da oxidação do WC-Co assim como o efeito do inibidor que permite a obtenção de microestruturas e propriedades finais iguais às do processamento em etanol.

Como já referido anteriormente, a oxidação do metal duro é o maior problema no que diz respeito ao processamento de metal duro em meio aquoso. O processo inicia-se com um aumento considerável do grau de oxidação da superfície do WC e do Co dando origem aos óxidos WO_3 e CoO . Estes óxidos são dissolvidos a uma velocidade moderada quando em exposição a um meio aquoso. Este fenómeno está descrito nas equações de reação 19 e 20 [12].





Este mecanismo de dissolução é reforçado pela oxidação que ocorre de forma contínua do carboneto de tungstênio e do cobalto, assim como pela sua perda de carbono. O fenômeno de oxidação do metal duro é algo a evitar uma vez que afeta as propriedades finais das amostras, comprometendo a qualidade do produto final. Assim sendo, no âmbito deste trabalho, para os ensaios de moagem em meio aquoso de WC-Co, além do ajuste do teor de carbono na composição dos sólidos, é necessária a adição do inibidor de corrosão de forma a evitar que os pós metálicos oxidem, permitindo então a obtenção de amostras com boas características.

3.3.3. Efeito do teor de carbono na moagem em meio aquoso

Um parâmetro fundamental no processamento do metal duro é o controle do teor de carbono na composição. Se a quantidade de carbono não for a correta, ocorre a formação de fases indesejadas. No caso de haver deficiência de carbono ocorre a precipitação de fase eta e quando em excesso, a precipitação de carbono livre.

Foram realizados três ensaios de forma a estudar o efeito do teor de carbono no metal duro durante a moagem em meio aquoso, na presença de 2,5 %p de inibidor de corrosão. Além do teor de carbono de 0,2 %p usualmente adicionado para compensar as perdas de carbono durante as etapas de moagem e sinterização no ciclo produtivo, testou-se ainda 0,1%p de carbono e compararam-se estes valores com os resultados obtidos sem adição de carbono. Na Tabela 12 apresentam-se resumidamente as amostras obtidas para cada uma destas composições.

Tabela 12 - Suspensões para estudo do efeito do teor de carbono.

MEIO	TEOR DE CARBONO (%p)	TEMPO DE MOAGEM (h)	NOMENCLATURA
Água	0	8	AI25V15-1
		16	AI25V15-2
		24	AI25V15-3
	0,1	8	AC01I25V15-1
		16	AC01I25V15-2
		24	AC01I25V15-3
		32	AC01I25V15-4
	0,2	14	AC02I25V15-1
		24	AC02I25V15-2
		38	AC02I25V15-3
		48	AC02I25V15-4

Foram caracterizadas as amostras obtidas para os vários tempos de moagem e os valores obtidos apresentam-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades das amostras obtidas a partir do estudo do efeito do teor de carbono na moagem em água com 2,5%p. de inibidor de corrosão.

Nome Amostra	t _{moagem} (h)	T _{sint} (°C)	Δm (%)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	KIC (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	-	-	14,65-14,85	220-300	5,50-7,50	130-150	-	1595-1655	9-11
AI25V15-1	8	1460	2,81	14,68	290,6	4,8	107	A00B00C00	1753±15	9,1±0,1
AI25V15-2	16		2,16	14,67	293,2	4,8	104	A00B00C00	1744±19	9,1±0,1
AI25V15-3	24		4,39	14,68	296,9	4,7	103	A00B00C00	1736±14	8,9±0,1
AC01I25V15-1	8		0,69	14,40	196,0	8,3	146	A04B00C00	1533±9	10,0±0,2
AC01I25V15-2	16		1,05	14,34	207,8	7,9	145	A02B00C00	1547±14	10,1±0,4
AC01I25V15-3	24		2,04	14,49	227,8	7,9	153	A00B00C00	1609±18	10,1±0,3
AC01I25V15-4	32		1,79	14,48	226,1	8,1	143	A00B00C00	1611±25	9,5±0,2
AC02I25V15-1	14		0,59	14,36	215,0	6,2	129	A00B00C08	1602±6	10,5±0,4
AC02I25V15-2	24		1,07	14,55	233,8	6,1	140	A00B00C08	1643±19	10,2±0,5
AC02I25V15-3	38		0,91	14,58	214,1	6,7	140	A00B00C00	1672±16	9,8±0,3
AC02I25V15-4	48		1,70	14,52	207,3	6,7	147	A00B00C00	1642±9	9,7±0,2

Após a caracterização das amostras em que não foi adicionado carbono Al25V15, verificou-se que as superfícies estavam livres de porosidade, no entanto formou-se fase eta em todas elas. Esta microestrutura é responsável pelos valores obtidos para o conteúdo em ferrite (FG) e de saturação magnética, que se encontram abaixo do valor esperado, como se pode verificar na Tabela 13. Tal como referido anteriormente, a fase eta é extremamente dura e frágil e é constituída por carbonetos mistos de tungsténio e cobalto que se formam quando há défice de carbono no metal duro. A observação da superfície polida das amostras com foi adição de 0,1 %p de carbono na carga de sólidos, mostra que as primeiras duas amostras com tempos de moagem de 8 e 16 horas apresentavam ainda alguma porosidade que desapareceu totalmente para as amostras referentes às 24 e 32 horas de moagem que se encontram isentas de porosidade (A00B00C00). Como visto acima, nas amostras AC02I25V15, que correspondem às quais foi introduzido 0,2 %p de carbono, para tempos de moagem até 24 horas foi detetado carbono livre enquanto que para tempos superiores as superfícies se apresentam isentas de porosidade. Na Figura 39 apresentam-se fotografias das superfícies polidas das amostras com 24 horas de moagem, sem a adição de carbono e com a adição de 0,1 %p e 0,2 %p de carbono.

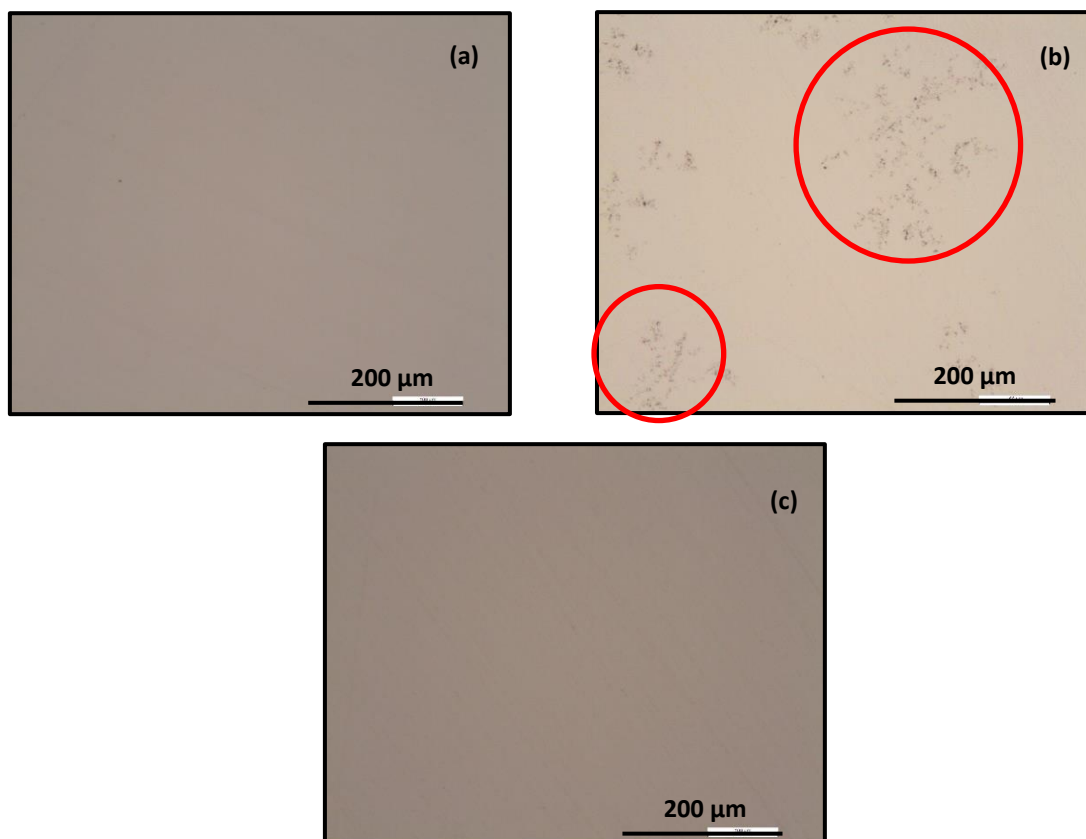


Figura 39 – Superfície polida das amostras com tempo de moagem de 24h com (a) 0 %p de carbono ; (b) 0,2 p% de carbono; (c) 0,1 p% de carbono

Após o ataque das superfícies polidas com reagente de Murakami foi possível verificar que as amostras sem adição de carbono apresentam zonas evidentes onde existe uma má distribuição do cobalto (“lagos” de cobalto), bem como a formação de fase eta, como se pode ver na Figura 40 (a). Relativamente às amostras com 0,1 %p de carbono adicional, para tempos curtos de moagem (inferiores a 24h) existem “lagos”. A amostra de 24 horas apresenta já boas características finais assim como uma boa superfície livre de porosidade. No entanto como na sua microestrutura ainda existem “lagos” – Figura 40 (c). Como já visto atrás, as microestruturas das amostras provenientes da moagem com adição de 0,2 %p de carbono, apresentam-se homogêneas (Figura 40 (b)), à exceção da amostra com tempo de moagem inferior (14 horas) que apresenta carbono livre e “lagos” de cobalto dispersos na sua microestrutura.

Na Figura 40 apresentam-se as microestruturas para os diferentes teores de carbono para um tempo de moagem de 24 horas.

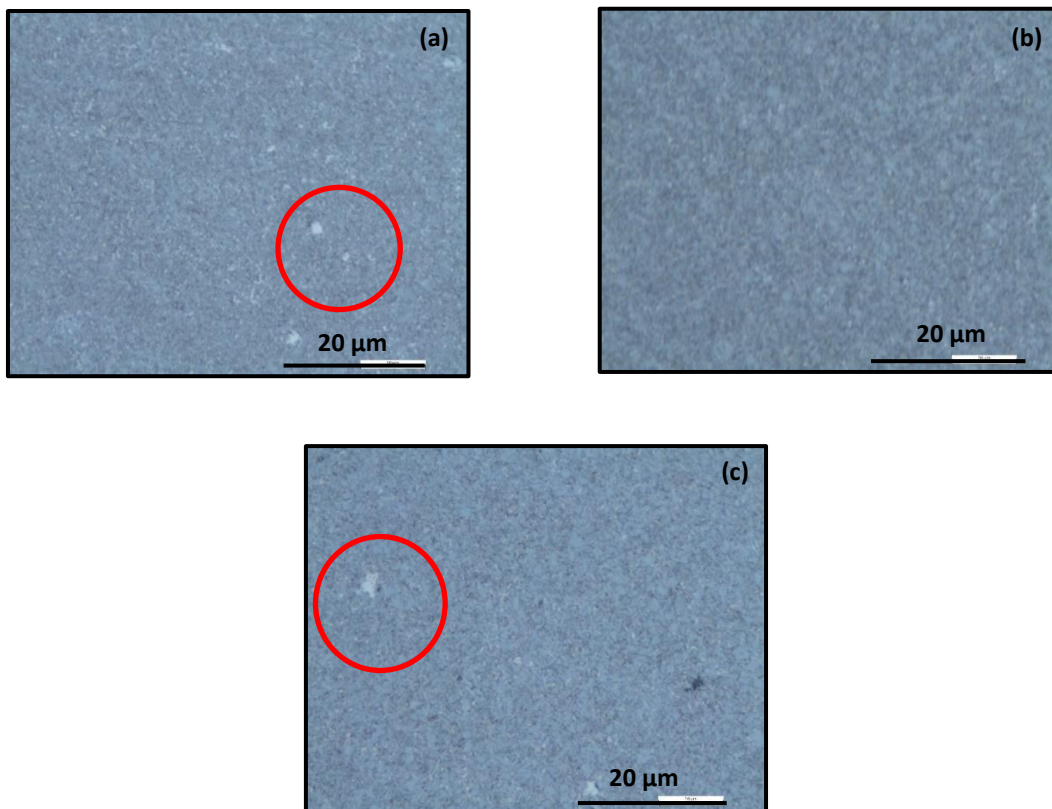


Figura 40 - Microestrutura das amostras com tempo de moagem de 24h com (a) 0 %p de carbono ; (b) 0,2 p% de carbono; (c) 0,1 p% de carbono

De modo a eliminar os lagos presentes na microestrutura referente à moagem AC01I25V15, foi aumentado o tempo para mais 8 horas, para um total de 32 horas de moagem. Como previsto, como é possível verificar na Tabela 13, a amostra com 0,1% de carbono e com um tempo de moagem de 32 horas tem características finais dentro da norma para o grau GD08. Esta apresenta também uma superfície isenta de porosidade assim como uma microestrutura bastante homogênea (Figura 41).

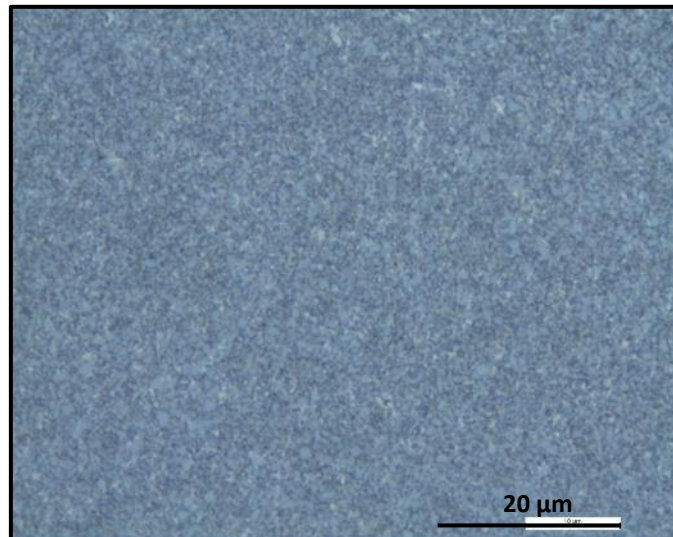


Figura 41 - Microestrutura AC01I25V15 - 4 para 32 horas de moagem.

Após a análise destes resultados, é possível afirmar que são obtidas amostras com boas propriedades físicas e metalúrgicas quando a moagem decorre durante 32 horas e é adicionado 0,1 %p de carbono e 2,5 %p de inibidor de corrosão, sendo estas as condições ideais de moagem.

3.3.4. Ensaios de moagem com elevada concentração de sólidos

Com base nos ensaios de reologia, testou-se inicialmente a moagem em água com 38%vol. de sólidos, com adição simultânea do inibidor de corrosão e do desfloculante. Nesta situação foram utilizadas as condições ideais de moagem obtidas nos ensaios de moagem anteriores sendo um teor de carbono de 0,1 %p, 2,5 %p de inibidor de corrosão e foi adicionado 1,5 %p de desfloculante PAA. No entanto, do ponto de vista prático e industrial não foi exequível a realização com 38 %vol, uma vez que nas condições de moagem indicadas obteve-se uma suspensão com viscosidade demasiado elevada para se conseguir uma moagem eficiente. Na prática obteve-se não uma suspensão, mas sim uma “pasta” colada às paredes da jarra do moinho. Numa primeira iteração baixou-se o volume de sólidos para 35 %vol que permitiu uma

moagem eficaz, mas com a suspensão a apresentar ainda elevada viscosidade. Finalmente fez-se uma diluição adicional para se obter 33 %vol de sólidos. O tempo de moagem selecionado foi o de 32 horas, que como verificado nos ensaios anteriores, é o tempo ideal para serem obtidas amostras com boas características.

Tal como nos primeiros ensaios de moagem, foram retiradas as amostras de suspensão após 32 horas de moagem, que foram secas, prensadas e sinterizadas. Ambas as amostras foram caracterizadas e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 14:

Tabela 14 - Propriedades das amostras obtidas com teores de sólidos elevados.

Nome Amostra	T _{sint} (°C)	Δm (%)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	-	14,75±0,1	260,0±40	6,5±1,0	130-150	-	1625±30	10,0±1,0
AC01I25D15V35	1460	2,06	14,47±0,1	222,0±40	6,3±1,0	139	A00B00C00	1582±8	9,1±0,1
AC01I25D15V33		2,69	14,47±0,1	247,3±40	6,3±1,0	139	A00B00C00	1644±25	9,2±0,2

Comparando os resultados obtidos para ambas as amostras é possível verificar que não há diferenças significativas a nível de propriedades finais e que se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pela Durit, à exceção do valor da densidade. Na Figura 42 mostra-se uma micrografia da superfície das amostras obtidas das suspensões de 35 %vol e 33 %vol de sólidos, após polimento. Ambas as amostras não apresentam precipitados de carbono livre, no entanto é possível observar macroporosidade nas superfícies polidas (defeitos) que justificam a menor densidade destas amostras relativamente ao valor do padrão (Figura 42).

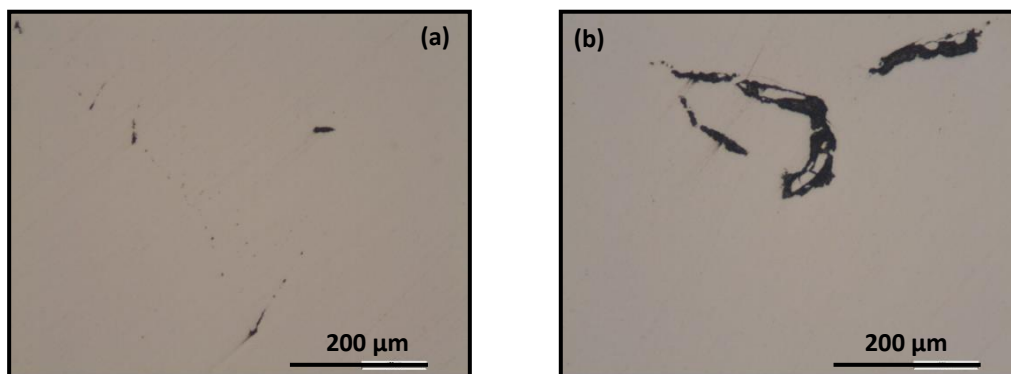


Figura 42- Superfície polida das amostras com tempo de moagem de 32h com uma concentração de sólidos de: (a)35 %vol; (b) 33 %vol

Comprovou-se ainda que estes defeitos não eram superficiais, uma vez que foram observados novos defeitos após nova retificação e polimento da superfície. Estes defeitos

podem ser consequência do facto de o pó obtido após a secagem da suspensão apresentar alguns aglomerados muito “duros”. Devido a este facto, a prensagem pode ter sido ineficaz, originando zonas de menor densidade que resultaram em macroporosidade.

Apesar destes defeitos, as microestruturas de ambas as amostras são homogéneas ao fim de um tempo de moagem de 32 horas e em que as duas fases (WC e Co) se encontram bem distintas. Também é de notar que não se encontram “lagos” de cobalto na microestrutura como se mostra na Figura 43 o que comprova que a moagem foi eficiente nestas condições de teste.

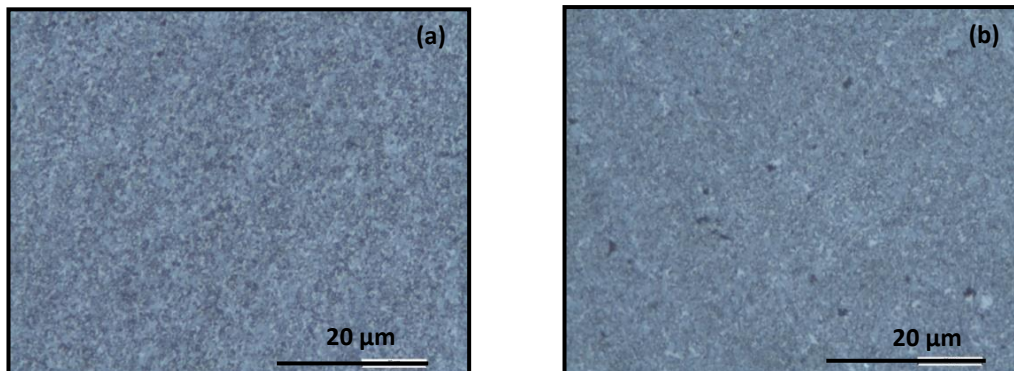


Figura 43- Microestrutura das amostras com 32h de moagem e concentração de sólidos de: (a) 35 %vol; (b) 33 %vol.

O motivo para uma maior dureza do pó relativamente às amostras anteriores poderá ser o facto de se ter adicionado o desfloculante PAA e o inibidor de corrosão simultaneamente. No caso da preparação das suspensões por dispersão para os ensaios de reologia, o antioxidante já se encontrava adsorvido nas partículas do pó utilizado. Só numa situação posterior é que foi adicionado o desfloculante. Isto permitiu obter suspensões com cerca de 38% em volume de sólidos, o que não se conseguiu na moagem direta com adição simultânea do inibidor e do desfloculante. O processo de moagem leva a um aumento da área superficial dos grãos, aumentando assim a sua reatividade. Isto faz com que haja uma maior exposição de partículas onde serão adsorvidos os dois componentes ao mesmo tempo e a proteção de hidrólise pode não ser tão eficiente. Assim sendo, tanto o inibidor de corrosão como o desfloculante, competem pela superfície da mesma partícula, o que limita a efetividade de cada um. Isto faz com que a suspensão flocule e conseqüentemente o pó fique aglomerado e mais duro.

Uma maneira de contornar este problema é o de adicionar o inibidor de corrosão e o desfloculante em separado, preparando uma suspensão por moagem com a adição do antioxidante apenas, secar a suspensão e fazer uma re-dispersão para uma suspensão de teor de sólidos mais elevado, e só então adicionando o desfloculante.

Na etapa seguinte do trabalho experimental, foram então preparadas suspensões em meio aquoso e etanol, mas com um teor de sólidos mais baixo, neste caso 25 %vol, adicionando apenas o inibidor de corrosão. Como visto anteriormente através dos gráficos de viscosidade, suspensões de etanol e de água com o mesmo teor em volume de sólidos, apresentam viscosidade muito semelhantes (Figura 30). Como tal, foi então realizado um ensaio de moagem em etanol com 25 %vol de sólidos para comparar com os resultados do ensaio realizado em água com o mesmo teor de sólidos. Após as 32 horas de moagem as amostras provenientes de ambas as suspensões, foram secas e o pó obtido foi prensado. As amostras obtidas foram sinterizadas e caracterizadas. Os resultados obtidos das propriedades finais dos dois ensaios com 25 %vol e 2,5 %p de inibidor de corrosão, apresentam-se na Tabela 15. É importante salientar que nestes ensaios, o pó obtido após a secagem da suspensão sem a adição do desfloculante, já se apresentava bastante desaglomerado.

Tabela 15 - Propriedades das amostras obtidas a partir do ensaio de 25% de fração de sólidos.

Nome Amostra	T _{sint} (°C)	Δm (%)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	-	14,75±0,1	260,0±40	6,5±1,0	130-150	-	1625±30	10,0±1,0
AC01I25V25	1460	1,77	14,56±0,1	217,9±40	4,5±1,0	142	A00B00C00	1608±23	9,4±0,1
EC01I25V25		0,65	14,50±0,1	208,0±40	6,1±1,0	133	A00B00C02	1584±17	8,9±0,1

Pela análise da Tabela 15 é possível concluir que os valores das propriedades das amostras provenientes em suspensões em meio aquoso e em etanol são muito semelhantes. Fazendo uma análise às superfícies polidas de ambas as amostras verifica-se que a superfície da amostra obtida em meio aquoso se encontra livre de qualquer tipo de porosidade e de precipitados de carbono livre - Figura 44 (a). A superfície polida da amostra obtida em meio de etanol apresenta regiões com algum carbono livre precipitado. Contudo, o valor de saturação magnética da amostra não é coerente com a presença de carbono livre - Figura 44 (b).

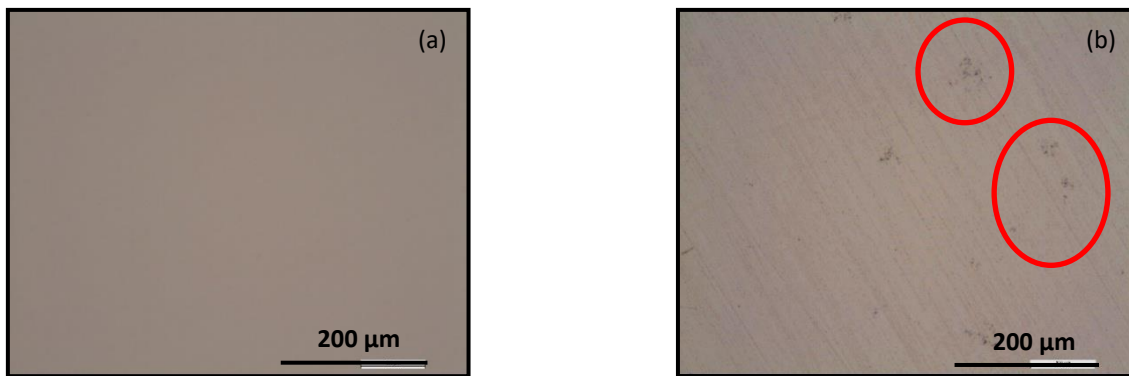


Figura 44- Superfície polida da amostra com 32 horas de moagem e concentração de sólidos de 25 % vol em: (a) água; (b) etanol.

Analisando as microestruturas das duas amostras com um tempo de moagem de 32 horas, é possível verificar que ambas se apresentam homogêneas e apenas são identificadas as duas fases expectáveis (WC e Co). Posto isto, pode concluir-se que também é possível obter amostras com as características adequadas não só com um teor de sólidos de 15%, mas também com um teor mais elevado, neste caso 25 %vol tanto em meio aquoso como em etanol.

3.3.5. Ensaio de enchimento

No processamento via coloidal é fundamental que as suspensões tenham uma grande concentração de sólidos, no entanto, é necessário que sejam suficientemente fluídas para que o seu vazamento para o molde seja exequível. Como comprovado nos ensaios de fluxo, estas suspensões apresentando um comportamento reo-fluidificante, são ideais para este tipo de processamento. Para este efeito utilizou-se o pó resultante da moagem em meio aquoso da suspensão com 25%vol de sólidos e com 2,5%p METAMAX I-15. Este pó foi disperso em água contendo já 1,5 %p de desfloculante PAA, seguindo o procedimento anteriormente descrito para os ensaios de viscosidade. Esta corresponde à quantidade ideal de desfloculante a aplicar uma vez que é a quantidade mínima e suficiente para tornar a suspensão fluida.

A suspensão é vertida para um molde de plástico, colocado sobre um molde de gesso que absorve a água presente na suspensão por capilaridade, tornando-a numa pasta que depois é colocada numa estufa a secar. A amostra em verde apresenta o aspeto da Figura 45, fotografias da amostra após fratura para inspeção do seu interior.

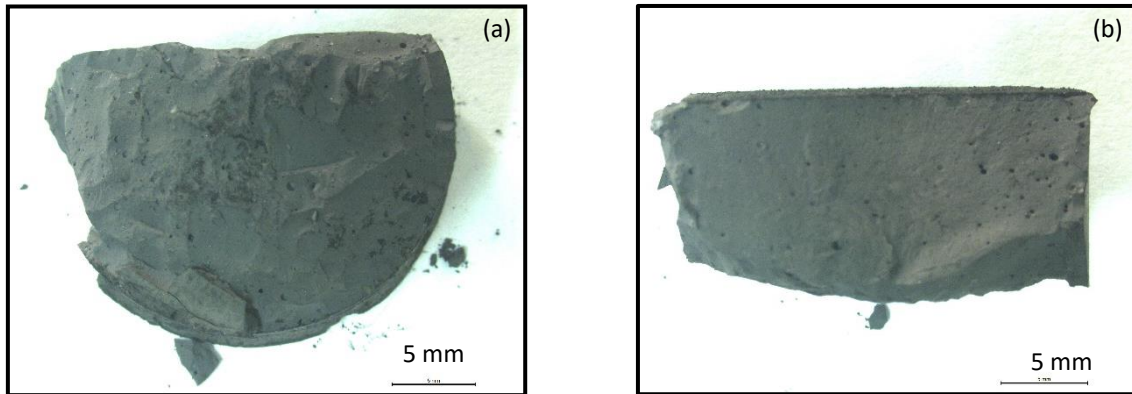


Figura 45- Fotografia da amostra em verde obtida por enchimento: (a) vista de cima; (b) vista lateral.

Esta amostra apresenta porosidade tanto à superfície como em profundidade. Isto é devido ao facto de a suspensão ter bolhas de ar que ficaram aprisionadas dando origem então à porosidade observada. Após sinterização, e tal como em todas as amostras obtidas dos ensaios de moagem anteriores, esta foi caracterizada e a sua superfície polida e microestrutura foram analisadas. As suas propriedades finais apresentam-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Propriedades da amostra obtida por enchimento.

Nome Amostra	T _{sint} (°C)	ρ (g/cm ³)	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Microp.	HV30 (kgf/mm ²)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
GD08	-	14,75±0,1	260,0±40	6,5±1,0	130-150	-	1625±30	10,0±1,0
Enchimento	1460	14,02	178,8	4,9	96,7	Macroporosidade	1630,2	8,3

Analisando a tabela das propriedades finais medidas para a amostra obtida por enchimento (Tabela 16) e comparando com os valores para o grau GD08, é possível concluir que os valores se apresentam no geral mais baixos que o ideal, principalmente a densidade, devido ao grau elevado de porosidade que a amostra apresenta. Após a análise da superfície polida da amostra, como demonstrado na Figura 46, a amostra apresenta macroporos de diferentes tamanhos.

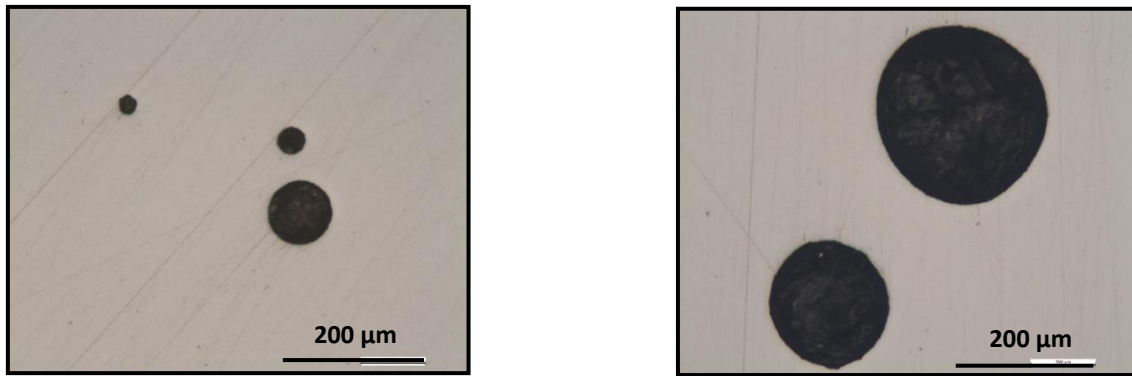


Figura 46- Diferentes regiões da superfície polida da amostra obtida por enchimento.

Além da superfície da amostra, também foi analisada a microestrutura. Apesar da sua macroporosidade, a microestrutura desta amostra apresenta uma distribuição homogênea onde ambas as fases se encontram bem distintas como se verifica na Figura 47.

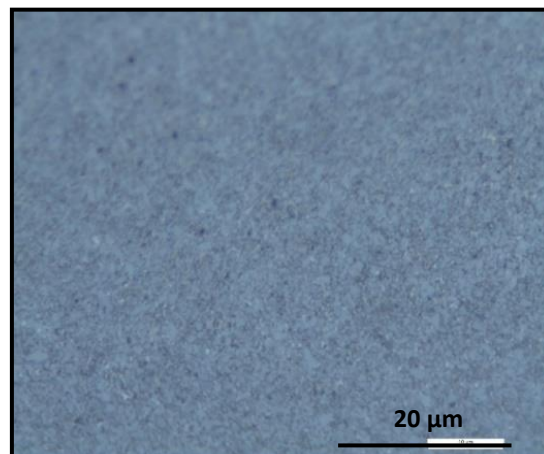


Figura 47- Microestrutura da amostra obtida por enchimento

Face aos resultados obtidos é possível concluir que o problema associado ao ensaio do enchimento por moldes de gesso foi o da formação indesejada de bolhas durante a etapa da dispersão, que se traduziu em macroporosidade na amostra final. Uma solução para este problema poderá passar pela utilização de um antiespumante que evite a formação destas bolhas e desta forma obter uma amostra em isenta de porosidade. Contudo, a utilização deste antiespumante pode entrar em conflito com os restantes aditivos (inibidor de corrosão e desfloculante), alterando as fases finais ou a qualidade final do metal duro após a etapa de sinterização. Uma outra solução para resolver o problema da formação indesejada de bolhas na suspensão, seria o de realizar o enchimento em vácuo.

4. Conclusões e trabalho futuro

O trabalho realizado ao longo desta dissertação incidiu sobre 3 fases distintas. A primeira fase teve como principal objetivo perceber o comportamento reológico destas suspensões e estabelecer as condições ideais de moagem.

Os ensaios de eletroforese comprovaram a influência positiva que o inibidor de corrosão provoca na estabilidade das suspensões aquosas de metal duro.

O desfloculante PAA não teve influência significativa nos valores de potencial zeta. Este resultado é confirmado com a análise dos resultados obtidos em suspensões com e sem a presença de PAA. Estes resultados podem sugerir uma estabilização estérea, pelo que o efeito do desfloculante apenas pode ser observado na reologia.

Nos ensaios de fluxo é possível concluir que todas as suspensões realizadas (tanto na presença como na ausência de desfloculante), apresentam um comportamento reo-fluidificante no qual a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte. Concluiu-se também que o máximo de teor de sólidos que é possível obter-se sem a adição de desfloculante foi de 30 %vol. Este resultado verificou-se tanto para meio aquoso como para etanol. Quer para etanol, quer para a água, para as mesmas concentrações de sólidos foram obtidos valores de viscosidade semelhantes. Com a adição do desfloculante foi obtido um teor de sólidos máximo de 38 %vol. Para valores superiores, a suspensão não apresenta fluidez mensurável (“pastosa”).

Os ensaios de moagem realizados permitiram testar diversas variáveis do processo, como tempo de moagem, adição de carbono, influência do inibidor de corrosão e meio usado nas propriedades do metal duro obtido.

O ensaio de moagem realizado em meio aquoso sem a adição de METAMAX I-15, originou amostras oxidadas. Estas amostras apresentam uma elevada quantidade de fase eta. A ficha técnica do inibidor de corrosão METAMAX I-15 refere que este deve ser utilizado entre os 2,5 e os 5 %p. Comparando os resultados obtidos nos ensaios realizados com ambas as percentagens, é possível chegar à conclusão que não se verificam diferenças significativas nas amostras obtidas.

Ficou ainda estabelecido que para a obtenção de amostras com propriedades físicas e metalúrgicas dentro da especificação da Durit para o grau GD08 era necessária a adição de 0,1 %p de carbono. Esta percentagem de carbono revelou-se suficiente para compensar as perdas que ocorrem no processo de moagem e sinterização. Valores mais baixos resultam na formação de fase eta e valores acima deste originam a precipitação de carbono livre na microestrutura.

O tempo de moagem para obter uma microestrutura homogênea e somente com as fases de WC e Co presentes deve ser de 32 horas em moinho de bolas (rotativo) tanto em etanol como em água. Nestas condições, com adição de 2,5%p de METAMAX I-15, a concentração máxima de sólidos pode ser elevada de 15%vol para 25%vol, sem consequências para as propriedades do material sinterizado.

A moagem com adição simultânea de METAMAX I-15 e de DARVAN permite aumentar o teor de sólidos até cerca de 33%vol durante a moagem, mas os pós resultantes têm elevada dureza que resulta em defeitos de prensagem e macroporosidade após sinterização.

Para se processar o metal duro por via aquosa e enchimento, a solução passa por fazer a moagem com 25 %vol de sólidos com 2,5%p de inibidor de corrosão, secar o pó, e utilizá-lo para fazer suspensões concentradas (até 38 %vol) com adição do desfloculante apenas nesta fase.

O ensaio de enchimento efetuado resultou num material com poros esféricos resultantes de bolhas de ar na suspensão, mas com microestrutura igual à do material de referência.

Como trabalhos futuros sugere-se:

- Testar outros graus de metal duro com diferentes percentagens de cobalto e diferentes tamanhos de grão;
- Testar graus com ligante à base de níquel e níquel-crômio;
- Testar outros desfloculantes, nomeadamente o PEI e em diferentes concentrações;
- Fazer ensaios de fluxo a diferentes temperaturas para estudar o efeito na viscosidade das suspensões;
- De forma a evitar a formação de bolhas na suspensão realizada por dispersão utilizar um antiespumante como por exemplo 1-octanol;
- Aprofundar o estudo do processamento via coloidal de suspensões de metal duro.

5. Referências Bibliográficas

- [1] C. S. Torres and L. Schaeffer, "Sinterização do compósito metal duro WC-Co" Rev. Eletrônica Mater. e Process., vol. 3, pp. 58–63, 2009.
- [2] H. I. RIBAS, "Resistência ao desgaste abrasivo de metais duros sem cobalto", Tese de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1991.
- [3] F. W. P. Rodrigues, "Recuperação de componentes de metal duro por projeção térmica", Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal, 2015.
- [4] W.-D. Lassner, Erik; Schubert, Tungsten-Properties, Chemistry, Techonology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Vienna, Austria.
- [5] Sandvik, "SANDVIK HYPERION CEMENTED CARBIDE STAMPING TOOL BLANKS CEMENTED CARBIDE", Sandvik Group, 2016.
- [6] P. G. Pereira, "Maquinação de metal duro pré-sinterizado com diamante CVD", Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2013.
- [7] M. Jonke, T. Klünsner, P. Supancic, W. Harrer, J. Glätzle, R. Barbist, R. Ebner, "Strength of WC-Co hard metals as a function of the effectively loaded volume" Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 64, pp. 219–224, 2017.
- [8] S. Luyckx, "The Hardness of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetal," in Handbook of Ceramic Hard Materials, Ralf Riede., WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, pp. 946–964.
- [9] M. A. Lagos, I. Agote, T. Schubert, T. Weissgaerber, J.M. Gallardo, J.M. Montes, L. Prakash, C. Andreouli, V. Oikonomou, D. Lopez, J.A. Calero, "Development of electric resistance sintering process for the fabrication of hard metals : Processing , microstructure and mechanical properties" Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 66, pp. 88–94, 2017.
- [10] W. D. Callister, Fundamentals of materials Science and Engineering, 8th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, pp. 128-161, 2012.
- [11] A. Eckert e C. O. Popa, "Influence of aqueous milling duration on the sintered WC – 10Co hard metal powders", J Mater Sci, pp. 2901–2910, 2018.
- [12] E. Soares, "Industrial development of submicron to ultrafine WC-Co hardmetal grades", Tese de doutoramento, Universidade do Porto, 2012.
- [13] Durit, "Durit - Hardmetal," 2018. [Online]. Available: [http://www.durit.com/pt/\(01/06/2018\)](http://www.durit.com/pt/(01/06/2018)).
- [14] G. Dowson, "Introduction to Powder Metallurgy", European Powder Metallurgy Association, 1990.
- [15] M. Bolton, J.D. Redington, "Plastic Deformation Mechanisms in Tungsten Carbide", Journal of Materials Science, vol. 15, pp-3150-3156, 1980.
- [16] W. D. Callister, Fundamentals of materials Science and Engineering, 8th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, pp. 427-453, 2012.
- [17] J. M. G. Carvalho Ferreira, "Tecnologia da Pulverometalurgia", Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [18] A. U. Upadhyaya, D. Sarathy, and G. Wagner, "Advances in alloy design aspects of cemented carbides", Materials and Design, pp-511-517, 2001.
- [19] B. J. J. Marques, "O aço inoxidável como ligante no metal duro ", Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2010.
- [20] A. Ordo e R. Gonza, "HIP after sintering of ultrafine WC – Co hardmetals," J Mater Sci, vol. 23, pp. 193–198, 2005.
- [21] W. F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", McGraw-Hill International Edition, 1990.
- [22] J. M. M. da Silva, "Atomização de suspensões de metal duro em etanol", Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [23] International Organization for Standardization (ISO 28079:2009), "Hardmetals -

- Palmqvist toughness test”, 2009.
- [24] International Organization for Standardization (ISO 4505: 1978), “Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon”, 1978.
- [25] L. Junior, “PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS METAL-CERÂMICA VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA”, Tese de mestrado, 2010.
- [26] F. Andreola e M. Romagnoli, “Reología de suspensiones de esmaltes cerámicos para”, *Cerámica y Vidrio*, no. June 2014, 1999.
- [27] W. M. Sigmund e N. S. Bell, “Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 1557–1574, 2000.
- [28] C. A. Happer, "Handbook of ceramics, glasses and diamonds", 2001.
- [29] S. Cardoso e D. O. S. Santos, “Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás”, Tese de mestrado, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2010.
- [30] G. Schramm, “A Practical Approach to Rheology and Rheometry”, Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.
- [31] C. S. Torres, “Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC- Ni”, Tese de mestrado, Universidade Federal Rio Grande do Sul, 2009.
- [32] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", 2nd ed. Taylor & Francis, 2003.
- [33] D. C. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity” *Chem. Rev.*, 1947.
- [34] E. M. M. Lopes, “Microagulhas Cerâmicas para Libertação Controlada de Fármacos”, Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2014.
- [35] J. Lyklema, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Illinois: Academic Press, 2000.
- [36] E. D. Ross, S., e Morrison, “Colloidal systems and interfaces,” 1988.
- [37] D. H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science", London, The Royal Society of Chemistry, 1994.
- [38] D. J. Shaw, “Introduction to Colloid and Surface Chemistry” 1992.
- [39] H. Industry, “Some tribulation on the way to a nano future for hardmetals”, Elsevier, February, 2005.
- [40] K. Brookes, “Water powers hardmetal production quantum leap” *Met. Powder Rep.*, pp. 15–17, 2006.
- [41] K. M. Andersson e L. Bergstr, “Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water”, *J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 18, pp. 121–129, 2000.
- [42] K. M. Andersson, "Aqueous Processing of WC-Co Powders", Tese de doutoramento, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2004.
- [43] E. Laarz e L. Bergström, “Dispersing WC ± Co powders in aqueous media with polyethylenimine”, *International Journal of Refractory Metal & Hard Materials*, vol. 18, no. 2000, pp. 281–286, 2001.
- [44] L. Vanderbilt Minerals, “DARVAN”, ficha técnica, 2016.
- [45] Z. & Schwarz, “METAMAX I-15”, ficha técnica, 2016.
- [46] V. L. Wiesner, L. M. Rueschhoff, A. I. Diaz-cano, R. W. Trice, e J. P. Youngblood, “Producing dense zirconium diboride components by room-temperature injection molding of aqueous ceramic suspensions” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2750–2760, 2016.