



**Universidade de
Aveiro 2018**

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Ana Filipa
Gomes Durão**

**Processamento e caracterização de cermetos à
base de Ti(CN) com ligantes de Ni/Co**



**Universidade de
Aveiro 201**

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Ana Filipa
Gomes Durão**

**Processamento e caracterização de cermetos à base
de Ti(CN) com ligantes de Ni/Co**

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

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã por me terem ensinado que o copo deve estar sempre meio cheio e ao meu avô Durão que, com o seu exemplo de vida, me mostrou que só é derrotado quem desiste de lutar.

o júri

presidente

Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva
Professor associado, Universidade de Aveiro

Doutor Fernando António Gaspar Simões
Professor adjunto, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

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

Agradecimentos

Ao Engenheiro Daniel Figueiredo e à Palbit, por me terem dado a oportunidade de realizar este estágio.

À Professora Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos, pela sua orientação, motivação e ajuda ao longo de todo o projeto.

À Doutora Cristina Maria Fernandes, por toda a disponibilidade, apoio, paciência e ajuda neste projeto e por me ter ensinado tanto sobre esta área e a sua indústria.

Ao João Pedro Cardoso, por nunca me ter recusado ajuda no que sabia e no que não sabia. Obrigada pela paciência, pelos ensinamentos, pela disponibilidade e pela boa disposição. Nunca serão esquecidos.

A todos os trabalhadores da Palbit, por sempre se terem mostrado disponíveis para colaborar neste projeto.

Aos meus pais, por me mandarem ir à luta pelo que quero alcançar e me darem ferramentas para lutar, e à minha irmã, por ser a minha fiel companheira. Sem vocês nada disto teria sido possível.

À minha família que, mesmo estando longe, se faz sentir perto e acredita sempre em mim e que tudo vai correr bem.

Ao Pedro por estar presente em mais uma etapa, já foram tantas, e pelo apoio e paciência incondicionais desde o primeiro dia.

Aos meus amigos, porque foi com eles que vivi esta etapa da minha vida, por todos os momentos que passamos ao longo deste caminho e por terem sempre acreditado em mim. Em especial à Tatiana, por se ter tornado o meu grande apoio e ter feito este percurso ao meu lado. Não podia ter pedido melhor companhia.

palavras-chave

Cermetos, carbonetos cementados, carbonitreto de titânio, microestrutura, propriedades mecânicas, dureza, ensaios de vida útil

resumo

Os cermetos à base de Ti(CN) têm excelente resistência ao desgaste, boa dureza a altas temperaturas, boa estabilidade química e, por este motivo, têm vindo a ser estudados para a substituição dos compósitos de WC-Co, apelidados de metal duro, em ferramentas de corte de alta velocidade para operações de acabamento. O seu desempenho como ferramenta em operações de elevadas velocidades de corte supera o do metal duro, uma vez que possuem boa resistência à oxidação e bom compromisso entre resistência e dureza a altas temperaturas atingidas neste tipo de operação. No entanto, a microestrutura destes cermetos ainda é muito desafiante, uma vez que os ligantes metálicos presentes (Ni, Co) apresentam baixa molhabilidade no Ti(CN), levando a uma densificação insatisfatória e ao comprometimento das propriedades mecânicas. Para ultrapassar este problema, carbonetos como WC, Mo₂C e NbC são normalmente adicionados para melhorar a molhabilidade através da formação de uma estrutura muito particular denominada 'núcleo-aro'. A fase do aro é uma solução sólida de (Ti, W, Mo, Nb, etc.) (CN), que possui a mesma estrutura cristalina fcc que o Ti(CN) e o núcleo é formado por Ti(CN) que não se dissolveu durante o processo de sinterização. Estas microestruturas necessitam de ser melhoradas através da composição e processamento utilizados para se obterem boas propriedades mecânicas.

Neste trabalho, foram investigadas quatro composições de cermetos numa parceria entre a Universidade de Aveiro e a Palbit S.A. O elemento principal utilizado foi o Ti(CN), com adição de ~15% wt de ligante metálico (7,6%wt Co; 7,5%wt Ni) e ~20% de WC para melhorar a sinterabilidade. O efeito da adição de Mo₂C e NbC foi investigado para se obterem características estruturais/microestruturais conducentes a um bom desempenho mecânico. Os cermetos de diferentes composições foram preparados por pulverometarlugia, com moagem, prensagem e sinterização dos pós percursores. Todo o processamento foi realizado em condições semelhantes ao dos graus de metal duro produzidos na Palbit. As caracterizações estruturais e microestruturais foram obtidas por difração de raios-X (XRD, Rigaku) e microscopia ótica de varrimento (SEM, Hitachi SU-70) acoplada a um espectrómetro de energia dispersiva (EDS, Rontec) respetivamente. As análises de EBSD foram realizadas no SEM equipado com um sistema de microscopia de orientação por imagem. Os compósitos foram caracterizados magneticamente, através de ensaios de balança magnética e força coerciva e as propriedades mecânicas avaliadas por dureza de Vickers (HV30, Matsuzawa DVK-1), onde se obteve uma dureza de 1790 HV30 para a composição com adição de Mo₂C e NbC, tenacidade de Palmqvist (9.4 MPa.m^{1/2}) e resistência à rotura transversal (1796 MPa). Por último, foram realizados ensaios de vida útil para avaliar o comportamento dos cermetos em operações de acabamento de aços.

keywords

Cermets, cemented carbides, titanium carbide, microstructure, mechanical properties, hardness, life cycle tests

abstract

Ti(CN) based cermets have excellent wear resistance, good hardness at high temperatures, good chemical stability and, for this reason, they have been studied for the replacement of WC-Co composites, named as hard metal, in high-speed cutting tools for finishing operations. Its performance as a tool in operations of high cut speeds exceed that of hard metal, since they have good resistance to oxidation and good compromise between strength and hardness at high temperatures reached in this type of operations. However, the microstructural design of those cermets is still very challenging since the metallic binders (Ni and Co) present low wettability on Ti(CN) leading to unsatisfactory densification and poor mechanical properties. To overcome it, carbides like WC, Mo₂C and NbC are usually added to improve the wettability, via forming core-rim structure. Rim phase is a solid solution of (Ti, W, Mo, Nb, etc.)(C,N), which has the same fcc structure as Ti(C,N) and the core phase is formed by Ti(C,N) that wasn't dissolved during sintering process. These microstructures need to be optimized by the used composition and processing to attain high mechanical properties. In the present work four cermet grades compositions were investigated within a partnership between University of Aveiro and Palbit S.A. The main element used is Ti(CN) bound by ~15%wt of metallic binder (7.5% wt Co; 7.5% wt of Ni) and ~20% WC phase to improve the sinterability. The effect of Mo₂C and NbC addition was investigated to achieve structural/microstructural characteristics conducive to a good mechanical performance. The cermets with different compositions were prepared by pulverometallurgy with milling, pressing and sintering precursor powders. All processing was performed under conditions similar to hard metal grades produced in Palbit. The structural and microstructural characterizations were accessed by X-ray diffraction (XRD, Rigaku) and scanning electron microscopy (SEM, Hitachi SU-70) coupled with energy dispersive spectrometer (EDS, Rontec) respectively. The EBSD analysis were performed by SEM, equipped with an orientation imaging microscopy system. The composites were magnetically characterized, using coercive force and magnetic balance measurements and the mechanical properties evaluated by Vickers hardness (HV30, Matsuzawa DVK-1), where the composition with Mo₂C and Nbc obtained a hardness of 1790 HV, Palmqvist toughness (9.4 MPa.m^{1/2}) and tensile rupture strength (1796 MPa). Finally, life cycle tests were carried out to evaluate the behaviour of cermets in steel finishing operations.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2- Estado de arte	7
2.1 - Metal duro.....	9
2.2- Cermetos.....	11
2.3 – Componentes e composições típicas dos cermetos.....	14
2.4- Sinterização cermetos	18
2.5 – Microestrutura dos cermetos.....	20
2.6- Propriedades dos cermetos vs. metal duro	25
Capítulo 3- Processamento pulverometalúrgico da Palbit	31
Capítulo 4- Metodologia experimental	39
4.1- Matérias primas e composições produzidas	41
4.2- Processamento.....	42
4.3- Caracterização da mistura de pós	44
4.4- Caracterização após sinterização	45
4.5- Caracterização estrutural.....	46
4.6- Caracterização microestrutural	46
4.7- Difração de elétrons retrodifundidos (EBSD)	48
4.8- Caracterização magnética	49
4.9- Caracterização mecânica	50
4.10- Ensaio de vida útil.....	53
Capítulo 5- Resultados e discussão	57
5.1- Caracterização da mistura de pós	59
5.2- Caracterização dos cermetos	61
5.3- Ensaio de vida útil.....	80
Capítulo 6- Conclusões	83
Bibliografia.....	87

Índice de Figuras

Figura 1- Esquema simplificado da estrutura de carbonetos cementados constituída por um esqueleto cerâmico e um ligante metálico [2].	3
Figura 2- Representação esquemática da área de aplicação das ferramentas de metal duro, dependendo da quantidade de cobalto presente (%) e o tamanho de grão de WC [3].	10
Figura 3- Microestrutura típica de um metal duro obtida através de SEM [3].	10
Figura 4- Evolução cronológica de carbonetos cementados.	12
Figura 5- Ilustração representativa da rede cristalina de TiN ou TiC [9].	13
Figura 6- Influência dos diferentes constituintes da composição de um cermeto nas suas propriedades [15].	17
Figura 7- Curva típica de sinterização de um cermeto [2].	18
Figura 8- Microestrutura típica de um cermeto a) com respetiva identificação de diferentes zonas b) [2].	21
Figura 9- Microestruturas obtidas por SEM de diferentes cermetos à base de Ti(CN) com adição de diferentes carbonetos: (a) Mo ₂ C; (b)WC; (c) NbC;(d) sem adição [12].	23
Figura 10- Variação da espessura do aro com a quantidade de carbono presente [17].	25
Figura 11- Dureza versus tenacidade para materiais de alta dureza. [23].	26
Figura 12- Comparação do desgaste da aresta de dois cermetos e de um metal duro no torneamento de um aço AISI 4340 [8].	29
Figura 13- Esquema representativo do processo de produção de peças em metal duro: (1) preparação dos pós, (2) moagem, (3) secagem e granulação, (4) prensagem, (5) sinterização, (6) retificação, (7) produto final. Adaptado de [25].	33
Figura 14- Representação esquemática da prensagem isostática a frio [25].	36
Figura 15- Esquema representativo da etapa de prensagem uniaxial [3].	43
Figura 16- Geometria específica utilizada para os ensaios de vida útil.	44
Figura 17- Funil de Hall.	45
Figura 18- Exemplo de uma curva resultante de uma magnetização. B ou M representam o grau de magnetização e H a intensidade do campo magnético.	50
Figura 19- Esquema da indentação de Vickers e medição de respetivas diagonais.	51
Figura 20- Indentação de Vickers obtida por microscópio ótico.	52
Figura 21- Representação de um ensaio de TRS.	53
Figura 22- Aço de baixa liga utilizado nos ensaios de vida útil.	54
Figura 23- Pastilha do cermeto 5Mo5Nb utilizada nos ensaios de vida útil.	55
Figura 24- Análises de DRX dos pós das diferentes composições produzidas	61
Figura 25- Micrografia ótica da composição 10Mo com aproximação 100 X.	62
Figura 26- Análises de DRX das diferentes composições sinterizadas produzidas.	64
Figura 27- Sobreposição dos difratogramas do cermeto 10Mo antes e depois de sinterização.	65
Figura 28- Microestruturas das diferentes composições obtidas por SEM: a)0Mo0Nb, b)10Mo, c)10Nb e d)5Mo5Nb.	66
Figura 29- Zonas pontuais analisadas por EDS.	67
Figura 30- Quantificação química das diferentes zonas pontuais analisadas.	68
Figura 31- Mapa de EDS com identificação dos elementos presentes onde o ligante se destaca com a cor azul.	69

Figura 32- Figura exemplificativa da medição do diâmetro dos núcleos e da espessura dos aros.....	70
Figura 33- Análise de EBSD da composição 10Mo: a) imagem da microestrutura, b) identificação de grãos, c) orientação cristalográfica dos grãos e d) identificação de fases através do parâmetro de rede.....	72
Figura 34- Análise de EBSD da composição 10Nb: a) imagem da microestrutura, b) identificação de grãos, c) orientação cristalográfica dos grãos e d) identificação de fases através do parâmetro de rede.....	73
Figura 35- Mapa de orientações das fases identificadas no EBSD.	73
Figura 36- Tamanho de grão obtido através da análise de EBSD: a)10Mo e b)10Nb.....	75
Figura 37- Variação da dureza, K1C e TRS para as diferentes composições produzidas.....	77
Figura 38- Superfícies de fratura dos provetes após os ensaios de TRS. As amostras fraturaram com a aplicação da seguinte força: 0Mo0Nb: 1064MPa, 10Mo:2014 MPa, 10Nb: 1067 MPa e 5Mo5Nb: 2277 MPa.....	78
Figura 39- Resultados obtidos nos ensaios de vida útil da amostra 5Mo5Nb e de uma referência de mercado.	80
Figura 40- Aresta de corte da amostra 5Mo5Nb depois da realização do ensaio de vida útil. 81	

Índice de Tabelas

Tabela 1- Diferenças entre as propriedades mecânicas de cermetos com TiC e Ti(CN) [1]... 13	
Tabela 2- Entalpias de formação dos diferentes carbonetos secundários presentes nos cermetos.....	15
Tabela 3- Solubilidades de carbonetos em ligantes metálicos a 1400°C [15].	24
Tabela 4- Comparação de propriedades entre um metal duro e um cermeto à base de TiC [2].	27
Tabela 5- Comparação de propriedades entre metal duro e cermetos.....	28
Tabela 6- Classificação do tamanho de grão do carboneto de tungstênio (WC) [26].....	34
Tabela 7 a) - Matérias primas e composições produzidas.	41
Tabela 8- Informações acerca o fornecedor e o tamanho de partícula dos pós utilizados nas misturas.	42
Tabela 9- Parâmetros utilizados na maquinação do aço.....	55
Tabela 10- Escoabilidade e densidade aparente dos pós e densidade aparente teórica e relativa após processo de prensagem.	60
Tabela 11- Propriedades físicas das diferentes composições.	62
Tabela 12- Quantificação química em área por EDS (%pp) e composição elementar nominal sem os elementos C e N.	67
Tabela 13- Quantificação química das diferentes zonas pontuais analisadas (%pp).....	68
Tabela 14- Diâmetro dos aros e espessura dos núcleos das diferentes composições.	70
Tabela 15- Legenda de cores das fases identificadas e respetiva percentagem presente em cada amostra.....	74
Tabela 16- Propriedades magnéticas das diferentes composições.....	75
Tabela 17- Comparação das propriedades mecânicas obtidas neste trabalho e em trabalhos da literatura.....	79

Lista de abreviaturas

C- Carbono

Co- Cobalto

d- Densidade

HV- Dureza de Vickers

K_{1C}- Tenacidade à fratura

Mo₂C- Carboneto de molibdénio

N- Nitrogénio

NbC- Carboneto de nióbio

TaC- Carboneto de tântalo

TiC- Carboneto de titânio

Ti(CN)- Carbonitreto de titânio

TiN- Nitreto de titânio

TiO₂- Óxido de titânio

TRS- Resistência à rotura transversa

WC- Carboneto de tungsténio

η - fase eta

Capítulo 1 - Introdução

Existem vários processos que alteram a geometria do material através de forças aplicadas por ferramentas adequadas, como, por exemplo, os processos de maquinação. A maquinação é amplamente utilizada em indústrias que exigem elevada taxa de produção e elevada precisão, tal como a indústria automóvel, aeronáutica, moldes, ferramentas de corte, entre outras. Num sistema de maquinação e, nomeadamente, na maquinação a alta velocidade, a ferramenta de corte desempenha um papel determinante na velocidade de corte, o que irá definir a produtividade do processo. A escolha adequada do material da ferramenta de corte pode aumentar a precisão e rapidez do processo de maquinação, aumentar o seu tempo de vida ou reduzir o custo do processo de produção [1]. É por isso que os materiais utilizados neste tipo de ferramentas devem ser resistentes ao desgaste, quimicamente inertes, possuir um bom compromisso entre dureza e tenacidade a temperaturas elevadas e tempos de vida longos [1].

O metal duro é um material compósito constituído por uma fase dura, carboneto de tungsténio (WC), embebido numa matriz de ligante metálico, normalmente o cobalto (Co), como se representa esquematicamente na Figura 1 [2].

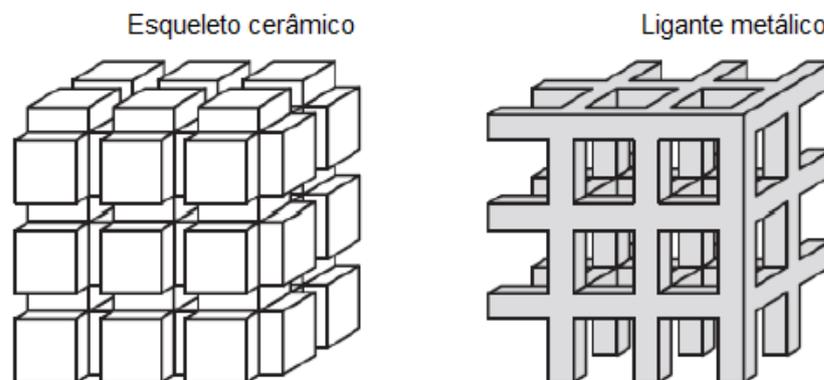


Figura 1- Esquema simplificado da estrutura de carbonetos cementados constituída por um esqueleto cerâmico e um ligante metálico [2].

Esta combinação permite que o material compósito possua uma boa relação entre tenacidade e dureza, o que lhe proporciona resistência ao desgaste e à abrasão. Por este motivo, o metal duro tem sido o mais utilizado ao longo do tempo em processos de maquinação, tais como fresagem, torneamento e acabamento [3]. No entanto, o seu desempenho perde eficiência quando são aplicadas altas velocidades de corte ou atingidas temperaturas de trabalho acima dos 900°C, uma vez que possui baixa dureza a quente e instabilidade química. Para além destas questões, o cobalto está sujeito a flutuações de preço, uma vez que a localização dos seus principais depósitos de minério se encontra em áreas menos acessíveis ao *Mundo Industrial*. Em 1990, 58% do cobalto provinha da África

Central e 21% da Europa Oriental. Já o carboneto de tungstênio provinha 38% da China e 31% da Europa Oriental e a maior dificuldade de acessibilidade deste elemento tem origem em questões políticas e não geográficas [4]. As restantes frações destes minérios encontram-se em fontes minoritárias. Hoje em dia, é comumente produzido como subproduto do cobre e do níquel. Os produtores maioritários do cobre encontram-se na República Democrática do Congo, República Centro-Africana e Zâmbia, dos quais a República Democrática do Congo sozinha é responsável por mais de 50% da produção mundial de 2016. Junta-se a este problema o facto de o cobalto ser um material considerado tóxico e com elevado impacto ambiental. Assim, o uso do cobalto deve ser reduzido e, para tal, têm sido desenvolvidas novas estratégias como a utilização de ligantes alternativos no metal duro.

É neste contexto que os materiais designados como cermetos, e que são também carbonetos cementados, constituídos por um esqueleto cerâmico à base de carbonitreto de titânio ou carboneto de titânio, $Ti(CN)$ ou TiC , e uma fase ligante metálica, como representado esquematicamente na Figura 1, têm vindo a ser apresentados como materiais capazes de colmatar os problemas apresentados pelo metal duro. Para além de se apresentarem como uma solução mais sustentável do que o metal duro, a nível de composição, nomeadamente pela substituição total ou parcial do teor de carboneto de tungstênio por $Ti(CN)$ e do ligante de cobalto por níquel, possuem incremento a nível de algumas propriedades. São mais resistentes à oxidação e mantêm tenacidade e dureza a temperaturas mais elevadas, aspetos que falham no metal duro [5], conquanto sejam mais difíceis de processar e possuam uma tenacidade mais reduzida, possível de ser ultrapassada através da adição de carbonetos secundários na sua composição [6].

Devido ao interesse tecnológico em desenvolver ferramentas de cermetos para a maquinação a alta velocidade e dada a sua dificuldade de processamento, complexidade microestrutural e conhecimento limitado do efeito dos diferentes componentes cerâmicos e metálicos no processamento e propriedades finais, é ainda patente a necessidade de estudar estes tópicos. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de composições de cermetos, com investigação a nível do seu processamento e das suas propriedades, para produzir ferramentas de corte em ambiente industrial na empresa Palbit S.A. Estas ferramentas de corte devem colmatar os problemas apresentados pelo metal duro em aplicações de maquinação com altas velocidades de corte. Para a produção de tal, será utilizado o processamento existente para o metal duro na empresa.

O trabalho encontra-se dividido em seis capítulos. O presente capítulo, dedicado à introdução geral, onde são apresentados os materiais em análise neste projeto, bem como os objetivos; o segundo, dedicado ao estado de arte e revisão bibliográfica; o terceiro, onde é apresentado o processamento utilizado na Palbit S.A.; o quarto, onde são descritas as técnicas utilizadas e o procedimento experimental e o quinto, onde serão discutidos os resultados obtidos. O último capítulo é dedicado às conclusões retiradas no final do projeto.

Capítulo 2- Estado de arte

2.1 - Metal duro

A descoberta do metal duro ocorreu na década de 20 do século XX, por Karl Schröter, que conseguiu produzir um material composto por carboneto de tungstênio misturado com cobalto. Depois de sinterizado, observou que este material possuía baixa porosidade, alta dureza e boa resistência ao desgaste. Esta descoberta gerou um grande impulso na área das ferramentas, em processos de corte, torneamento, processamento metálico e exploração mineira, uma vez que era possível utilizar velocidades de corte superiores em relação às utilizadas na época, onde a única opção de material para a ferramenta de corte era o aço [7].

O metal duro é ainda hoje fundamental na indústria de fabrico de ferramentas, ganhando destaque no mercado global devido às propriedades que a junção de carboneto de tungstênio e cobalto é capaz de fornecer. É um material de escolha nas aplicações cuja resistência ao desgaste é necessária, combinando tenacidade e dureza.

Com o aumento da aplicação de metal duro em diferentes áreas, o desenvolvimento das suas propriedades e ajuste adequado para cada aplicação tornou-se crucial. As propriedades mecânicas finais dependem da sua microestrutura, distribuição de fases, tamanho de grão e natureza e teor de ligante. Desta forma, consoante o campo de aplicação das ferramentas de metal duro, é necessário ter em conta fatores como o tamanho de grão do carboneto de tungstênio (WC) e o teor de ligante presente, que afetarão a dureza do material final. Na Figura 2 é possível observar a variação da dureza do metal duro em função do teor de cobalto presente e do tamanho de grão do WC e como estas características influenciam a área em que o metal duro é utilizado [3]. A quantidade de ligante pode variar entre 5% e 30%, no entanto, a maioria das composições produzidas contem entre 8% e 20% de ligante para utilização em ferramentas de corte [3].

Na Figura 3 é possível observar uma microestrutura típica de um metal duro, a qual varia sobretudo com o tamanho de grão inicial do WC, com a quantidade de ligante presente, mas também com o tipo processamento aplicado.

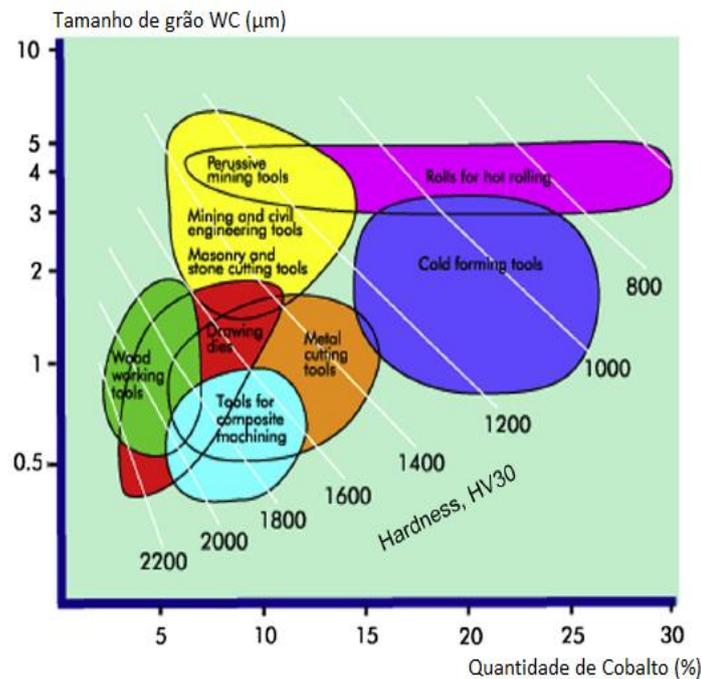


Figura 2- Representação esquemática da área de aplicação das ferramentas de metal duro, dependendo da quantidade de cobalto presente (%) e o tamanho de grão de WC [3].

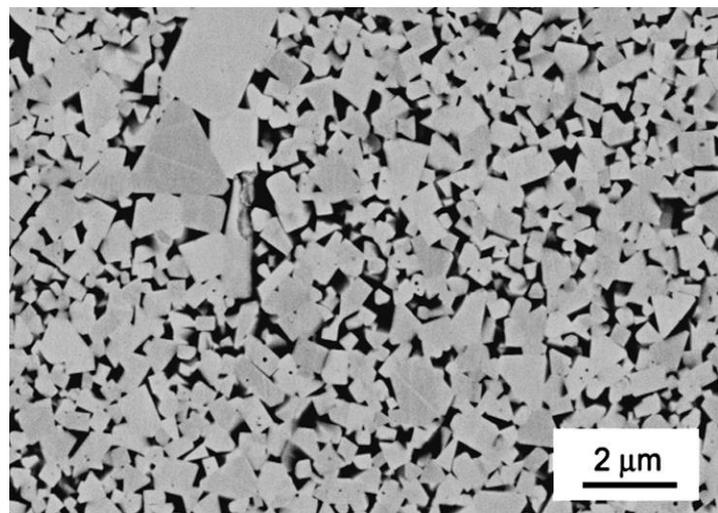


Figura 3- Microestrutura típica de um metal duro [3].

Apesar das suas qualidades, elevado uso e aplicação em diversas áreas, o desempenho das ferramentas de metal duro pode ser rapidamente reduzido quando são aplicadas velocidades de corte altas, já que as temperaturas a que o material é sujeito são elevadas e estas possuem pouca resistência à oxidação e sofrem deformação plástica, quando sujeitas a temperaturas superiores a 900°C [4]. Estas temperaturas são atingidas durante o processo de corte, devido ao efeito de atrito criado entre a ferramenta e o material que está a ser manipulado. Para reduzir este problema, pequenas quantidades de WC

podem ser substituídas por Ti(CN) ou TiC e TaC ou NbC, de forma a melhorar a resistência ao desgaste e a dureza a temperaturas elevadas. O TiC e Ti(CN) reduzem a formação de crateras e fendas, enquanto que o TaC e NbC ajudam no aumento da resistência a quente e ao choque térmico [3]. A evolução do metal duro pode ser observada na Figura 4, apresentada na secção seguinte 2.2.1.

Por tudo isto, para além dos diversos estudos sobre o metal duro, tem sido estudada a hipótese da sua substituição por outro material, como os cermetos, capaz de colmatar os problemas atualmente apresentados, melhorando o seu desempenho e propriedades mecânicas, e que constitua uma alternativa adequada para operações de acabamento que exigem velocidades de corte elevadas.

2.2- Cermetos

O termo cermeto (do inglês 'cermet') provém da combinação das sílabas 'cer' de cerâmico e 'met' de metal, uma vez que se trata de um composto que combina um material cerâmico com elevada dureza e resistência à abrasão com um metal dúctil que funciona como ligante e fornecedor de ductilidade. De acordo com esta definição, vários materiais poderiam ser considerados cermetos, como, por exemplo, o metal duro. No entanto, esta designação tem sido reservada para carbonetos cementados à base de TiC ou Ti(CN), de modo a especificar a diferença com o tradicional metal duro com WC, e utiliza como ligante metálico o níquel (Ni) em conjunto com outro ligante, normalmente o cobalto (Co) [7]. Já os materiais com base no carboneto de tungsténio são designados por carbonetos cementados à base de WC ou metal duro (termo aceite industrialmente) [8].

2.2.1- Considerações gerais

A primeira tentativa de utilização do carboneto de titânio sinterizado numa ferramenta sem presença de WC foi em 1929 na Alemanha [3]. Foi produzida uma ferramenta com 15% de ligante de níquel, para aplicação em operações de torneamento para acabamento de aços, com uso de velocidades elevadas. Este tipo de material não foi imediatamente aceite por causa da sua elevada fragilidade; no entanto, com o passar do tempo, começou a haver um aumento de interesse devido, principalmente, ao seu menor custo e à elevada disponibilidade do minério do qual se extrai o Ti (TiO_2), em comparação com o WC. Para além disso, a maior dureza, ponto de fusão e oxidação e resistência do TiC em relação ao WC, prometia maior potencial [8].

Em face disso, os cermetos começaram a ser tema de estudo, sofrendo alterações na sua composição ao longo do tempo, como se observa na Figura 4.

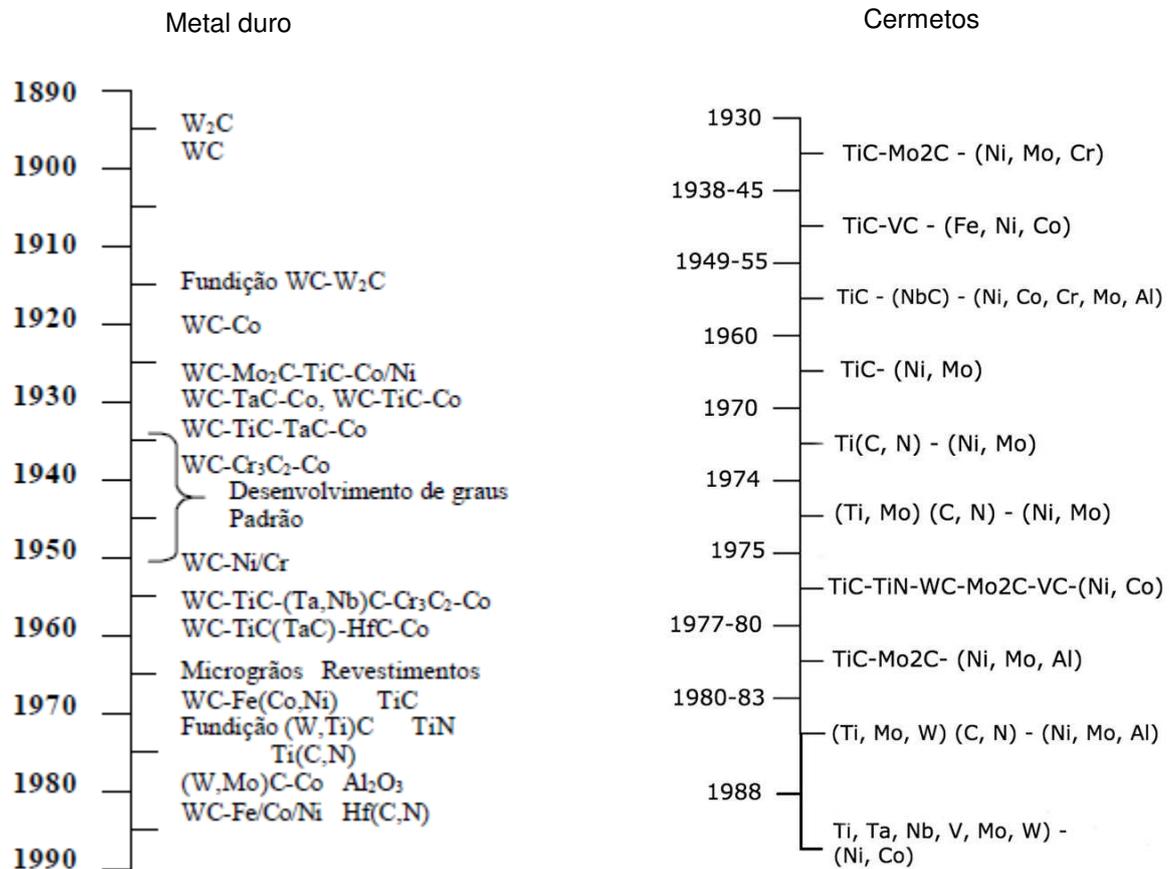


Figura 4- Evolução cronológica de carbonetos cimentados.

No início da utilização dos cermetos, a fase dura utilizada era o TiC, mas logo se descobriu que o uso de Ti(CN) seria mais adequado, uma vez que permite a combinação de propriedades do TiC e TiN. Desta forma, é possível a obtenção de cermetos com maior dureza a temperaturas elevadas, maior resistência à rutura transversa, melhor resistência à oxidação e desgaste, boa estabilidade química e melhor condutividade térmica em relação aos produzidos com TiC [1]. Para além disso, durante a utilização de ferramentas de corte de cermetos com Ti(CN) em processos de maquinação, a formação de camadas de oxidação é dificultada, comparativamente a cermetos com TiC. Desta forma, começou a ser utilizado maioritariamente Ti(CN) na composição dos cermetos, cujas propriedades dependem da quantidade de TiC e TiN presente, sendo que a mais utilizada é a proporção molar 50-50 (TiC_{0,5}N_{0,5}). Na Tabela 1 são apresentadas diferenças entre propriedades de

cermetos constituídos por TiC ou Ti(CN), com a mesma quantidade de ligante e características morfológicas.

Tabela 1- Diferenças entre as propriedades mecânicas de cermetos com TiC e Ti(CN) [1]

Cermetos	Microdureza (1000°C kgf.mm ⁻²)	Resistência à flexão (900°C, MPa)	Condutividade térmica (1000°C, W.m ⁻¹ , K ⁻¹)
Fase dura TiC	500	1050	24.7
Fase dura Ti(CN)	600	1360	42.3

Devido a estas características, os cermetos de Ti(CN) podem ser utilizados em acabamento de aços normais e aços inoxidáveis e como ferramentas de corte na indústria.

Em relação à sua estrutura cristalina, tanto o TiC como o TiN possuem uma estrutura cúbica de faces centradas (*fcc- face-centered-cubic*), onde os vértices são compostos por átomos de Ti e a posição (1/2,0,0) é ocupada por carbono no caso do TiC e nitrogénio no caso do TiN. O parâmetro de rede do TiN é ligeiramente mais reduzido do que o TiC, mas o TiN possui melhor condutividade térmica do que o TiC, o que torna os cermetos de Ti(CN) mais resistentes ao choque térmico [9]. Uma vez que TiC e TiN são isomorfos, os átomos de carbono da rede de TiC podem ser substituídos por átomos de nitrogénio em qualquer proporção, sendo possível criar diferentes soluções sólidas: Ti(C_{1-x}N_x), onde 0 < x < 1. Na Figura 5 é possível observar uma ilustração da estrutura da rede de TiN ou TiC [9].

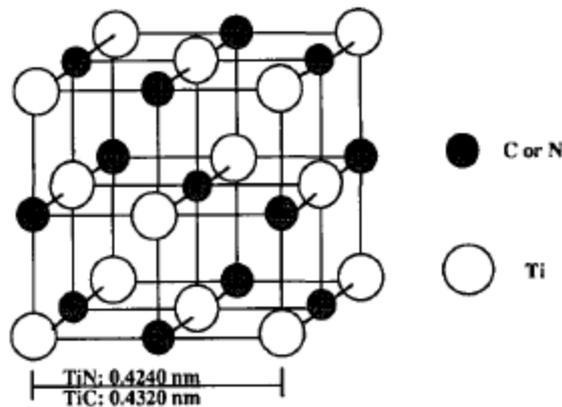


Figura 5- Ilustração representativa da rede cristalina de TiN ou TiC [9].

Apesar das vantagens da utilização de Ti(CN) ao invés de TiC, os cermetos podem apresentar dificuldades no seu processamento, como baixa molhabilidade do ligante de níquel na fase dura de Ti(CN), em comparação com a obtida entre o WC e Co. Este fator

é responsável pela deficiente sinterização do produto, o que diminuirá as propriedades mecânicas. Para além disso, estes materiais apresentam baixa tenacidade devido à elevada dureza, tornando-os frágeis [12,13].

2.3 – Componentes e composições típicas dos cermetos

De modo a tornar os cermetos uma alternativa viável ao metal duro, a formulação da sua composição é um aspeto fundamental, sendo adicionados diferentes carbonetos ao Ti(CN), tais como WC, Mo₂C, NbC e TaC, e ajustada a composição da fase ligante, de forma a garantir um processamento eficiente e propriedades finais adequadas [4].

Um dos conceitos que é necessário abordar no estudo dos cermetos é a molhabilidade da fase metálica fundida nos grãos cerâmicos às temperaturas de sinterização. A molhabilidade é alterada pela composição do ligante e adição dos carbonetos e condiciona a remoção eficiente da porosidade, o tamanho de grão e as propriedades finais. Quanto melhor for a molhabilidade, melhor será a distribuição do ligante entre os grãos do esqueleto cerâmico, promovendo a sinterização e as propriedades mecânicas do cermeto. Ter boa molhabilidade não significa ter boas ligações entre componentes, no entanto, para haver boas ligações é necessário que haja uma boa molhabilidade [9]. Uma ligação forte ocorre geralmente quando a fase dura apresenta alguma dissolução na fase ligante durante a sinterização com presença de fase líquida. Para além disso, o aumento da molhabilidade impede o crescimento do grão, uma vez que os grãos de Ti(CN) perdem conectividade, dificultando a mobilidade das suas fronteiras [2].

O ângulo de contacto entre a fase metálica fundida e a fase cerâmica é a medida da molhabilidade; se este for superior a 90°, não há molhabilidade, se for de 0°, esta é completa. A melhoria da molhabilidade pode ocorrer quando há absorção preferencial de átomos numa determinada interface, reduzindo assim a energia interfacial, ou quando há um gradiente de difusão estabelecido através de interfaces sólido-líquido, reduzindo assim o ângulo de contacto. A molhabilidade de um carboneto também se manifesta através da sua estabilidade: quanto menor for o valor absoluto da energia de formação do carboneto, menor vai ser o ângulo de molhabilidade entre o carboneto e o líquido metálico [9]. Ou seja, quanto mais reduzida a energia de formação do carboneto, menos estável é, o que facilita a reação com outros carbonetos, e melhor será a sua molhabilidade.

Na Tabela 2 são apresentadas as entalpias de formação dos diferentes carbonetos, de acordo com valores presentes na bibliografia [12]. Apesar de não ser apresentado o

valor do Ti(CN), foi utilizado o valor de TiC como termo de comparação, devido à similaridade entre os dois carbonetos.

Tabela 2- Entalpias de formação dos diferentes carbonetos secundários presentes nos cermetos.

Carboneto	Entalpia formação do carboneto (KJ mol ⁻¹)
Mo ₂ C	-17.6
WC	-35.1
NbC	-161.1
TaC	-142.3
TiC	-183.7

Como é possível observar, o TiC é o carboneto que apresenta o valor absoluto mais elevado. Desta forma, é um carboneto estável, com dificuldade em criar boa ligação com outros carbonetos e com molhabilidade reduzida por parte dos ligantes metálicos, Ni e Co. Daí a necessidade de adicionar outros carbonetos secundários menos estáveis, tais como o Mo₂C e o WC, como será detalhado seguidamente.

Analisemos então o papel de cada um dos constituintes no processamento e nas propriedades dos cermetos, primeiro os componentes principais (Ti(CN) e ligante metálico Ni e Co) e depois os carbonetos secundários.

Ti(CN): É o carboneto que se encontra em maior percentagem no esqueleto cerâmico, variando consoante a quantidade de ligante e de carbonetos secundários presentes. Como constituinte maioritário da fase dura, é o principal fornecedor de dureza e resistência ao desgaste. Para além disso, permite a obtenção de um cermeto com boa resistência à corrosão, boa estabilidade química e boa condutividade térmica e elétrica. O Ti(CN) puro é um material muito frágil devido à sua elevada dureza e baixa ductilidade, sendo, por isso, utilizado conjuntamente com ligantes metálicos e carbonetos secundários, como é o caso dos cermetos [1]. A sua percentagem no compósito é superior a 50%.

Ni e Co: A presença do ligante metálico vai ter um papel crucial na aplicação em que o cermeto será incluído, uma vez que vai ser a principal fonte de ductilidade, aumentando a resistência à flexão, mas diminuindo a dureza do cermeto. O ligante maioritariamente utilizado nos cermetos é o níquel, mas a sua molhabilidade no Ti(CN) é reduzida, sendo necessária a presença de outro ligante. Por isso, o níquel é utilizado em conjunto com o cobalto, uma vez que este é mais dúctil do que o níquel e facilita a

molhabilidade na fase dura. Não é utilizado de forma singular, uma vez que os cermetos com cobalto possuem menor resistência à oxidação do que com níquel e devido ao efeito tóxico, já referido no capítulo 1. Normalmente, os dois ligantes metálicos estão presentes nos cermetos em quantidades iguais (50%-50%) e os teores conjuntos variam entre 10% e 20% [1].

WC: Normalmente são adicionadas quantidades entre os 10% e os 20% de WC. Este carboneto tem uma entalpia de formação de -35.1 kJ/mol, valor absoluto mais baixo do que o do TiC apresentado na Tabela 2 e vai ser, por isso, eficaz no melhoramento da molhabilidade do ligante na fase dura, o que aumenta a eficiência da sinterização em fase líquida e impede o crescimento excessivo dos grãos de Ti(CN) [13]. Como consequência, a sinterização vai ser mais eficiente, aumentando a densidade aparente do cermeto e gerando melhores propriedades mecânicas, tais como aumento da tenacidade à fratura e resistência à flexão. No entanto, a adição deverá ser controlada e não excessiva, uma vez que poderá deteriorar a dureza do compósito [1] [13]. Desta forma, as quantidades de WC adicionadas são baixas, em comparação com as características no metal duro (entre 80% e 90%).

Mo₂C: O Mo₂C vai ter um efeito semelhante ao WC. É, dentro dos carbonetos da Tabela 2, o que apresenta um menor valor absoluto de entalpia de formação, 17.6 kJ/mol, e é, por isso, muito eficiente na diminuição do ângulo de contacto entre a fase dura e o ligante, resultando num aumento de molhabilidade [9]. A sua solubilidade e taxa de dissolução no ligante metálico (Ni) são elevadas, o que leva a uma diminuição da solubilidade do Ti(CN) no ligante. Estes dois aspetos implicam uma redução do crescimento de grão do Ti(CN), através do mecanismo de solução-precipitação, durante a sinterização em presença de fase líquida e, conseqüentemente, um aumento de dureza do cermeto [4][12]. O Mo₂C é o carboneto secundário que provoca maior refinamento de grão e aumento da dureza, em comparação com outros carbonetos secundários [12]. Ainda assim, também a sua adição tem de ser controlada (inferior a 10%), já que, para teores mais elevados, o efeito de redução de tamanho de grão deixa de ser efetivo, levando a uma alteração da microestrutura, que apresenta como consequência a diminuição da dureza [1] [5].

NbC e TaC: O NbC e o TaC não favorecem de forma significativa a molhabilidade, já que os valores absolutos da sua entalpia de formação são bastante elevados e

semelhantes ao do TiC; no entanto, vão ter efeitos muito idênticos, melhorando a resistência à deformação plástica e garantindo a dureza a temperaturas elevadas, ou seja, ambos ajudam na manutenção das propriedades mecânicas quando há aumento de temperatura [1]. Isto acontece, uma vez que na sua presença há maior tendência para a formação de nitretos que aumentam a resistência à flexão dos cermetos, tornando-os mecanicamente mais resistentes [13]. Todavia, a sua adição em excesso (acima dos 10%) levará à formação de porosidade, o que poderá ser prejudicial para a densificação da amostra e para o melhoramento das propriedades mecânicas. Possuem a mesma estrutura cúbica que o Ti(CN), o que permite a formação de uma solução sólida uniforme [1]. A vantagem da utilização de NbC reside no seu preço mais baixo em relação ao TaC [14].

Na Figura 6 é apresentado um esquema que resume a influência dos diferentes constituintes nas características dos cermetos [15].

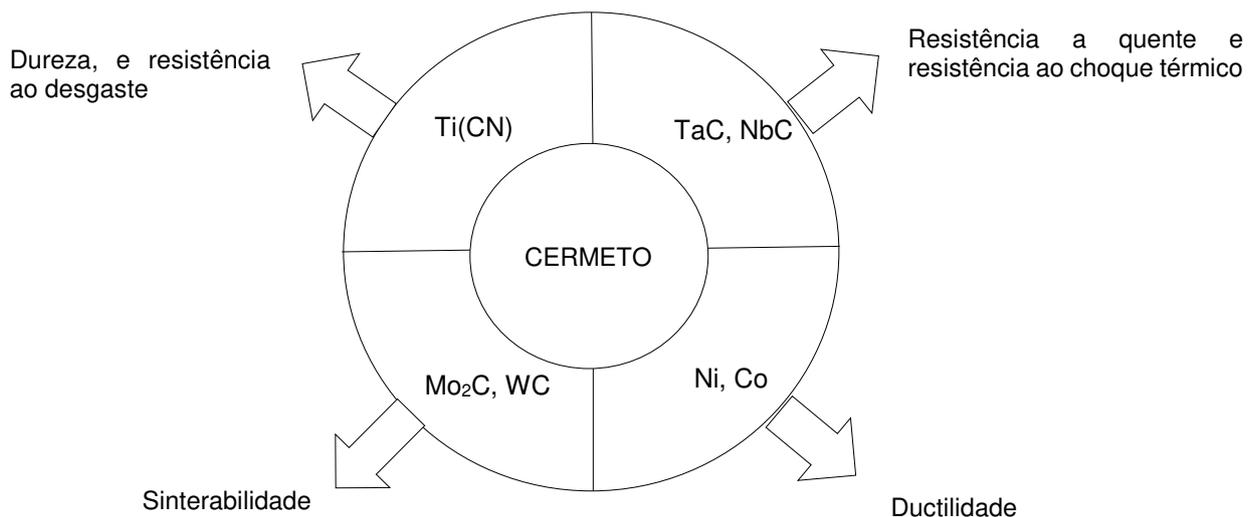


Figura 6- Influência dos diferentes constituintes da composição de um cermeto nas suas propriedades [15].

Teor de C: Para além dos constituintes já referidos, também a quantidade de carbono em excesso presente no sistema precisa de ser considerada. Devido à presença de WC, quando o teor de carbono em excesso é reduzido, relativamente ao estequiométrico de uma dada composição (entre 0% e 0.5% p/p), pode entrar-se na região de formação da fase η (M_6C), que deteriora a força de ligação entre a fase dura e o ligante [1]. Desta forma, vai haver diminuição da molhabilidade entre as duas fases, o que terá como consequências o aumento do tamanho de grão do Ti(CN) e redução da dureza do cermeto. Quando se adiciona carbono acima do estequiométrico (entre 0.8% e 1.5% p/p),

a solubilidade dos carbonetos no ligante vai ser superior, melhorando a molhabilidade da fase metálica. A força de ligação entre a fase metálica e as fases cerâmicas tende a ser mais elevada, sendo possível obter um cermeto menos frágil. Já quando a adição de carbono é mais elevada (excessos iguais ou superior a 2.5% p/p) vai haver formação de grafite, que leva à diminuição das propriedades mecânicas. Por este motivo, a quantidade apropriada de carbono a adicionar é entre 0.8% e 1% [1].

2.4- Sinterização cermetos

A Figura 7 apresenta uma curva de sinterização típica de um cermeto, a partir da qual é possível fazer um estudo desta etapa.

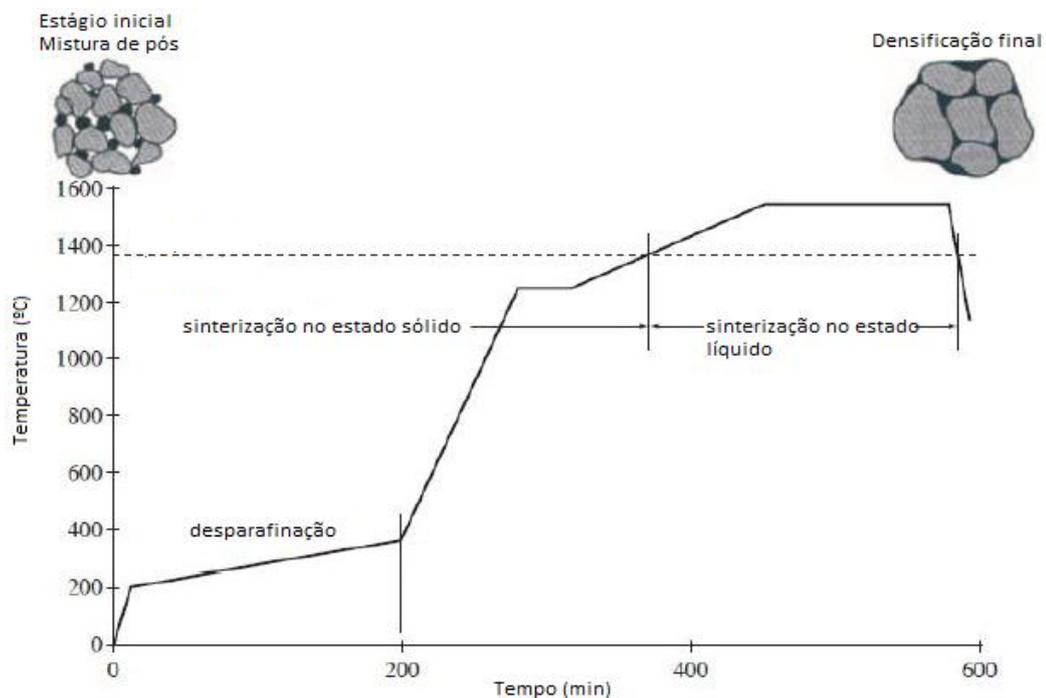


Figura 7- Curva típica de sinterização de um cermeto [2].

A primeira fase da sinterização acontece no estado sólido, quando a temperatura é ainda inferior à temperatura eutética. Nesta fase, o aquecimento é geralmente lento com vários patamares de temperatura para liberação de gás adsorvido e produtos de redução gasosa, enquanto o material ainda apresenta porosidade aberta. Uma parte da fase dura reage com o ligante ainda sólido, novas fases podem ser formadas e o transporte de material através da difusão na superfície e no volume da peça leva à diminuição de alguma porosidade [2].

Segue-se a sinterização em presença de fase líquida (*LPS- Liquid Phase Sintering*), quando a temperatura é mais elevada do que a do ponto eutético do sistema. Os grãos da fase sólida devem apresentar solubilidade na fase líquida, o que aumenta a sua molhabilidade. À medida que o líquido é formado, vai ocupar o espaço vazio entre os grãos sólidos, o que pode induzir o seu rearranjo e a deformação viscosa do líquido. As forças capilares geradas vão promover a aproximação das partículas [2]. Devido ao rearranjo das partículas é eliminada a porosidade e obtém-se um material final densificado. A densificação é mais rápida nesta fase de sinterização, devido à presença de fase líquida que facilita o transporte da matéria e a deformação viscosa. Para haver transporte de material por difusão atômica na fase líquida, é fundamental que haja boa molhabilidade do ligante no sólido e boa solubilidade do sólido no líquido [16].

As alterações microestruturais que acontecem durante a sinterização com fase líquida podem ser descritas por três estágios distintos, segundo Cannon e Lennel [16]: (I) o estágio inicial, que é descrito pelo fluxo viscoso do fluído no qual ocorre um rearranjo das partículas; (II) o intermédio, onde ocorre solução/reprecipitação e se dá o maior empacotamento das partículas e (III) o estágio final de coalescência, no qual há um abrandamento da densificação.

No estágio inicial, a densificação é rápida, devido à força capilar exercida nas partículas sólidas pelo líquido que promove a eliminação dos poros. Para que haja densificação, é necessário ter em conta três requisitos [16]: existência de uma quantidade considerável de fase líquida, solubilidade apreciável do sólido no líquido e molhabilidade elevada do ligante. No estágio de solução-precipitação há acomodação dos grãos tendo em conta a sua forma, há dissolução dos grãos menores e reprecipitação de grãos maiores. No último estágio ocorre principalmente crescimento de grão e alteração da sua forma. A densificação é mais intensa nos dois primeiros estágios [16].

O sinter-HIP é um processo de sinterização composto por duas fases e que é amplamente usado na sinterização industrial de carbonetos cementados. Inicialmente o material é sinterizado em atmosfera inerte para controlar o teor de carbono e evitar reações de oxidação e, depois da obtenção de poros fechados, o vácuo é substituído por gases inertes que se encontram a alta pressão. Esta é uma das técnicas de sinterização mais utilizada e permite a eliminação total de porosidade, a obtenção de grãos com tamanhos reduzidos e propriedades mecânicas melhoradas. Para além desta técnica, também é utilizada a sinterização de cermetos em atmosferas redutoras como hidrogénio, nitrogénio e argon [17]. No caso deste tipo de sinterização, as reações em fase gasosa durante a sinterização são importantes para as propriedades finais dos cermetos, uma vez que são

influenciadas por componentes reativos e pela pressão da atmosfera do forno. As pressões parciais de hidrogénio, nitrogénio ou árgon na atmosfera do forno podem alterar o balanço de carbono dos cermetos, sendo por isso necessário fazer um bom controlo destes fatores. A pressão de gás afeta a taxa de transporte de massa através da fase gasosa, a termodinâmica da reação dos gases e formação de óxidos [18].

Segundo T. Gestrich et al [18], a presença de uma atmosfera com nitrogénio influencia as reações gasosas e o balanço de carbono presente no cermeto, uma vez que pode haver substituição de C por N. De modo a diminuir a desnitrificação dos cermetos durante o processo de sinterização e manter o rácio atómico no $Ti(CN)$, a utilização de uma atmosfera com nitrogénio poderá ser uma boa solução.

H.Xiong et al [17], estudaram as diferenças entre a sinterização de cermetos em atmosfera de árgon e atmosfera de vácuo. Observaram que a sinterização com atmosfera de árgon permite a obtenção de uma microestrutura mais uniforme e a aceleração do processo de dissolução e precipitação. Os cermetos sinterizados em árgon apresentam valores de dureza mais baixos e de tenacidade à fratura mais elevados, comparativamente à sinterização em vácuo, o que não é favorável para a melhoria das propriedades mecânicas.

Em qualquer tipo de sinterização, o tempo e temperatura de sinterização são também variáveis relevantes e de importância fulcral no desenvolvimento microestrutural. Com o aumento da temperatura de sinterização, a microestrutura dos cermetos torna-se mais uniforme, as reações entre os componentes é completa e é possível obter uma densificação adequada. Para a obtenção de uma boa combinação de propriedades mecânicas, a temperatura de sinterização deverá ser entre $1430^{\circ}C$ e $1480^{\circ}C$, no entanto, estes valores vão depender da composição específica do cermeto. Em relação ao tempo de sinterização, normalmente é utilizado um patamar com duração de 60 minutos, de modo a evitar a formação de um cermeto com porosidade e baixa coesão entre a fase dura e a fase ligante [19].

2.5 – Microestrutura dos cermetos

Em relação à microestrutura dos cermetos, a presença de $Ti(CN)$ e dos diferentes carbonetos vai levar à formação de uma estrutura muito específica destes materiais denominada 'core-rim'. Esta pode ser separada em duas fases com a mesma estrutura cristalina (fcc), denominadas núcleo (core) e aro (rim), e resultam das reações entre as fases duras dos carbonetos e da solução-reprecipitação durante a sinterização com fase

líquida. Esta microestrutura é essencialmente formada através do mecanismo de dissolução-reprecipitação durante a sinterização. A dissolução das partículas cerâmicas de Ti(CN) e dos carbonetos secundários presentes (WC, Mo₂C, NbC ou TaC) na fase líquida é acompanhada pela reprecipitação de um carboneto complexo nos grãos não dissolvidos de Ti(CN) durante o aquecimento do processo de sinterização. Estes grãos vão ser o núcleo, enquanto que o aro é um carboneto complexo, formado por todos os carbonetos presentes (Ti, Mo, W, Nb, Ta) (CN) [20]. Na Figura 8 é apresentada uma microestrutura deste tipo, típica de um cermeto.

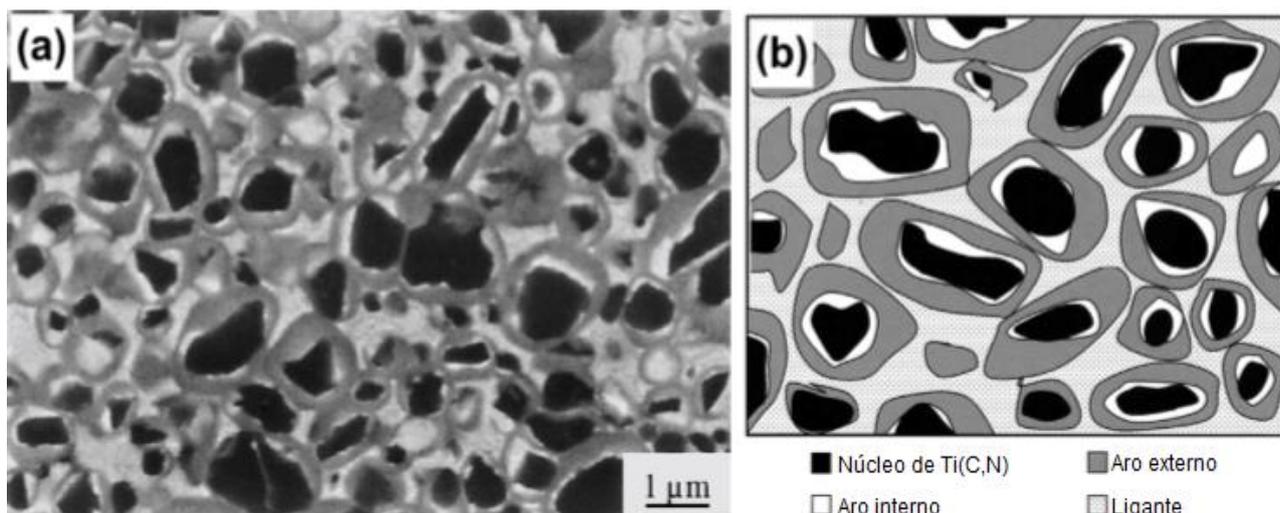


Figura 8- Microestrutura típica de um cermeto a) com respetiva identificação de diferentes zonas b) [2].

Através da análise da microestrutura, é possível observar que os núcleos constituídos por Ti(CN) apresentam cor preta, enquanto que os aros formados por carboneto complexo possuem cor cinzenta. Para além dos aros cinzentos, algumas composições podem apresentar formação de um aro interno mais claro, que possui a mesma composição química. Esta diferença de cores entre os aros corresponde às diferenças entre as concentrações de metais pesados presentes, devido ao facto de metais mais pesados, como W e Mo, apresentarem uma cor mais clara do que o Ti em microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Tal está relacionado com o número atómico de cada elemento: W (74), Mo (42) e Ti (22); quanto maior for o número atómico e a concentração presente, mais clara será a cor que apresenta. Assim sendo, o aro vai ser composto por metais mais pesados do que o núcleo e o aro mais claro vai ter maior concentração destes elementos pesados, em relação ao aro cinzento [10]. O ligante de cor esbranquiçada é essencialmente composto por Ni (28) e Co (27).

É de salientar que a formação da estrutura do aro só acontece em cermetos que contenham carbonetos secundários. Na presença de apenas TiC e Ti(CN) com ligante de Ni/Co só existe presença do núcleo e do ligante na microestrutura [20].

Como já foi referido, o aro pode ser distinguido entre aro interno e aro externo, tendo em conta que o interno é desenvolvido durante a sinterização no estado sólido, antes da temperatura eutética, enquanto que o externo é formado durante a sinterização na fase líquida [21]. Assim, o aparecimento da estrutura 'core-rim' começa com a formação de um aro interno com uma espessura muito reduzida e acaba com a formação de um segundo aro externo, já na sinterização em fase líquida, através do mecanismo de dissolução-reprecipitação [20].

É a formação do carboneto complexo que permite a melhoria de molhabilidade da fase do ligante na fase dura. Por outro lado, vai inibir a aproximação das partículas de Ti(CN) entre si, impedindo o seu crescimento e permitindo que a fase mais dura esteja dispersa uniformemente, o que vai ter um impacto grande nas propriedades mecânicas do material [20]. O mecanismo de formação da estrutura do aro e do núcleo, bem como as suas dimensões, é condicionado pela presença de uma fase líquida durante a sinterização e pela composição inicial dos cermetos, o que favorece a aparência desta microestrutura particular [20]. Fatores tais como tamanho de grão, quantidade de carbono (Figura 10) e atmosfera de sinterização podem também afetar fortemente o tipo de microestrutura [17].

As variações da composição vão gerar diferentes microestruturas, que influenciarão as propriedades dos materiais. Na Figura 9 estão representadas quatro microestruturas diferentes, correspondentes a diferentes composições. A base do cermeto (Ti(CN)+Ni) é igual em todas as composições que diferem entre si, pela adição de carbonetos secundários [12].

Na Figura 9 (a) foi adicionado Mo₂C e é visível que a microestrutura possui os núcleos mais pequenos em relação às restantes. Na Figura 9 (b) foi adicionado WC e os aros são maiores em relação à microestrutura com molibdénio. Na Figura 9 (c) a adição foi de NbC e é possível observar que os aros possuem tamanho similar à microestrutura com adição de WC e nem todos possuem núcleos pretos no seu centro. Por último, na Figura 9 (d) não se encontra adicionado nenhum carboneto e é possível observar que não há formação da microestrutura 'núcleo-aro'. Posto isto, é possível concluir que só há formação dessa estrutura quando há adição de carbonetos secundários, para além da fase maioritária de Ti(CN) ou TiC e da ligante Ni ou Co [12].

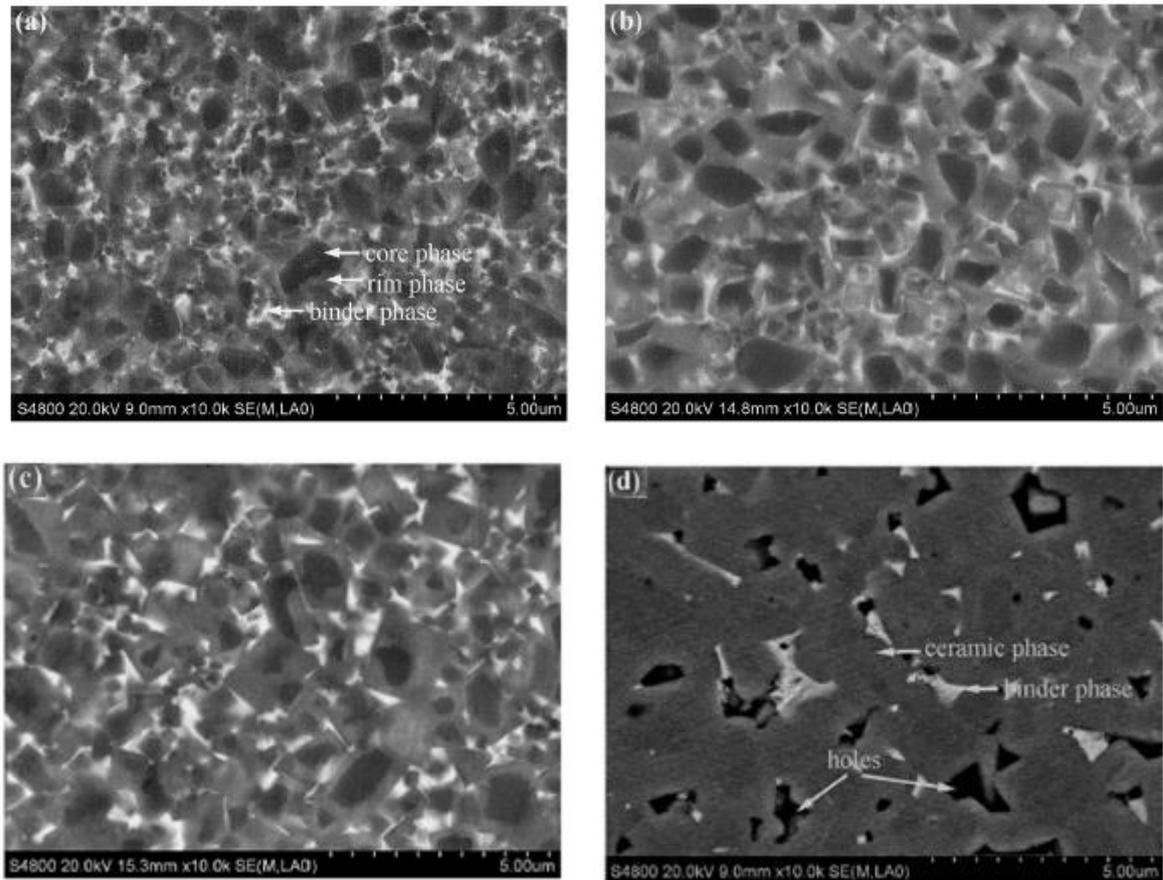


Figura 9- Microestruturas obtidas por SEM de diferentes cermetos à base de $Ti(CN)$ com adição de diferentes carbonetos: (a) Mo_2C ; (b) WC ; (c) NbC ; (d) sem adição [12].

Uma questão que é necessário abordar é o tipo de microestrutura formado quando há adição de NbC . Em vez de se formar a estrutura típica ‘núcleo preto-aro cinzento’, forma-se o que se pode chamar de ‘núcleo preto sem aro’ [14]. A principal diferença em cermetos com NbC é que, enquanto que na presença de carbonetos como Mo_2C ou WC , os locais de precipitação dominantes para a solução sólida são a superfície do $Ti(CN)$, formando a estrutura núcleo-aro, no caso dos cermetos com NbC , devido à sua baixa solubilidade no ligante, a superfície dos grãos de NbC pode constituir os locais de precipitação da solução sólida preferencial [14]. Quando a quantidade de NbC presente é baixa, inferior a 5%, as partículas precipitam-se nos grãos de $Ti(CN)$ e formam a típica estrutura ‘aro-núcleo’, no entanto, quando esta é superior, a quantidade de NbC que não se dissolveu e as zonas ricas em NbC aumentam [27]. Assim, a quantidade de locais de precipitação disponíveis para a solução sólida, que não a superfície do $Ti(CN)$, é maior e não se forma a estrutura ‘aro-núcleo’ [27]. Na Tabela 3 são apresentadas as solubilidades dos diferentes carbonetos em Ni e Co a $1400^\circ C$ [15].

Tabela 3- Solubilidades de carbonetos em ligantes metálicos a 1400°C [15].

Carboneto	Solubilidade em Ni (%)	Solubilidade em Co (%)
Mo ₂ C	36	39
WC	27	39
NbC	7	8.5

Como é possível observar, a solubilidade do Mo₂C e do WC em ambos os ligantes é muito superior à do NbC. Uma vez que estes são bastante solúveis no ligante, na sua presença, a quantidade de Ti(CN) que se dissolve vai ser baixa, sobretudo no caso do Mo₂C. Já no caso do NbC, a sua capacidade em se dissolver no ligante vai ser reduzida, dando origem a zonas ricas em carboneto [27]. De acordo com este cenário, o fator que impede a formação de uma microestrutura típica de um cermeto na presença de NbC é o facto de a sua solubilidade no ligante ser reduzida e haver formação de zonas ricas em NbC, que alteram o local da precipitação sólida [27]. É por este motivo que nas composições com presença de NbC se observaram zonas de 'núcleo preto sem aro' nas suas microestruturas.

A espessura do aro é uma característica importante devido ao impacto que tem nas propriedades finais dos cermetos e depende das diferentes quantidades de carbonetos presentes. É preciso que o aro possua um tamanho adequado, isto é, que não seja nem muito fino nem muito grosso. Desta forma, um cermeto com aro muito fino possui força de coesão e força interna entre a fase dura e o ligante bastante reduzidas, levando a que o cermeto tenha um desempenho comprometido devido à baixa resistência e fragilidade. No entanto, se for muito grosso, vai haver uma grande acumulação de tensões internas no núcleo, acabando por criar fissuras dentro da interface e acelerar a sua propagação [1] [20]. Há que ter em atenção o estado de tensão entre o núcleo e o aro nestas situações, uma vez que irão conduzir à diminuição da tenacidade à fratura dos cermetos, devido ao aumento das forças de tração na interface [20]. Na Figura 10 é possível observar uma representação de aros com diferentes espessuras, dependendo do teor de carbono, sendo que se considera a identificação X a do aro com o tamanho ideal, ou seja, entre 0.2 µm e 0.3 µm.

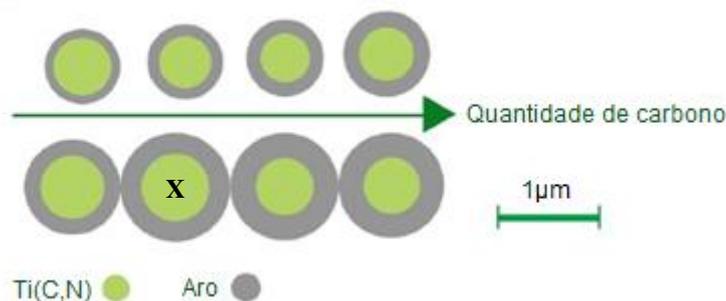


Figura 10- Variação da espessura do aro com a quantidade de carbono presente [17].

O controlo da espessura do aro é feito através da composição dos cermetos, sobretudo pela adição dos diferentes carbonetos, visto que são estes que levam à formação desta microestrutura. O principal efeito do Mo_2C é a diminuição do tamanho de grão; logo, os núcleos pretos vão possuir menor tamanho aquando da sua presença, como se observou na Figura 9 a) [4]; já no caso de adição de WC, o principal efeito observado na Figura 9 b) é no crescimento do aro, uma vez que, sendo este um carboneto bastante solúvel, uma maior quantidade de W é dissolvido, formando maior quantidade de carboneto complexo [10]; a presença de NbC vai gerar um aumento da fração volúmica do aro, uma vez que estes serão maiores e nem sempre possuem um núcleo no seu centro, como se observa na Figura 9 c). A quantidade de carbono presente também será um fator a ter em consideração. Grandes quantidades de carbono no sistema vão acelerar o processo de dissolução-precipitação devido ao aumento da rapidez da precipitação de W e Mo. Com a aceleração deste processo, vai haver uma maior quantidade de carbonetos a precipitar, dando origem a uma espessura de aro maior e tamanho de núcleo menor, como se representa na Figura 10 [20]. O tamanho de grão das matérias-primas também é um fator a considerar. Quanto maiores forem os grãos, maiores serão as espessuras do núcleo e do aro, como se observa na Figura 10 [1].

2.6- Propriedades dos cermetos vs. metal duro

Os cermetos aparecem nos dias de hoje como candidatos estabelecidos para a utilização em ferramentas de corte, uma vez que, como já referido, possuem elevada resistência ao desgaste, boa dureza a temperaturas elevadas, grande estabilidade química, baixo coeficiente de corrosão, quando em contacto com outros metais, e resistência à deformação térmica [4,5]. Em comparação com o metal duro, estes cermetos

são mais resistentes à oxidação e possuem dureza mais elevada a altas temperaturas, sendo estes os principais incrementos necessários às ferramentas de corte para maquinação rápida [5].

Os cermetos apresentam as seguintes vantagens relativamente aos carbonetos sinterizados:

- Menor coeficiente de atrito;
- Maior resistência à oxidação em virtude da elevada estabilidade química do TiC;
- Maior dureza a quente, pois o TiC possui uma dureza de aproximadamente 3200 HV.

Os cermetos são adequados ao debaste ligeiro e acabamento de aços, não ligados, ligados ou ainda inoxidáveis. São, contudo, geralmente inadequados para desbastes pesados e para maquinação de ligas não ferrosas (Al, Cu, Ni) [22].

Depois de apresentadas as diferenças entre metal duro e cermetos, a nível de composição e microestrutura, nos capítulos anteriores, é necessário comparar e avaliar as propriedades mecânicas destes dois tipos de carbonetos cementados. Na Figura 11 [23] é apresentado um gráfico com a variação da dureza e da tenacidade de diferentes materiais de alta dureza. É possível observar que os cermetos possuem valores de dureza mais elevados em relação ao metal duro, apresentado como carboneto cementado. Já em relação à tenacidade, é observado o contrário, uma vez que com o aumento da dureza há um comprometimento desta propriedade mecânica.

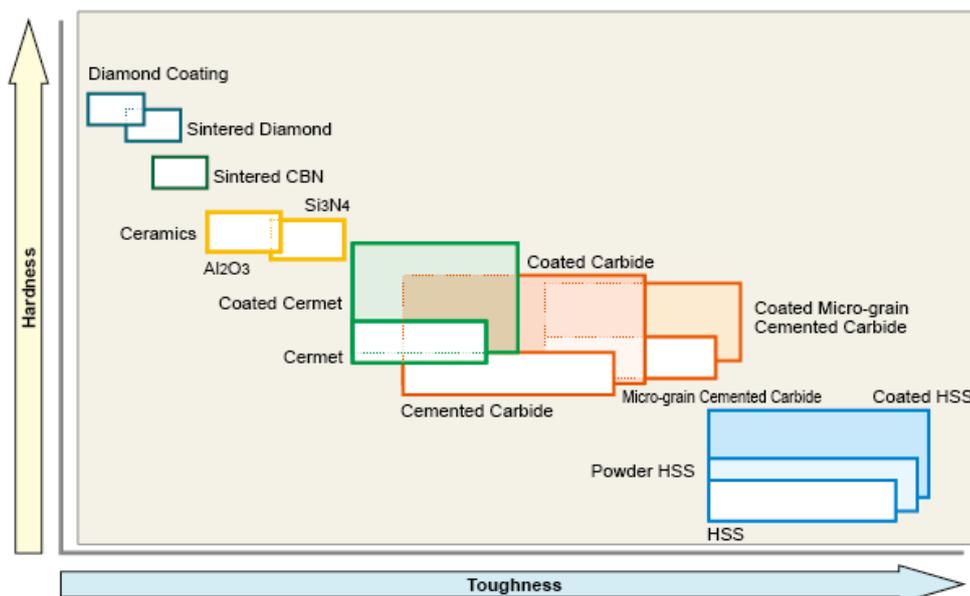


Figura 11- Dureza versus tenacidade para materiais de alta dureza. [23].

As tabelas 4 e 5 resumiriam um conjunto de propriedades dos cermetos e do metal duro. Na Tabela 4 são apresentadas propriedades de metal duro e de cermetos de um modo genérico, abrangendo diferentes quantidades de ligante e diferentes granulometrias. Apesar de ser uma comparação com cermeto à base de TiC e não Ti(CN), os valores foram tidos em conta, dada a sua similaridade de propriedades.

Tabela 4- Comparação de propriedades entre um metal duro e um cermeto à base de TiC [2].

Propriedade	Carboneto cementado WC-Co	Cermeto à base de TiC
Densidade, g/cm³	9.0-15.0	5.0-9.0
Dureza Vickers, HV	800-1900	1500-2200
Resistência à rotura transversa N/mm²	1000-3000	900-1800
Resistência à rotura transversa a quente (1000°C), N/mm²	900-1500	600-1500
Resistência à compressão, N/mm²	4000-7000	3000-5000
Coefficiente de expansão térmica, 10⁻⁶/ K⁻¹	400-680	300-450

Mesmo através de uma análise geral, é perceptível que ambos os materiais possuem propriedades bastantes distintas. Um dos fatores mais relevante é a densidade, visto que a do metal duro é muito superior à do cermeto, quase o dobro, o que está relacionado com a densidade dos seus constituintes. Este é um aspeto significativo, pois é possível produzir quase o dobro com a mesma quantidade de pó, em termos volúmicos, comparativamente ao metal duro. Também na dureza é possível observar diferenças, uma vez que os cermetos conseguem atingir valores mais elevados do que o metal duro. Ao aumento da dureza encontra-se associada a redução da resistência à fratura, onde os cermetos apresentam valores mais baixos. No entanto, quando esta propriedade é avaliada a quente, os cermetos conseguem manter uma gama de valores semelhante à obtida a frio, o que está associado à sua capacidade para manter as propriedades mecânicas quando há aumento de temperatura. Contrariamente a este comportamento, há uma grande diminuição da gama de valores apresentada pelo metal duro, uma vez que as propriedades deste material se deterioram quando a temperatura é elevada, neste caso 1000°C. Analisando os coeficientes de expansão térmica, é possível observar que os valores

apresentados pelos cermetos são mais reduzidos, o que permite concluir que estes possuem maior resistência ao choque térmico, em comparação com o metal duro.

Na Tabela 5 são comparadas composições específicas dos dois tipos de materiais, retiradas da literatura.

Tabela 5- Comparação de propriedades entre metal duro e cermetos.

Composição	d (g/cm³)	Tamanho de grão (µm)	HV10 (MPa)	TRS (MPa)	K_{1C} (MPa. m^{1/2})	Ref.
Ti(CN):65% WC:20% Mo ₂ C: 5% TaC:5% Co:7.5% Ni: 7.5%	-	(1.0-2.0)	1497	1690	13.5	[5]
Ti(CN):53.2% WC: 18% Mo ₂ C: 10% Ni: 10% Co: 8% C: 0.8%	7.09	(0.76-2.5)	1581	2105	10.6	[17]
Ti(CN):55.5% WC:15% Mo ₂ C: 10% TaC:5% Co:7.25% Ni: 7.25%	-	1.15	1820	1500	-	[13]
WC: 85% Co: 15%	14.00	(1.3-2.5)	1200	3200	15.2	[3]

Como é possível observar pelas composições apresentadas na tabela, os cermetos possuem uma composição mais complexa e com mais componentes. Através da análise dos valores apresentados, é possível observar que os dois materiais apresentam propriedades distintas. Tal como se observou na Tabela 4, existe uma grande diferença nos valores da densidade, tendo o cermeto cerca de metade do valor de densidade do

metal duro. Relativamente à dureza, os valores dos cermetos são mais elevados, ou seja, estes conseguem atingir durezas entre 25% e 35% superiores às do metal duro. Com o aumento do valor da dureza, há um comprometimento da tenacidade à fratura dos cermetos, ou seja, estes são significativamente mais frágeis e menos resistentes à fratura, como se pode observar pelos valores de tenacidade à fratura K_{1C} (Tabela 5), apresentando o metal duro valores mais elevados do que os cermetos.

Na Figura 12 apresenta-se um gráfico que mostra as diferenças no desgaste da aresta de dois cermetos com TiC e Ti(CN) e de um metal duro, no torneamento de um aço AISI 4340, com operações de acabamento e velocidade de corte de 230 m/min.

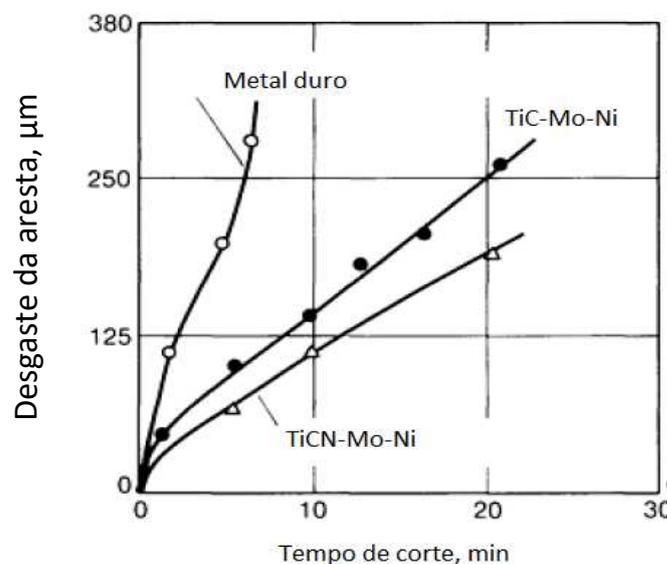


Figura 12- Comparação do desgaste da aresta de dois cermetos e de um metal duro no torneamento de um aço AISI 4340 [8].

Através da análise desta figura, podem observar-se diferenças de comportamento entre os três materiais. Comparando o material com TiC e com Ti(CN), o segundo possui uma maior resistência ao desgaste, o que torna os cermetos com Ti(CN) uma melhor escolha em relação aos que possuem apenas TiC, como já antes foi analisado. Já a comparação entre o metal duro e ambos os cermetos revela que estes são mais resistentes ao desgaste e permitem, por isso, a utilização de velocidades de corte mais elevadas.

Capítulo 3- Processamento pulverometalúrgico da Palbit

Este projeto foi realizado na empresa *Palbit S.A.* A empresa começou o seu trabalho como '*Minas e Metalurgia*' em 1916 e nessa altura a atividade principal era a exploração mineira e o comércio de metais e seus derivados [24]. Em 1941 foi adquirida pelo grupo SAPEC e iniciou a produção de ferramentas para perfuração mineira em aço, passando, mais tarde, para a expansão de outras atividades como a produção de ferramentas em metal duro, bem como a produção de peças anti-desgaste. A primeira linha de produção de pós de tungstênio e mistura de WC-Co foi criada em 1952. Atualmente, desenvolve ferramentas de corte e desgaste em metal duro para vários setores da indústria (automóvel, moldes e matrizes, aeroespacial e metalomecânica). A área com maior volume de negócios da empresa é a de ferramentas de torneamento, furação e cortes para fresagem e ferramentas [24].

Os produtos industriais à base de carbonetos são produzidos pelo processo de pulverometalurgia, partindo maioritariamente de pós de WC e Co como matéria-prima. Na Palbit, o processo de produção passa por várias etapas, começando pela preparação das misturas de pós, seguindo-se a moagem, secagem e granulação, prensagem, remoção de lubrificante utilizado na prensagem, sinterização, e por fim, operações de acabamento (retificação, polimento, revestimento). Neste capítulo será descrito o processamento utilizado para o metal duro, que se encontra ilustrado na Figura 13 [25].

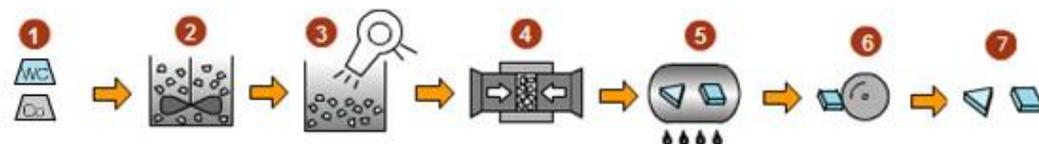


Figura 13- Esquema representativo do processo de produção de peças em metal duro: (1) preparação dos pós, (2) moagem, (3) secagem e granulação, (4) prensagem, (5) sinterização, (6) retificação, (7) produto final. Adaptado de [25]

Matérias primas

As matérias primas utilizadas na produção do metal duro chegam sob a forma de pós e a matéria prima principal WC é classificada de acordo com o tamanho médio de grão, segundo uma distribuição que se encontra na Tabela 6.

Tabela 6- Classificação do tamanho de partícula do carboneto de tungstênio (WC) [26].

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

Os diferentes pós de carbonetos e de ligante de Co são adicionados nas quantidades adequadas, a fim de obter a composição que se pretende produzir. Para cada composição é ajustada a quantidade de carbono, consoante o teor de carbono e oxigénio presente nas matérias-primas e o teor de cobalto, de forma a não haver formação de fases indesejadas, como grafite e fase eta, durante a etapa de sinterização. Para além de carboneto de tungstênio e cobalto, podem estar presentes outros carbonetos, tais como NbC/TaC e Cr_3C_2 , em pequenas quantidades (<1%), de modo a controlar o crescimento do grão e melhorar as propriedades mecânicas dos materiais finais.

Moagem

Depois de preparada a composição, os pós são moídos de forma a obter uma mistura homogénea quer a nível de composição química quer de granulometria. O principal objetivo é, não só a redução de tamanho, mas também a distribuição uniforme entre as partículas da fase dura e do ligante. A moagem é feita num moinho de bolas de WC-Co a fim de evitar a contaminação dos pós. Os pós da composição que se pretende produzir são introduzidos no moinho de bolas juntamente com um solvente, neste caso o tolueno, e é adicionado um composto orgânico, parafina ou polietilenoglicol, após 24 horas de moagem. A adição deste composto pretende facilitar a escoabilidade dos grânulos, diminuindo o atrito entre os mesmos e as paredes do molde no processo de prensagem e também impedir a oxidação das partículas, à medida que vão sendo reduzidas em tamanho. Esta adição é feita depois de tantas horas de moagem, em virtude do aumento de temperatura dentro da câmara do moinho, que irá facilitar a dissolução da parafina e uniformização com a mistura. O modo como ocorre a moagem é bastante importante, uma vez que vai definir o sucesso da prensagem dos pós.

Secagem e destilação

No final da moagem, é necessário retirar o tolueno adicionado, sendo realizado um processo de destilação após saída do moinho e posterior secagem para haver remoção total. Desta forma, a mistura será constituída apenas pelos pós e parafina.

Granulação

Nesta fase do processo, as partículas do pó produzido por moagem possuem uma forma geométrica irregular e podem estar aglomeradas, dificultando a sua escoabilidade e homogeneidade. É, por isso, efetuado um processo de granulação num tambor que possui agitação e tem como objetivo a produção dos grânulos arredondados, o que irá facilitar o processo de prensagem. Os pós passam por duas malhas, processo após o qual, devido à agitação, ficam com a forma e tamanho pretendidos. No fim deste processo é possível obter grânulos com a geometria adequada, bem como o tamanho e a distribuição do tamanho de grão para o processo de prensagem. Normalmente os grânulos são distribuídos em 2 classes, i.e, >150 μm (granulado fino) e 150-250 μm (granulado grosso).

Prensagem

Depois de granulado, o pó é compactado numa prensa para obter a geometria pretendida. O desenvolvimento e a conceção da ferramenta de prensagem são efetuados internamente na Palbit. A prensagem pode ser realizada através de prensas uniaxiais ou isostáticas. A prensagem uniaxial pode ser realizada manualmente ou através de um sistema numérico computacional (CNC). A força de compactação utilizada é entre 150 e 200 MPa, obtendo-se uma amostra com uma densidade relativa entre 50% e 60%. A prensagem isostática é realizada a frio e manualmente (CIP- *Cold Isostatic Pressing*), e nela é utilizado um fluído à base de água ou óleo para aplicar pressão de 200MPa num molde onde está o pó que se pretende prensar, à temperatura ambiente. Desta forma, vai haver uma distribuição uniforme da pressão no material compactado que se encontra no molde. Na Figura 14 é possível observar uma representação esquemática da prensagem isostática a frio.

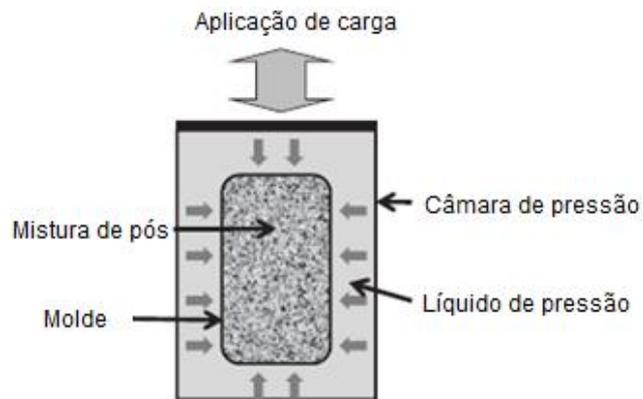


Figura 14- Representação esquemática da prensagem isostática a frio [25].

Neste processo obtém-se uma peça compactada com 50% a 60% da densidade teórica, sendo que ainda são caracterizadas pela baixa resistência mecânica que só pode ser ultrapassada através de sinterização. Consoante o tipo de material e a composição que se quer prensar, é necessário haver ajuste dos parâmetros para obter uma boa prensagem, sem porosidade nem fissuras. Quando tal não é conseguido, as peças são rejeitadas e é necessário novo ajuste.

Desparafinação e sinterização

Após o processo de prensagem, é necessária a remoção do composto orgânico, neste caso, a parafina. Esta etapa ocorre antes da sinterização, na qual as peças formadas são aquecidas em tabuleiros de grafite até à temperatura de 600°C, gerando pré-sinterização destas, e é atingido um patamar de temperatura capaz de eliminar o composto orgânico. Se esta etapa não se realizasse e a parafina fosse sujeita às altas temperaturas da sinterização, iria haver decomposição da mesma e libertação de carbono, que poderia interferir com a estequiometria da composição. Para que haja escoamento do composto orgânico, é utilizada uma corrente de hidrogénio que vai funcionar como meio de transporte. Depois deste processo as peças já possuem alguma resistência mecânica.

Após a remoção do composto orgânico, segue-se o processo de sinterização, o qual é realizado num forno Sinter-HIP, onde é garantida uma densificação próxima dos 100%, devido à aplicação de uma pressão externa na última fase de sinterização. A sinterização do metal duro ocorre em presença de fase líquida que envolve os grãos da fase dura, eliminando a porosidade e densificando as peças. É realizado um ciclo com uma temperatura de 1480°C, durante 1h, numa atmosfera de hidrogénio e argón, a uma pressão de 25 bar.

Para além deste ciclo, na Palbit é possível realizar um ciclo desparafinação e sinterização direta (DSD). Trata-se de um ciclo onde a desparafinação e a sinterização são realizadas no mesmo forno e no mesmo ciclo térmico. Durante a sinterização são atingidos dois patamares, um de desparafinação e outro de sinterização com HIP. Este ciclo ocorre a uma temperatura de 1450°C, durante 1h, e com uma pressão de 30 bar, sendo efetuado um patamar para remoção da parafina.

Acabamento e revestimentos

Após a etapa de sinterização, segue-se a etapa de acabamento, onde as peças são sujeitas a maquinação e processos de revestimento, através do método de deposição física em vapor (PVD) ou deposição química em vapor (CVD). Com a técnica de CVD são aplicados revestimentos de TiN, Ti(CN) e CrN. Já por técnica PVD é feita deposição de TiALN, TiN e AlTiN+Al₂O₃. Estes revestimentos são aplicados nas ferramentas de corte uma vez que melhoram o seu desempenho, permitindo uma melhor resistência ao desgaste à qual está associada o aumento do tempo de vida útil da ferramenta para o dobro, permitindo um maior tempo de maquinação da ferramenta.

Capítulo 4- Metodología experimental

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver composições de cermetos à base de Ti(CN), de forma a que estes possam substituir as tradicionais composições de metal duro (WC-Co) em aplicações de maquinação para acabamento a altas velocidades. As composições serão manipuladas com a adição de carbonetos secundários como NbC e Mo₂C, mantendo fixo o teor e composição do ligante metálico (Ni/Co) e de WC. O efeito da adição destes carbonetos no processamento, no desenvolvimento estrutural e microestrutural e nas propriedades mecânicas será investigado e correlacionado.

Para a produção dos cermetos foi utilizado um processamento semelhante ao do metal duro descrito no capítulo 3, onde as principais diferenças foram as matérias primas utilizadas e as operações de acabamento, uma vez que as ferramentas não foram sujeitas a revestimento.

4.1- Matérias primas e composições produzidas

De forma a averiguar o efeito da adição de carbonetos secundários, como o carboneto de molibdénio (Mo₂C) e o carboneto de nióbio (NbC), foi selecionada a composição base, designada por 0Mo0Nb na Tabela 7 a), com carbonitreto de titânio (Ti(CN)) com 15%pp de ligante de níquel (Ni) e cobalto (Co) e com 18%pp de WC. Os carbonetos secundários Mo₂C e NbC foram adicionados à composição base num teor global de 10%pp e variando a proporção dos carbonetos, desde só Mo₂C ou NbC (10%pp) a 5%pp de cada um (5%pp Mo₂C+ 5%pp NbC). A estes componentes foi adicionada uma quantidade de carbono (C) de modo a não haver formação de fases secundárias. Na Tabela 7 a) são apresentadas as composições produzidas, na Tabela 7b) a composição nominal elementar para todas as composições e na Tabela 8 informações acerca dos pós utilizados. As percentagens referem-se a percentagem em peso.

Tabela 7 a) - Matérias primas e composições produzidas.

Composição/ Designação	Ti(CN)	WC	Co	Ni	Mo₂C	NbC	C
0Mo0Nb	67	18	7.5	7.5	0	0	0.8
10Mo	57	18	7.5	7.5	10	0	0.8
10Nb	57	18	7.5	7.5	0	10	0.8
5Mo5Nb	57	18	7.5	7.5	5	5	0.8

Tabela 7 b) – Composição nominal elementar para todas as composições.

Composição	Ti	W	Co	Ni	Mo	Nb	C	N
0Mo0Nb	52.7	16.9	7.5	7.5	0	0	8.2	7.2
10Mo	44.9	16.9	7.5	7.5	9.4	0	7.7	6.1
10Nb	44.9	16.9	7.5	7.5	0	8.8	8.3	6.1
5Mo5Nb	44.9	16.9	7.5	7.5	4.7	4.4	8	6.1

Tabela 8- Informações acerca o fornecedor e o tamanho de partícula dos pós utilizados nas misturas.

Pós	Ti(CN)	WC	Co	Ni	Mo₂C	NbC
FSSS* (µm)	1.5	0.80	1.4	2.3	1.8	0.9
Fornecedor	Treibacher	H.C. Starck	Freeport	Ampere	H.C. Starck	H.C. Starck

*Tamanho médio de partícula (FSSS- Fisher Sub Sieve Sizer)

4.2- Processamento

As composições apresentadas foram preparadas nas quantidades de 10 kg e foram posteriormente processadas segundo as etapas utilizadas na Palbit, descritas no capítulo anterior, nomeadamente moagem, prensagem, desparafinação e sinterização num forno Sinter-HIP.

Moagem, Secagem e Granulação

Após a pesagem dos pós foi realizada a etapa de moagem, num moinho de bolas de metal duro com a adição do solvente (tolueno). O processo demorou 48h, com uma velocidade de 17 ± 1 rotações por minuto. A introdução de 2% de lubrificante (parafina) foi feita 24h depois do início da moagem, a fim de facilitar a dispersão e homogeneização do composto orgânico.

Foi preparado um banho de 10 kg de pó, utilizando cerca de 40 kg de esferas de metal duro como corpos moentes. A velocidade do moinho corresponde a 70%-80% da velocidade crítica, de forma a haver redução do tamanho de partícula. Se a velocidade for muito elevada não permite que o esmagamento das partículas seja realizado e se for muito

reduzida não vai permitir que a carga suba e seja feita a redução de partícula. Para além disso, a esta velocidade há maior dispersão do ligante na fase dura.

Depois de efetuada a moagem, a suspensão é colocada em destiladores durante 8h a 90°C de modo a efetuar a remoção do solvente.

O pó é posteriormente passado por duas malhas em vibração para realizar o processo de granulação, de modo a ficar com a distribuição granulométrica adequada.

Prensagem

A prensagem é uma etapa fundamental na indústria de pulverometalurgia, uma vez que se pretende obter compósitos já com alguma resistência mecânica.

A etapa de prensagem foi realizada numa prensa uniaxial. O processo começou com a pesagem de pós, sendo posteriormente introduzido na matriz e aplicada uma força de cerca de 1,8 toneladas (Pressão ~100MPa), de modo a obter um provete com as dimensões 24,24 x 7,8 x 6,35 mm, em verde. Para obter estas dimensões, a força aplicada e a quantidade de pó utilizado variam consoante o material que se quer prensar. Uma vez que os cermetos possuem uma densidade mais baixa do que o metal duro, a quantidade de pó necessária para produzir os provetes é menor. Na Figura 15 é possível observar um esquema que demonstra como ocorre o processo de prensagem.

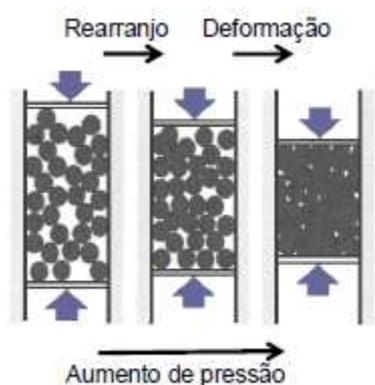


Figura 15- Esquema representativo da etapa de prensagem uniaxial [3].

Desparafinação e sinterização

Para o primeiro ciclo de sinterização é feita a desparafinação das amostras antes do processo de sinterização. As amostras são colocadas em fornos a 600°C, em atmosfera de hidrogénio, onde ocorre a remoção da parafina e uma pré-sinterização. Quando são atingidos os 400°C, a parafina é removida por sublimação, com o auxílio de hidrogénio, que serve como meio de transporte para o seu escoamento. A etapa de sinterização foi

realizada de acordo com os parâmetros utilizados para o metal duro e estes encontram-se descritos no capítulo 3.

Foram processadas geometrias específicas previamente definidas para ensaios de vida útil (Figura 16), os quais, após o processo de sinterização, sofreram etapas de retificação periférica e retificação de quebra aparas.

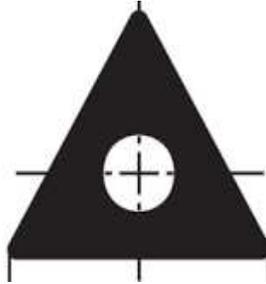


Figura 16- Geometria específica utilizada para os ensaios de vida útil.

4.3- Caracterização da mistura de pós

4.3.1-Escoabilidade

Os ensaios de escoabilidade são importantes para prever o comportamento de um determinado pó no empacotamento das partículas no enchimento das matrizes de prensagem, fator que também está relacionado com a densidade aparente do pó e o tamanho de partícula.

De forma a medir a escoabilidade dos pós, foi utilizado o equipamento apresentado na Figura 17, denominado Funil de Hall. O pó granulado foi colocado no copo em forma de funil (1) e deixado escorrer até encher o copo que se encontra em baixo (2). Depois do copo estar cheio, o granulado foi nivelado com o auxílio de uma espátula, a fim de remover o excesso de granulado. De seguida, o copo em forma de funil foi tapado com o dedo, e o granulado introduzido novamente dentro do funil. Quando se retirou o dedo do fundo do funil, acionou-se o cronómetro e foi contado, em segundos, o tempo que todo o pó demorou a cair. O copo de baixo possuía 25 cm³ de volume.

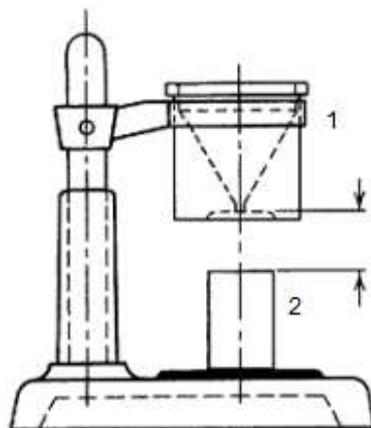


Figura 17- Funil de Hall.

4.3.2- Densidade aparente

O mesmo equipamento (funil de Hall) foi utilizado para calcular a densidade aparente. Para o efeito, foi colocado o copo (2) em cima da balança e esta foi tarada. Encheu-se o copo e pesou-se, com o objetivo de saber o peso de 25 cm³ de pó. Após o conhecimento deste valor, foi aplicada a equação 1 e calculada a densidade aparente (g/cm³).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 1})$$

4.4- Caracterização após sinterização

4.4.1- Densidade

Para o cálculo da densidade das amostras sinterizadas foi utilizado o método de Arquimedes, através da norma ISO 3369, onde se determinou a massa das amostras em ar (m_1) e imersas em água (m_2). Foi utilizada a equação 2 para determinar a densidade das amostras, onde ρ_1 é a densidade do líquido. Para a medição da densidade foi utilizada água destilada.

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_1}{m_1 - m_2} \quad (\text{Equação 2})$$

4.4.2- Perda de peso

De modo a controlar as perdas de peso das amostras durante o processo de sinterização, foi aplicada a equação 3, onde m_i é o peso inicial da amostra e m_f é o peso da amostra depois do processo de sinterização.

$$\%pp = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

4.5- Caracterização estrutural

A fim de identificar as fases cristalinas presentes, as análises de caracterização cristalográfica foram realizadas num difratômetro de raios X. As amostras sinterizadas foram desaglomeradas com o objetivo de serem analisadas em forma de pós. Foi utilizado o equipamento Rigaku-Radiation Shield Bruker, onde a difração ocorre através de um feixe gerado numa ampola de cobre, cujo comprimento de onda é $K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$. Para diminuir o efeito de fluorescência, foi utilizado um monocromador de grafite localizado entre o cintilador e a amostra, o que resulta numa melhoria e aumento de resolução dos difratogramas. Os feixes são gerados por aplicação de tensões de 40kV e 30 mA. O equipamento dispõe de um processador que garante a aquisição, tratamento de dados e classificação das diferentes fases cristalográficas, de acordo com as fichas indexadas.

Durante os ensaios, os ângulos de varrimento selecionados para a aquisição de dados variaram entre 20° e 115° e um 'tempo de passo' de 0.02s.

4.6- Caracterização microestrutural

4.6.1- Microscopia ótica

Ao longo deste trabalho, a microscopia ótica foi utilizada em diversas etapas, nomeadamente na obtenção de imagens das indentações, de forma a calcular a dureza e tenacidade à fratura da amostra, análise de porosidade e auxílio durante o polimento de amostras para EBSD. O microscópio ótico utilizado foi o Nikon Microphot e as imagens foram obtidas através do dispositivo de captura de imagem Infinity1-3C-NS, acoplado ao microscópio e do software Infinity Capture.

Na indústria do metal duro, a microscopia ótica é muito importante, uma vez que, após fazer ataque com uma solução de Murakami, é possível observar se há presença de fases indesejadas, como grafite livre e fase eta. Para tal, é necessária a observação de superfícies polidas, com o mesmo polimento indicado na secção seguinte (4.6.2).

A utilização do microscópio ótico na indústria é uma mais valia, pois permite a análise da porosidade de amostras. Para a medição da porosidade é seguida a norma ISO 4505.

4.6.2- Microscopia eletrónica de varrimento SEM

Para a análise das microestruturas dos materiais produzidos, foi utilizada microscopia eletrónica de varrimento, uma vez que permite a obtenção de imagens de alta qualidade e resolução. Foram utilizados dois equipamentos diferentes: Hitachi SU-70 e Hitachi S4100. O equipamento Hitachi SU-70 tem uma resolução de 1 nm a 15kV e um potencial máximo de aceleração de 30kV. Este está equipado com detetor de eletrões secundários e retrodifundidos e permite microanálises de dispersão de energia de raio-X/detetor (Brunker, Quantax 400). O equipamento Hitachi S4100 possui um potencial de aceleração de 30kV e está equipado com detetores de eletrões secundários e retrodispersados e análise química por espetroscopia de dispersão de energias de raios-X (EDS) Rontec.

Para a análise de microestrutura, a microscopia eletrónica de varrimento requer amostras polidas e, para isso, foi realizada a seguinte preparação: embutimento das amostras em resina acrílica, utilizando o equipamento Struers CitoPress-5, polimento em lixas de 54 µm e 18 µm, polimento com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 µm em suspensão com etilenoglicol e, por fim, as amostras foram colocadas num suporte metálico (porta amostras), com o auxílio de fita-cola de carbono. Antes de colocadas no microscópio foi feita uma deposição de carbono por evaporação.

No metal duro, a fim de visualizar as fronteiras de grão de WC e a presença de fase eta, é feito um ataque químico com reagente Murakami's (10g $K_3Fe(CN)_6$ +10g NaOH + 100ml água) antes da análise microscópica. Dadas as diferenças da microestrutura, nos cermetos não é necessário fazer ataque químico para observar e identificar as diferentes fases.

Através da análise das imagens obtidas, foi possível observar as diferenças microestruturais originadas pela utilização de diferentes constituintes na composição dos cermetos. Para além disso, foi possível medir o tamanho de grão através da utilização do software ImageJ.

4.6.3- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com o objetivo de caracterizar quimicamente as diferentes fases das microestruturas obtidas, foi realizado EDS que permite analisar semi-quantitativamente os elementos presentes e determinar a distribuição elementar numa amostra. Foi utilizado o equipamento Quantax 400 da marca Bruker, que está acoplado ao equipamento SEM (Hitachi S-4100) e possui uma sensibilidade de 1000ppm. Este equipamento possui baixa precisão na quantificação de elementos leves, como o oxigénio e o carbono.

Foram realizadas análises em área e pontuais em cada uma das fases identificadas.

4.7- Difração de elétrons retrodifundidos (EBSD)

As amostras sinterizadas foram analisadas através de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD- electron backscatter diffraction), de forma a compreender a estrutura, orientação cristalográfica e fases presentes nas microestruturas. Normalmente, é uma técnica complementada por microscopia eletrónica de varrimento SEM e difração de raios- X.

O ensaio foi realizado no equipamento Bruker e-Flash, que está acoplado ao SEM Hitachi SU-70.

As amostras analisadas por EBSD precisam de ter uma preparação bastante cuidada, uma vez que é necessário um polimento bastante mais fino do que para o SEM. A base da preparação é semelhante à efetuada nas amostras de SEM, no entanto, é necessário mais tempo no polimento com pasta de diamante, sobretudo para o pano com 3 μm e 1 μm , e é utilizada pasta com 0,25 μm para o polimento mais fino. É necessário garantir uma boa limpeza entre os diferentes panos para não haver possível criação de riscos nem danificação do polimento. Por isso, são realizados alguns minutos de ultrassons em etanol entre cada pasta de diamante. No fim do processo de polimento, é colocada a amostra num suporte metálico, o mesmo utilizado na preparação para SEM, e é utilizada cola de prata. Antes de colocar a amostra no microscópio, é feita deposição de carbono por evaporação durante 600 milissegundos.

4.8- Caracterização magnética

Uma das principais vantagens da realização de ensaios de caracterização magnética é que estes não são destrutivos, o que permite a comercialização das peças analisadas. Para a caracterização magnética dos cermetos foram realizados os mesmos ensaios comuns ao metal duro: saturação magnética, também conhecida industrialmente como balança magnética (BM), e força coerciva (HC).

4.8.1- Saturação magnética (BM)

A saturação magnética está relacionada com o limite superior de quanto o material pode ser magnetizado por um campo externo. Tendo em conta a composição do metal duro ou dos cermetos, o elemento responsável pela formação de campo magnético é o cobalto. Assim, a saturação magnética é o valor de cobalto livre e níquel na microestrutura, ou seja, que não se dissolveu e é capaz de ser magnetizado. Desta forma, a propriedade depende exclusivamente da quantidade de cobalto presente e não é dependente de outros fatores, como a microestrutura.

A quantificação da saturação magnética foi realizada numa balança magnética Foerster Koerzimet 1.097 MS. A análise consiste na pesagem das amostras em ar e num campo magnético forte. O resultado obtido é uma percentagem que corresponde ao cobalto livre na estrutura do material. Através da obtenção deste valor é possível determinar a quantidade de outros componentes dissolvidos no cobalto.

4.8.2- Força Coerciva (HC)

A força coerciva é uma medida da capacidade de um material ferromagnético resistir a um campo magnético externo sem se desmagnetizar. Através da coercividade, é possível avaliar o tamanho de grão da fase dura, uma vez que a força coerciva é dependente dos domínios magnéticos (domínios de Weiss, fronteiras das regiões magnetizadas na mesma direção) limitada pelas paredes de Bloch. Dependendo da sua mobilidade, vai haver um aumento ou diminuição do valor da coercividade. O número de domínios de Weiss aumenta com a diminuição do tamanho de grão, provocando um aumento da força coerciva. O valor da força coerciva está relacionado com os aspetos microestruturais da amostra, ao contrário da saturação magnética.

O ensaio da força coerciva foi determinado num equipamento Foerster Koerzimet 1.097 HCJ, segundo a norma ISSO 3326. Apesar de as unidades SI serem ($k.A.m^{-1}$), na indústria a unidade mais comum é Oersted (Oe).

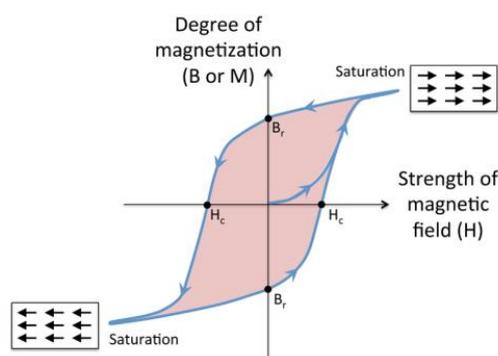


Figura 18- Exemplo de uma curva resultante de uma magnetização. B ou M representam o grau de magnetização e H a intensidade do campo magnético.

4.9- Caracterização mecânica

As composições dos quatro cermetos foram caracterizadas mecanicamente, avaliando-se a dureza, tenacidade e a resistência à rotura transversa. As composições foram processadas através do ciclo de desparafinação, seguido de sinterização.

4.9.1- Dureza de Vickers

Os ensaios mecânicos mais utilizados na indústria são os de dureza, uma vez que possuem baixo custo e são simples de executar, e podem ser de Vickers (indentador piramidal de diamante) ou de Rockwell (indentador cónico de diamante).

Na Palbit o ensaio utilizado para o controlo do metal duro é o ensaio de Vickers e, por esse motivo, foi o utilizado para análise dos cermetos.

Neste ensaio é utilizada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° , comprimida contra a superfície polida de um material, com a aplicação de uma determinada força, normalmente 10 kgf (98 N) ou 30kgf (294,2 N). Após o ensaio, as diagonais da indentação são medidas, como mostra a Figura 19, e é aplicada a equação 4, de forma a obter o valor da dureza. O valor de d corresponde à média das duas diagonais em mm e F à força aplicada em kgf.

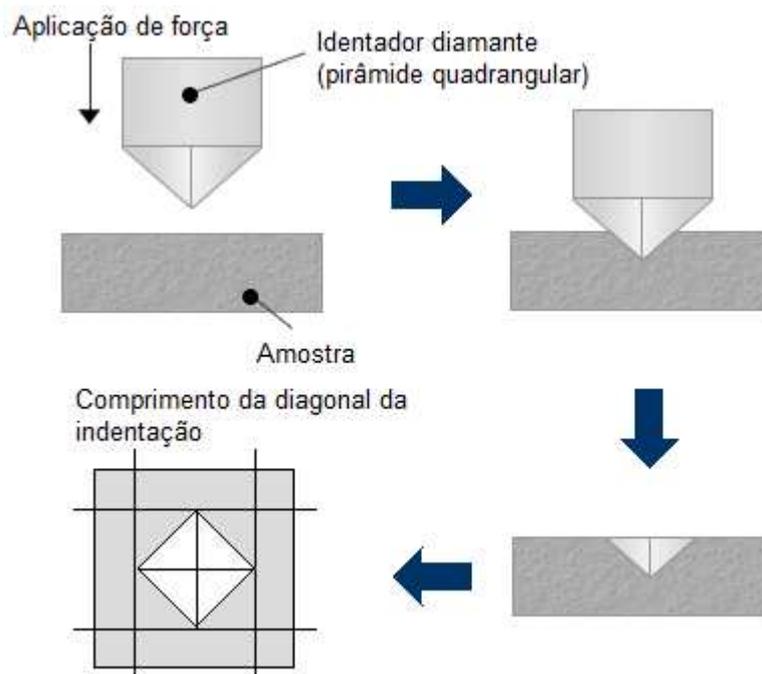


Figura 19- Esquema da indentação de Vickers e medição de respectivas diagonais.

$$HV = 1,8544 \times \frac{F}{d^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Neste trabalho, os ensaios de dureza foram realizados no equipamento Matsuzawa DVK-1, a carga aplicada foi de 30 kgf, de modo a analisar posteriormente a tenacidade à fratura (Palmqvist), a velocidade de indentação foi de 200 $\mu\text{m/s}$ e o tempo de permanência do indentador foi de 35 segundos. As indentações foram obtidas através de fotos num microscópio ótico e as diagonais medidas através do software ImageJ. Para cada composição de cermeto foram efetuadas cerca de 5 indentações.

4.9.2- Tenacidade à fratura

De uma forma geral, a tenacidade à fratura é a resistência que um material possui até fraturar, sem que ocorra fissuração, após a aplicação de uma força e na presença de uma indentação. Trata-se da quantidade de energia que um material pode absorver antes de ceder à fratura. É uma propriedade pouco sensível a fatores extrínsecos como tamanho ou geometria da amostra analisada. Tendo em conta a área de aplicações onde os cermets e o metal duro estão incluídos e as suas propriedades mecânicas, a determinação da sua tenacidade à fratura é fundamental nestes materiais.

A tenacidade à fratura denomina-se K_{IC} e é obtida após um ensaio de dureza de Vickers, no qual surgem fissuras nos cantos da indentação. Através da medição das fissuras, é possível determinar o valor da tenacidade à fratura, aplicando o método de Palmqvist. É um método bastante útil quando aplicado a materiais frágeis (baixo valor de K_{IC}), uma vez que é simples, rápido e requer pequenas áreas de teste. Na Figura 20 é possível observar uma indentação de Vickers e as fissuras formadas.

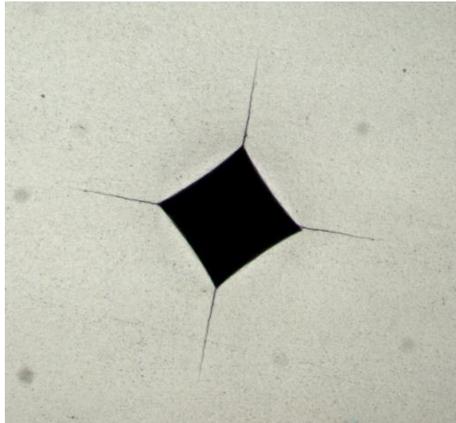


Figura 20- Indentação de Vickers obtida por microscópio ótico.

A medição do comprimento das fissuras foi feita com o software ImageJ. As imagens foram obtidas por microscopia ótica, como referido anteriormente.

Para a medição da tenacidade à fratura, foi aplicada a equação 5 [26], onde H_v é a dureza de Vickers, P é a força aplicada na indentação, l o somatório de todas as fissuras criadas pela indentação e W o cociente entre P e l .

$$K_{IC} = 0.087\sqrt{(H \times W)} \quad (\text{Equação 5})$$

$$W = \frac{P}{l}$$

4.9.3- Resistência à rutura transversal

Mais conhecida por TRS (transverse rupture strength), trata-se de outra técnica importante para a avaliação das propriedades mecânicas do metal duro ou, neste caso, dos cermetos. Dado que são materiais com elevada dureza e regime elástico pequeno, não respondem a ensaios de tração utilizados para determinar a resistência de materiais

flexíveis. Assim, são realizados ensaios de força à rutura transversal que pode ser considerada como a resistência ao choque mecânico durante um processo de maquinação.

A força de rutura transversal é determinada a partir das dimensões da barra de teste, a distância entre os suportes e a força aplicada na fratura. A resistência dos cermetos e do metal duro é influenciada pelo teor de fase do ligante, tamanho de grão, carbono livre que não reagiu e porosidade.

Através da realização deste ensaio, é possível determinar a tensão máxima de tração que o material é capaz de suportar. A forma como o ensaio é realizado encontra-se representada na Figura 21.

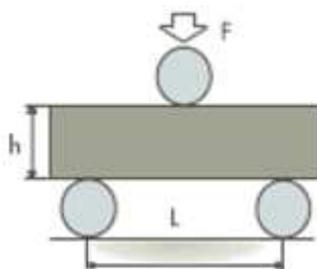


Figura 21- Representação de um ensaio de TRS.

O ensaio foi realizado em amostras cilíndricas e o valor de tensão máxima até à fratura pode ser determinado através da equação 6, como indicado na ISO 3327, onde σ_{FS} é a tensão máxima, F a força aplicada até à fratura, L a distância entre os pontos de suporte e R o raio da amostra cilíndrica.

$$\sigma_{FS} = \frac{8FL}{\pi R^3} \quad (\text{Equação 6})$$

É uma propriedade que depende de fatores extrínsecos, como tamanho e geometria da amostra analisada. Também depende de heterogeneidades locais na zona onde ocorre a fratura, defeitos ou partículas presentes na área de teste.

4.10- Ensaios de vida útil

Para além do estudo microestrutural e estrutural dos cermetos, um dos objetivos deste trabalho é estudar o desempenho dos cermetos desenvolvidos como ferramentas de corte, em ensaios de torneamento interno (madrilamento) com operação de acabamento. Para isso, foram realizados ensaios de vida útil, nos quais foi comparado o desgaste de

uma pastilha de um cermeto de referência do mercado e o do cermeto desenvolvido 5Mo5Nb, em operações de acabamento num aço de baixa liga ST37K (DIN 1652-2).

O ensaio foi constituído por vários ciclos, com duração de 2 minutos e 30 segundos cada, e consistiu no acabamento de quatro furos, representados na Figura 22.

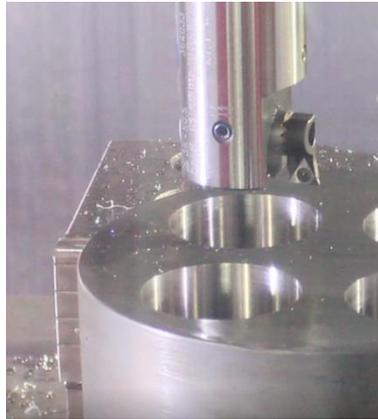


Figura 22- Aço de baixa liga utilizado nos ensaios de vida útil.

No fim de cada ciclo, o diâmetro de cada furo aumenta em relação ao inicial, devido ao material retirado pela ferramenta de corte. Por isso, de modo a manter a velocidade de corte constante, foi necessário alterar entre cada ciclo o número de rotações da ferramenta (n) e a velocidade a que esta desce ao longo do furo (V_f). Para o efeito, foi utilizada a equação 7 e 8, onde V_c é a velocidade de corte, d o diâmetro e f o avanço da ferramenta.

$$V_c = \frac{\pi d n}{1000} \quad (\text{Equação 7})$$

$$V_f = f * n \quad (\text{Equação 8})$$

Ao fim de três ciclos, a pastilha foi retirada e medido o seu desgaste no microscópio ótico. O ensaio decorreu em ambiente seco, apenas com presença de ar para retirar a aparas formada durante a maquinação do aço e foi ensaiada uma pastilha de cada vez.

O ensaio foi levado a cabo no equipamento Kovosvit MAS MCV 1270 POWER. Na Tabela 9 encontram-se os valores dos parâmetros escolhidos para o ensaio de mandrilamento e na Figura 23 a pastilha 5Mo5Nb utilizada.

Tabela 9- Parâmetros utilizados na maquinação do aço.

Vc (m/min)	ap (mm)	f (mm/rot)
200	0.1	0.6



Figura 23- Pastilha do cermeto 5Mo5Nb utilizada nos ensaios de vida útil.

Capítulo 5- Resultados e discussão

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização, após o processamento de quatro composições de cermetos à base de Ti(CN), com quantidades variáveis de carbonetos secundários, cujo processamento foi efetuado de acordo com o descrito no capítulo 3.

Inicialmente, é apresentada a caracterização das misturas de pós utilizados para a produção dos cermetos, seguindo-se a respetiva caracterização através da análise física, microestrutural e estrutural, magnética e mecânica. Na caracterização estrutural e microestrutural é apresentada a identificação de fases obtidas através da análise de DRX, as diferentes microestruturas obtidas, a quantificação química das diferentes zonas identificadas, a sua análise estrutural e, por último, a análise de EBSD. São ainda apresentados os resultados obtidos nos ensaios de vida útil.

Relembra-se que, de acordo com a Tabela 7 a) apresentada no capítulo 4, a composição base de estudo é '0Mo0Nb' (67% Ti(CN), 18% WC, 7.5% Ni e 7.5% Co) e as restantes composições mantêm fixo o teor de WC e ligantes metálicos, substituindo-se 10%pp do Ti(CN) por outros carbonetos secundários: 10Mo (Mo₂C), 10Nb (NbC) e 5Mo5Nb (Mo₂C/NbC)

5.1- Caracterização da mistura de pós

Após a etapa de preparação das misturas de pós, foram analisadas a escoabilidade e a densidade solta aparente dos pós de cada uma das composições de cermetos desenvolvidas, de forma a prever o seu comportamento durante o processo de prensagem. Após a caracterização da mistura dos pós das composições dos cermetos, foi realizada a etapa de prensagem, durante a qual foram produzidas amostras com geometria paralelepípedica, aplicando uma pressão ~100MPa. Os resultados relativos à escoabilidade dos pós e à sua densidade aparente, bem como os valores da densidade aparente em verde, teórica e relativa após o processo de prensagem são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Escoabilidade e densidade aparente dos pós e densidade aparente teórica e relativa após processo de prensagem.

Composição	Pós		Após prensagem		
	Densidade aparente (g/cm ³)	Escoabilidade (s) *	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade teórica	Densidade relativa
0Mo0Nb	1.43	57	-	7.54	-
10Mo	1.44	54	3.76	7.93	47.4%
10Nb	1.45	53	3.70	7.81	47.3%
5Mo5Nb	1.46	51	3.71	7.88	47.1%

*correspondente a 25cm³

É possível observar que os valores da densidade aparente dos pós são bastante semelhantes entre eles e, para além disso, apresentam valores bastante mais baixos, relativamente ao que normalmente se obtém para o metal duro (~3.2 g/cm³). Em relação à escoabilidade, apesar de os valores serem bastante semelhantes entre si, há uma tendência a diminuir ligeiramente com a adição dos carbonetos secundários.

Em relação à densidade relativa dos diferentes cermets, os valores são bastante semelhantes entre si, o que significa que a compactação das amostras após prensagem é idêntica. Para além disso, estes valores são idênticos aos obtidos na compactação de composições à base de metal duro, podendo ser aplicados os ciclos de prensagem já existentes na empresa Palbit, apesar de os valores de densidade serem bastante diferentes.

Com o objetivo de fazer uma caracterização estrutural dos pós, são apresentadas as difrações de raios X das diferentes composições na Figura 24.

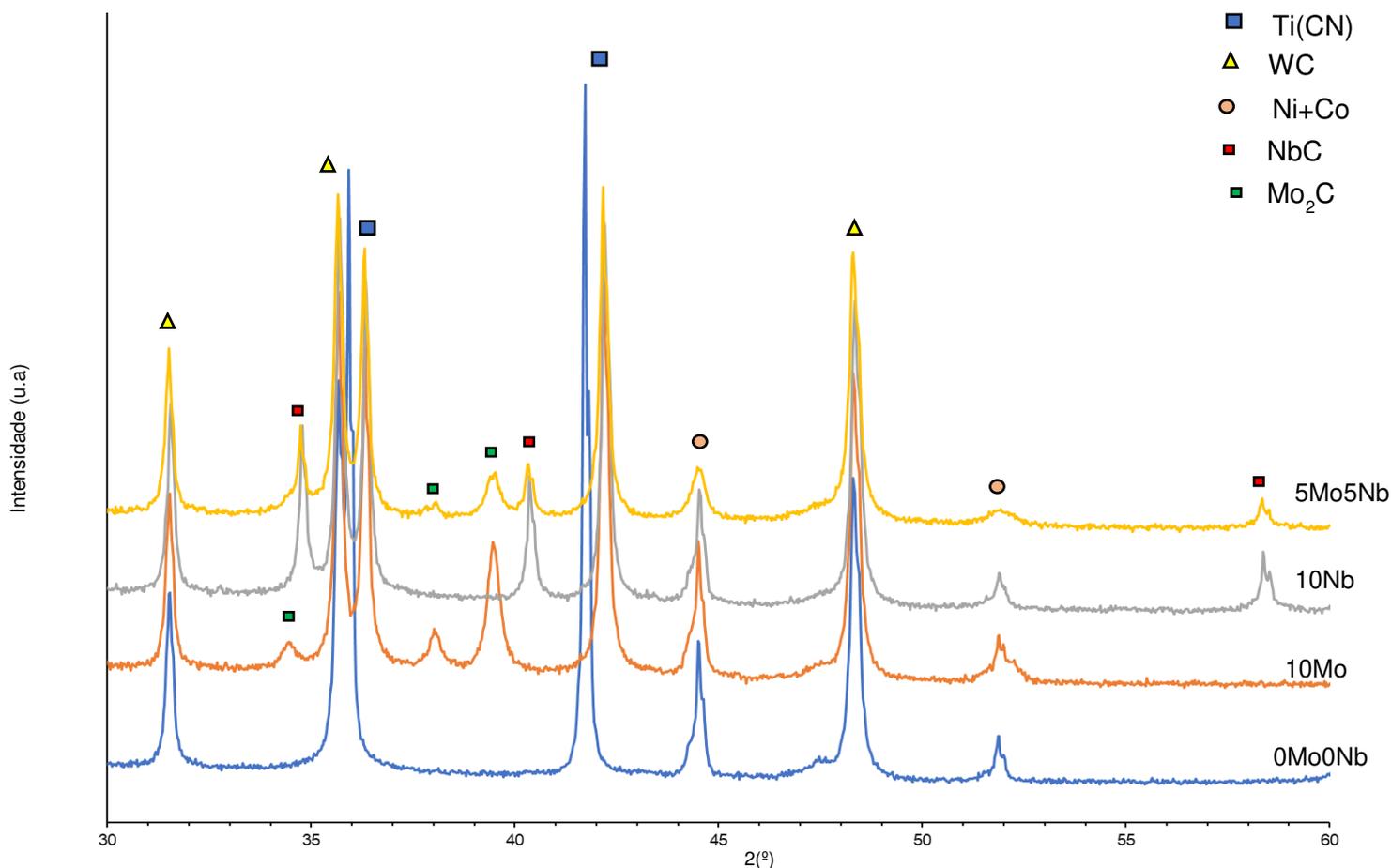


Figura 24- Análises de DRX dos pós das diferentes composições produzidas

Como é possível observar pela análise do DRX, foram identificadas fases correspondentes aos carbonetos presentes nas diferentes composições. O carboneto identificado em maior quantidade foi o Ti(CN), seguindo-se do WC. Na amostra 10Mo detetou-se a presença de Mo₂C, na amostra 10Nb a presença de NbC e na amostra 5Mo5Nb a presença de ambos os carbonetos. Para além dos carbonetos, também foi identificado o ligante níquel e cobalto adicionado

5.2- Caracterização dos cermetos

5.2.1- Caracterização física

Após a etapa de sinterização (sinterHIP) a 1480°C e 25bar, foi analisada a densificação das amostras obtidas através da análise de porosidade e medição da densidade por método de Arquimedes. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11 e na figura 25 é possível observar uma imagem obtida por microscopia ótica utilizada para a análise da porosidade, neste caso, da composição 10Mo.

Tabela 11- Propriedades físicas das diferentes composições.

Amostra	Porosidade	Densidade aparente (g/cm³)	% perda de peso
0Mo0Nb	A02B00C00	5.90	3.2
10Mo	A02B00C00	6.66	5.3
10Nb	A02B00C00	6.56	5.7
5Mo5Nb	A00B00C00	6.60	5.3



Figura 25- Micrografia ótica da composição 10Mo com aproximação 100 X.

Através da análise da Tabela 11 observa-se que as amostras 0Mo0Nb, 10Mo e 10Nb possuem microporosidade (A02), mas nenhuma possui macroporosidade ou presença de grafite, avaliada pelos fatores B e C, respetivamente. Segundo a norma ISO 4505, considera-se uma amostra A02 quando esta possui cerca de 0.02% volume de poros com tamanho até 10 μm . Na empresa Palbit são aprovadas em laboratório amostras que possuam até A02B00C00, por isso, as composições dos cermetos cumprem a especificação estabelecida relativamente ao máximo de porosidade permitida.

Em relação à densidade, é possível constatar que a amostra 0Mo0Nb possui um valor mais reduzido em relação às outras amostras (Tabela 11), dado que não possui carbonetos secundários e estes são mais densos do que o Ti(CN) ($d_{\text{TiCN}}= 5.07 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{Mo}_2\text{C}}=8.9 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{NbC}}=7.8 \text{ g/cm}^3$). Não é correto analisar a densidade relativa após sinterização através de comparação com a densidade teórica, como se calculou após prensagem, uma vez que há dissolução de carbonetos no ligante, alteração da estrutura do Ti(CN) e formação de carbonetos complexos que dificultam a determinação da composição de fases final. Por este motivo, a avaliação da porosidade por microscopia

ótica foi a técnica usada para aferir de uma forma indireta que as composições desenvolvidas de cermetos apresentam densificação elevada >99%.

No cálculo das perdas de peso dos provetes foram obtidos valores superiores aos normais do metal duro (cerca de 3%), Tabela 11. Durante o processo de sinterização seria expectável a perda de 2% de peso, relativa à perda da parafina adicionada para facilitar o processo de prensagem, e de 1% correspondente a ligante que volatiliza durante a sinterização. As restantes perdas (~2%) sofridas nas amostras 10Mo, 10Nb e 5Mo5Nb poderão estar associadas à desnitrificação e descarburização das mesmas durante o processo de sinterização, o qual, apesar de utilizar uma atmosfera carborizante, não tem presença de azoto. A desnitrificação sofrida pelas amostras será novamente referenciada ao longo deste estudo.

5.2.2- Caracterização microestrutural e estrutural

A caracterização estrutural começou com a análise dos difratogramas dos diferentes cermetos, cujos resultados são apresentados na Figura 26.

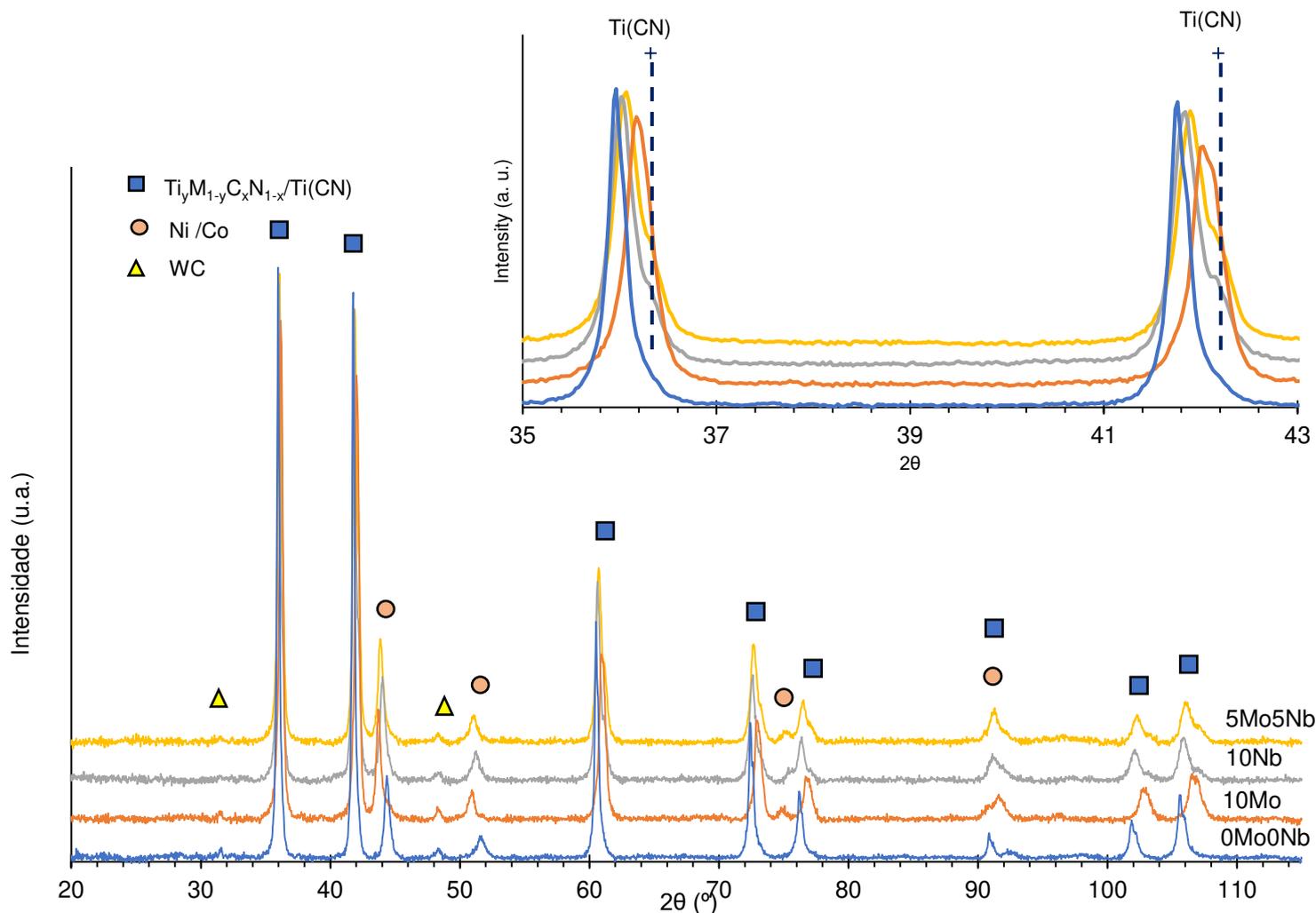


Figura 26- Análises de DRX das diferentes composições sinterizadas produzidas.

A análise de DRX mostra que os picos obtidos são correspondentes a $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$ e $Ti(CN)$, ligante (Co+Ni) e WC. A fase $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$ é correspondente a um carboneto complexo constituído por $Ti(CN)$ e pelos carbonetos secundários presentes (WC, Mo_2C e NbC), na fórmula representados por M que é relativo à parte metálica W, Mo e Nb. Durante o processo de sinterização, o $Ti(CN)$ permite a substituição de átomos de Ti por outros mais pesados (W, Mo e Nb), originando uma fase de carboneto misto ou complexo. No entanto, nem todo o $Ti(CN)$ se dissolve durante este processo e, apesar de os picos corresponderem maioritariamente à fase do carboneto complexo, esta fase também se encontra presente. Na aproximação do difratograma numa gama mais estreita de ângulos (35° - 43°) são identificados picos típicos de $Ti(CN)$ neste intervalo, de forma a mostrar a sua presença. É possível observar que os picos principais são largos e a fase de $Ti(CN)$ se encontra presente, apesar de sobreposta à fase $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$. Tal acontece uma vez que as duas estruturas difratam em ângulos bastante próximos e possuem parâmetros de rede bastante

semelhantes, tornando difícil a sua distinção. Para além disso, é possível observar que os picos da fase do carboneto complexo se encontram desviados para a esquerda em relação aos da fase do Ti(CN). Tal pode ser justificado pela provável desnitrificação que ocorre ao longo do processo de sinterização e pelas tensões existentes na estrutura, as quais provocam um aumento do parâmetro de rede e promove o deslocamento dos picos para a esquerda. Deste modo, pode concluir-se que, apesar de a fase principal identificada ser a fase complexa $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$, também se identifica a presença de Ti(CN) que não se dissolveu durante a sinterização. Em relação ao picos de WC, estes são minoritários, uma vez que a maioria reagiu e dissolveu-se durante a formação do carboneto complexo, identificando-se apenas uma quantidade residual, em comparação às difrações de raios X dos pós. Relativamente às fases de Mo_2C e NbC, estas não foram detetadas nas amostras sinterizadas, indicando que se devem ter dissolvido para formar o carboneto complexo $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$.

Na Figura 27 é apresentada a sobreposição dos difratogramas do cermeto 10Mo antes e depois de sinterização, para evidenciar as diferenças dos picos já mencionadas.

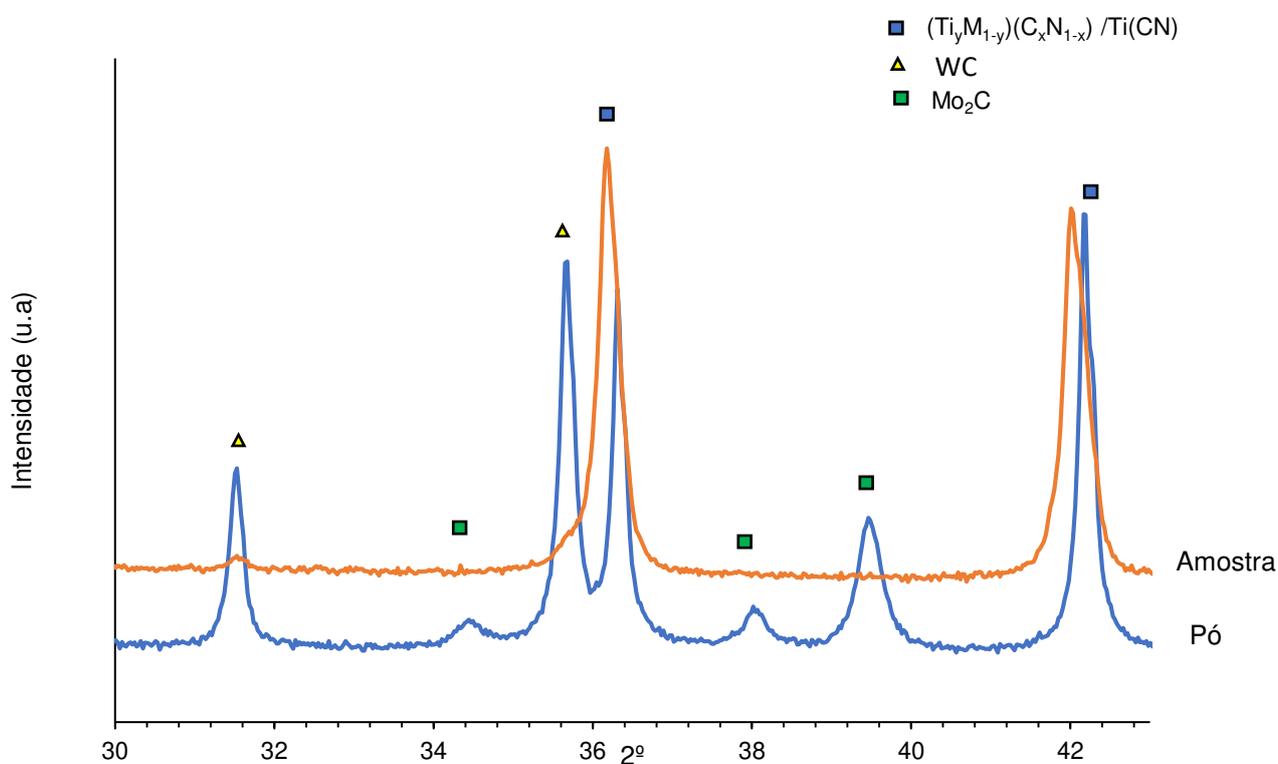


Figura 27- Sobreposição dos difratogramas do cermeto 10Mo antes e depois de sinterização.

As secções polidas das amostras sinterizadas das diferentes composições foram observadas através de SEM e as respetivas microestruturas são apresentadas na Figura 28.

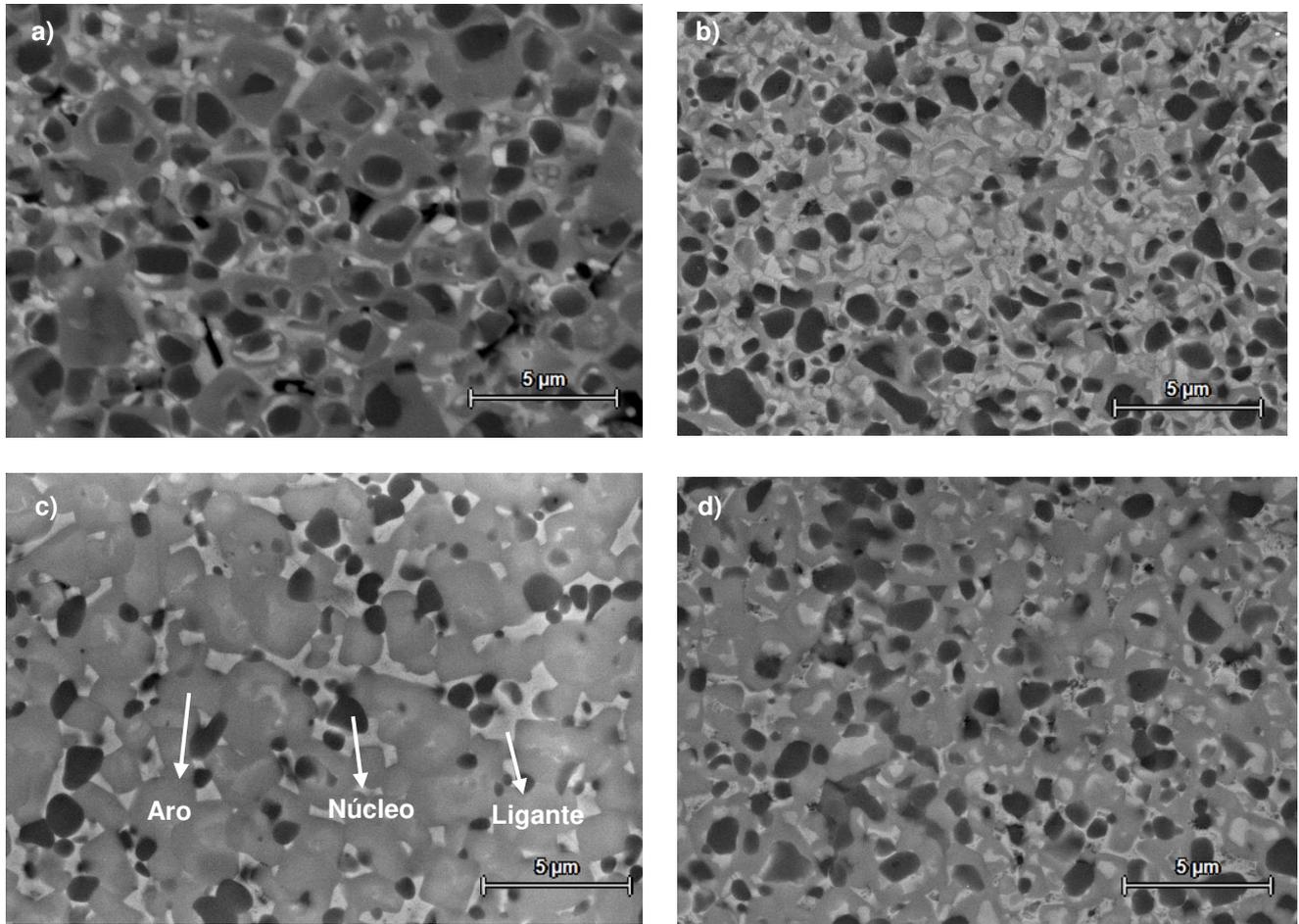


Figura 28- Microestruturas das diferentes composições obtidas por SEM: a)0Mo0Nb, b)10Mo, c)10Nb e d)5Mo5Nb.

Os cermets apresentam em comum uma estrutura aro-núcleo, onde é possível distinguir três zonas comuns: uma zona preta correspondente aos núcleos de Ti(CN), uma zona cinzenta correspondente ao aro composto por carboneto complexo e uma zona mais branca de ligante. Todas estas fases foram identificadas na difração de raios X. Para além disso, na microestrutura da composição base, é possível observar a formação de um núcleo interno mais claro, distinguível do externo mais cinzento [6]. Também se identifica a formação de núcleos mais claros dentro dos aros cinzentos, sobretudo nas composições 10Mo e 5Mo5Nb, que, apesar da cor também esbranquiçada, não são correspondentes a ligante. A fim de se perceber a composição das diferentes zonas, foi realizada uma análise química (EDS) em área mais alargada (200x) e numa mais restrita e os resultados encontram-se representados na Figura 30 em gráfico e nas Tabelas 12 e 13,

respetivamente. A Tabela 12 também possui a composição elementar nominal dos elementos químicos presentes na composição sem contabilização do carbono e do nitrogênio. Estes não foram quantificados, uma vez que se trata de elementos leves e a sua quantificação é pouco precisa. Na Figura 29 exemplificam-se as zonas pontuais analisadas e os resultados em termos de elementos detetados em cada uma das regiões.

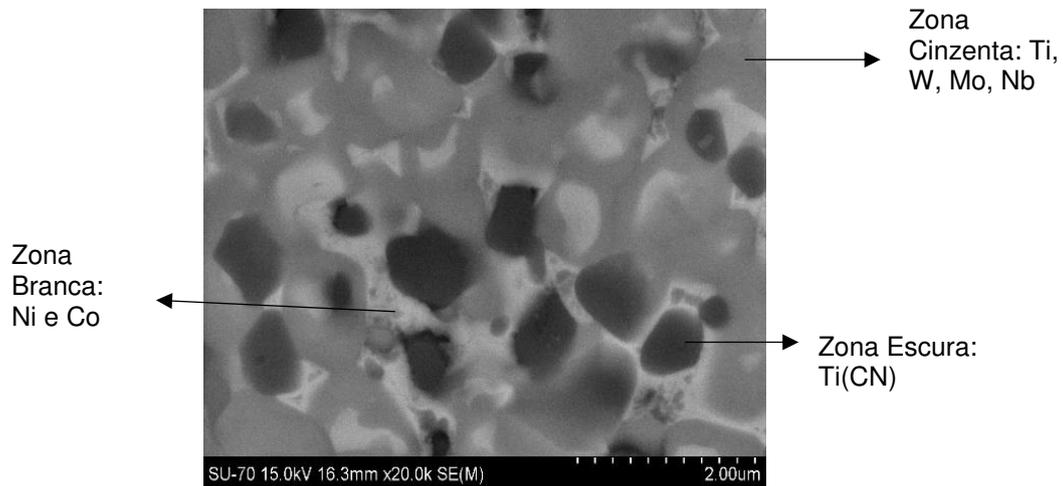


Figura 29- Zonas pontuais analisadas por EDS.

Tabela 12- Quantificação química em área por EDS (%pp) e composição elementar nominal sem os elementos C e N.

	EDS Geral (%)						Composição elementar nominal (%)					
	Ti	Co	Ni	Mo	Nb	W	Ti	Co	Ni	Mo	Nb	W
0Mo0Nb	65	9	8	0	0	18	62.6	8.7	8.7	0	0	20
10Mo	57	8	8	9	0	18	52.1	8.7	8.7	10.9	0	19.6
10Nb	55	7	7	0	11	20	52.5	8.7	8.7	0	10.4	19.7
5Mo5Nb	54	8	8	6	5	19	52.3	8.7	8.7	5.5	5.1	19.7

Tabela 13- Quantificação química das diferentes zonas pontuais analisadas (%pp)

	Ligante (%)						Núcleo (%)						Aro (%)					
	Ti	Co	Ni	Mo	Nb	W	Ti	Co	Ni	Mo	Nb	W	Ti	Co	Ni	Mo	Nb	W
10Mo	8	40	36	8	0	8	91	0.4	0.6	4	0	4	51	2	2	13	0	32
10Nb	8	43	42	0	1	6	96	0.7	0.3	0	2	1	61	0.4	0.6	0	14	24
5Mo5Nb	18	39	32	4	1	6	76	10	9	2	1	2	58	2	1	8	7	24

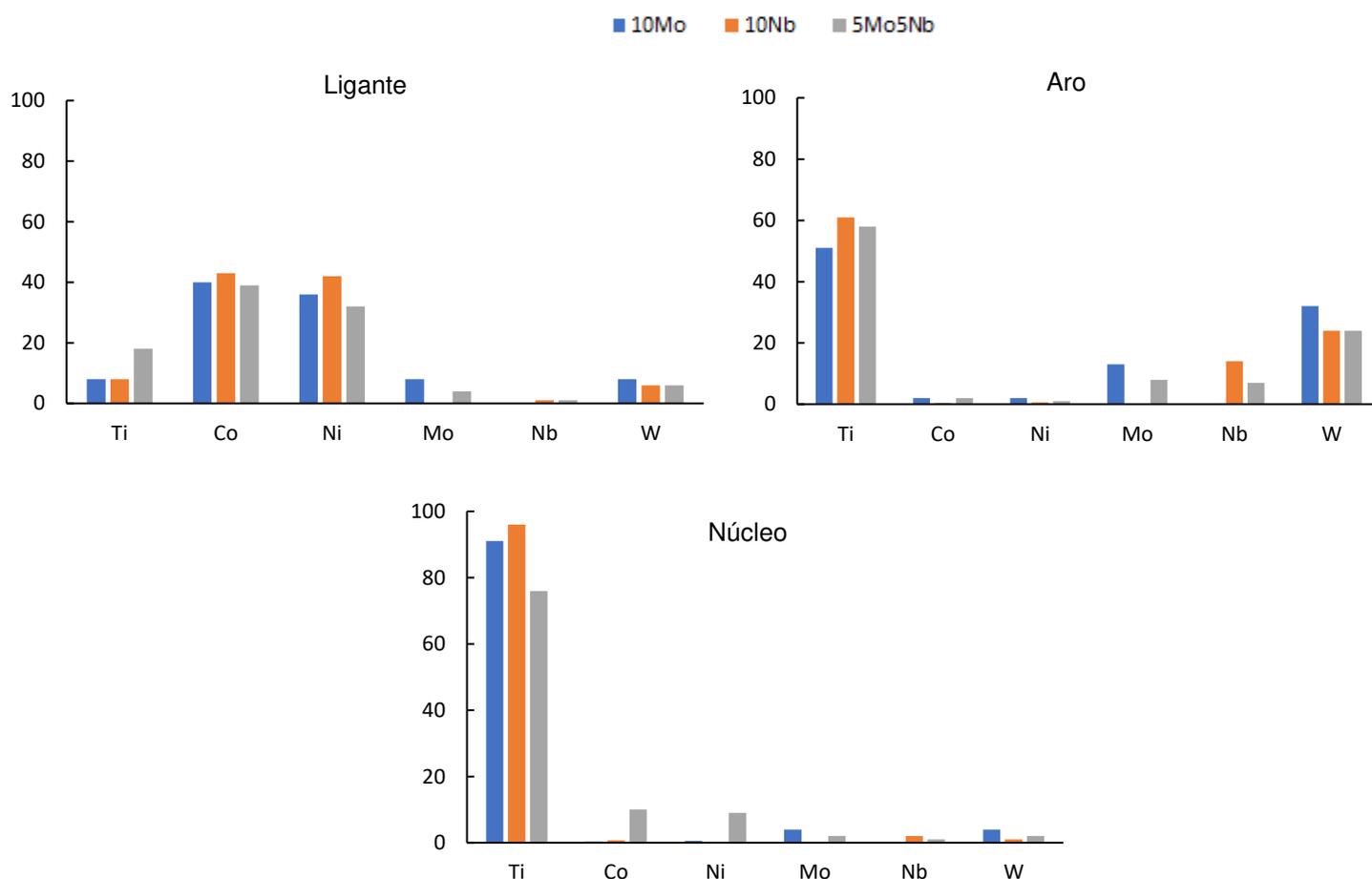


Figura 30- Quantificação química das diferentes zonas pontuais analisadas.

De acordo com a Tabela 13 e Figura 28, os núcleos pretos são majoritariamente compostos por Ti(CN) que não se dissolveu completamente durante a sinterização, enquanto que os aros cinzentos correspondem a uma solução sólida formada por reação entre Ti(CN) e os carbonetos secundários presentes (Mo_2C , Nb e WC) [20]. A estrutura aro-núcleo é formada durante a sinterização, onde os carbonetos se dissolvem na fase líquida presente a essas temperaturas e reprecipitam como (Ti,Mo,W,Nb)(CN). Estas fases

precipitam preferencialmente à volta dos grãos de Ti(CN) (núcleos pretos), formando a estrutura do aro [10]. Em relação aos aros mais claros e mais cinzentos, não se observaram diferenças significativas na sua composição química, uma vez que possuem os mesmos elementos químicos e a sua análise por EDS sofre uma interação mútua. De acordo com a bibliografia consultada, a principal distinção entre as zonas está no facto de as zonas claras possuírem uma maior percentagem de elementos pesados (W, Mo e Nb) do que as cinzentas e os elementos mais leves apresentarem cores mais escuras no SEM-BSE [6]. As restantes zonas mais claras observadas ao longo das fronteiras da fase dura são compostas por ligante (cobalto e níquel) [5]. Mesmo nas zonas dos núcleos e dos aros há identificação de alguma quantidade de ligante (<2%), o que se deve ao volume de interação do feixe que mede o que está ao lado ou em baixo das zonas em análise. Os resultados obtidos são semelhantes aos expostos na literatura, identificando-se as mesmas fases e quantificações semelhantes, consoante as composições produzidas [5] [17]. Na Figura 31 é possível observar um mapa de EDS, onde se identifica uma zona clara correspondente a ligante identificada com cor azul, na amostra 10Nb. Os núcleos formados por Ti(CN) também estão identificados com maior intensidade do elemento Ti, identificado com a cor lilás.

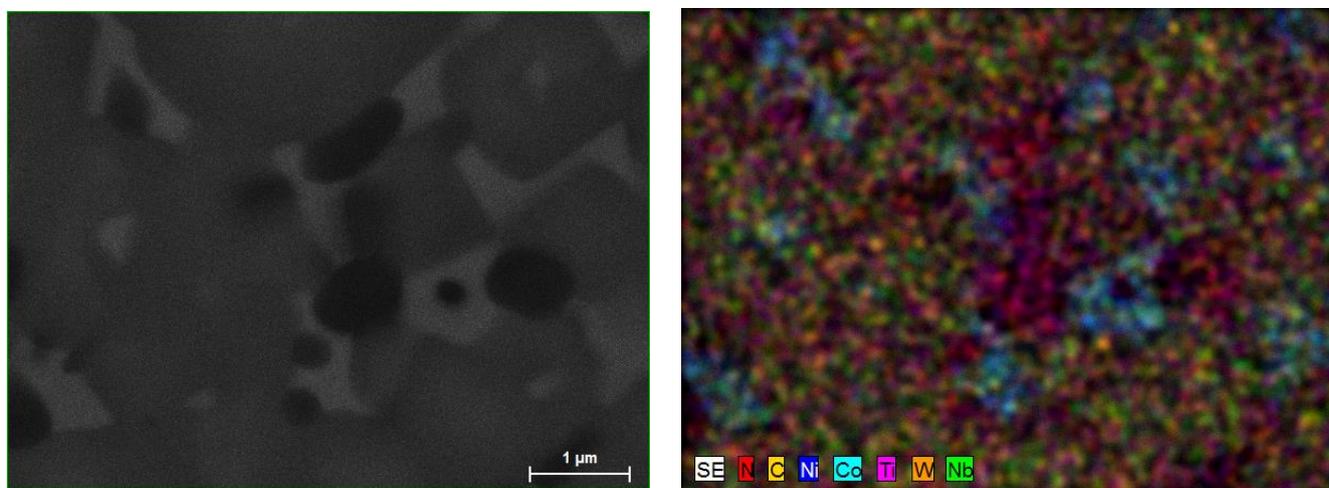


Figura 31- Mapa de EDS com identificação dos elementos presentes onde o ligante se destaca com a cor azul.

Apesar dos cermetos de diferentes composições apresentarem o mesmo tipo de fases, quer por DRX quer na análise da sua microestrutura, há algumas diferenças notáveis nas microestruturas dos cermetos desenvolvidos.

A composição 0Mo0Nb (Figura 28 a)) apresenta a formação de um aro interno claro à volta dos grãos de Ti(CN), rodeado por um aro externo cinzento. Os aros cinzentos apresentam um formato anguloso e a sua espessura é mais elevada em relação ao

observado nas microestruturas com adição de carboneto de molibdênio 10Mo e 5Mo5Nb. Os núcleos pretos também apresentam maiores dimensões na composição base e essas diferenças foram quantificadas por análise estereológica das imagens com auxílio do programa ImageJ. Os valores dos diâmetros esféricos equivalentes dos núcleos, a espessura do aro e a fração volúmica dos núcleos pretos das diferentes composições são apresentados na Tabela 14. Para a obtenção destes valores foram tidas em conta entre 100 a 200 medições e para a espessura dos aros foram medidos apenas os que possuíam núcleos no seu centro. Na Figura 32 encontra-se uma imagem exemplificativa da medição do diâmetro dos núcleos e da espessura dos aros.

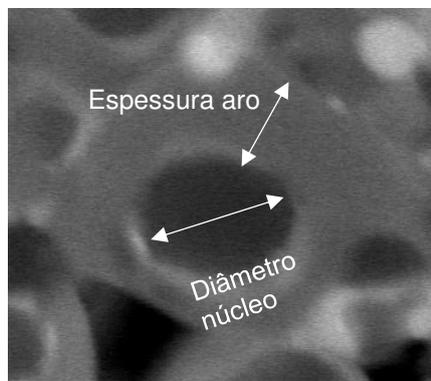


Figura 32- Figura exemplificativa da medição do diâmetro dos núcleos e da espessura dos aros.

Tabela 14- Diâmetro dos aros e espessura dos núcleos das diferentes composições.

Composição	Diâmetro núcleo (μm)	Espessura aro (μm)	% Núcleos pretos
0Mo0Nb	1.01 (± 0.19)	0.82 (± 0.24)	21
10Mo	0.69 (± 0.18)	0.32 (± 0.23)	23
10Nb	0.63 (± 0.18)	-	12
5Mo5Nb	0.72 (± 0.19)	0.37 (± 0.26)	19

Com a adição de Mo_2C (Figura 28 b)), detetou-se a alteração da morfologia dos aros cinzentos de uma geometria angular para uma mais arredondada, comparativamente com a composição base. Para além disso, houve diminuição do diâmetro dos núcleos pretos e da espessura dos aros cinzentos, como se observa na Tabela 14. Tal acontece devido ao facto de a solubilidade do Mo_2C no ligante ser alta, o que diminui a solubilidade do $\text{Ti}(\text{CN})$ e limita o crescimento do grão através do mecanismo de solução-precipitação durante a sinterização [12]. Como uma menor quantidade de $\text{Ti}(\text{CN})$ se dissolve e precipita no ligante, a espessura do carboneto complexo formado ($(\text{Ti,W,Mo})(\text{CN})$) vai diminuir,

dando origem a espessuras mais reduzidas [12]. Para além disso, a quantidade de Ti(CN) não dissolvido aumenta, havendo uma percentagem de núcleos pretos (23% volume) que é só ligeiramente superior em relação à composição base (21% volume), como se apresenta na Tabela 14. No entanto, esta diferença é significativa, se se atender à diminuição do teor de Ti(CN) presente (redução de 10%) na composição com adições de carbonetos secundários, relativamente à composição base. Com a diferença de 10% de Ti(CN) em relação à composição base, seria de esperar que a percentagem de núcleos pretos diminuísse, no entanto, devido à alta solubilidade do Mo_2C , que por consequência diminui a solubilidade do Ti(CN), este valor consegue manter-se semelhante.

A microestrutura da composição 10Nb (Figura 28 c)) foi a que mais se destacou das restantes, uma vez que não se observa a formação de um núcleo preto rodeado de uma zona cinzenta. Em vez de se formar a estrutura típica 'núcleo preto-aro cinzento', forma-se o que se pode chamar de 'núcleo preto sem aro', como explicado no capítulo 2 na secção 2.5 [14]. Através da análise da microestrutura do cermeto 10Nb, identificam-se pequenos núcleos brancos dentro dos aros cinzentos, que são zonas ricas em NbC, à volta das quais se formaram os aros. É a microestrutura que apresenta uma maior ocupação espacial de aros cinzentos, uma vez que a sua formação não acontece em zonas ricas de Ti(CN) e, conseqüentemente, os núcleos pretos não ocupam o seu centro e a quantidade de núcleos formados é reduzida, devido ao aumento da dissolução do Ti(CN) na presença de NbC. Neste caso, a quantidade de Ti(CN) não dissolvido, correspondente aos núcleos pretos, será menor e a quantidade de núcleos formados é reduzida, como se constata na Tabela 14. Mesmo considerando a perda de 10% de Ti(CN) em relação à composição base, a percentagem de núcleos formados é bastante reduzida. Em relação às zonas cinzentas, não foi feita a medição do seu tamanho, uma vez que os núcleos pretos se encontram descentrados e não seria uma comparação válida relativamente às restantes composições.

Por fim, a microestrutura 5Mo5Nb (Figura 28 d)) pode ser considerada como intermédia entre as microestruturas 10Mo e 10Nb, refletindo as contribuições dos dois carbonetos presentes. Observa-se a diminuição do tamanho dos núcleos pretos e dos aros cinzentos, em comparação com a composição base. No entanto, como a quantidade de Mo_2C adicionada foi inferior, o efeito não vai ser tão acentuado como na composição 10Mo. Para além disso, é possível a identificação de zonas de 'núcleo preto sem aro', mesmo que de forma menos evidente do que na composição 10Nb, dada a presença de menor quantidade de NbC. Uma vez que esta composição tem Mo_2C , a dissolução do Ti(CN) vai ser mais reduzida do que na amostra 10Nb, observando-se uma maior percentagem de núcleos pretos e uma menor ocupação espacial de aros cinzentos.

Para maior detalhe de análise microestrutural, foram realizados ensaios de EBSD às amostras 10Mo e 10Nb. Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os resultados das análises de EBSD e na Tabela 15 é possível observar a legenda de cores das diferentes fases, bem como a porcentagem presente em cada amostra. Na Figura 35 é apresentado o mapa de orientações das duas fases identificadas.

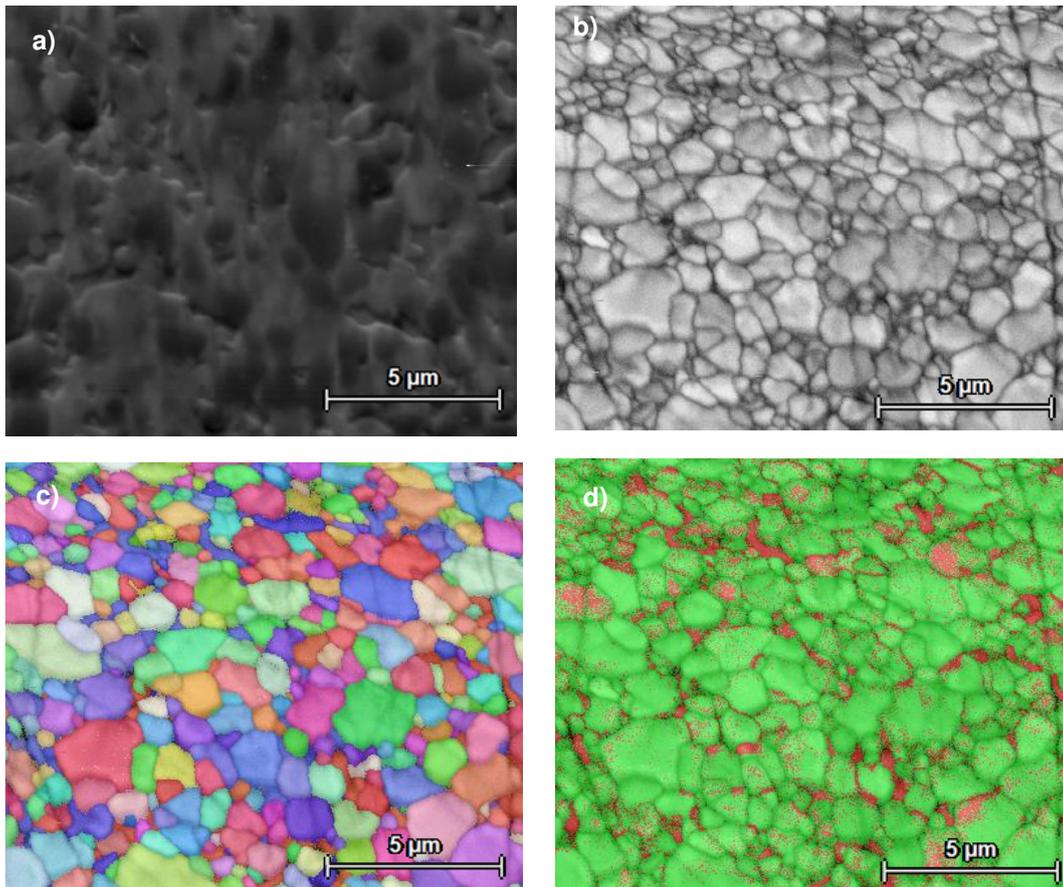


Figura 33- Análise de EBSD da composição 10Mo: a) imagem da microestrutura, b) identificação de grãos, c) orientação cristalográfica dos grãos e d) identificação de fases através do parâmetro de rede.

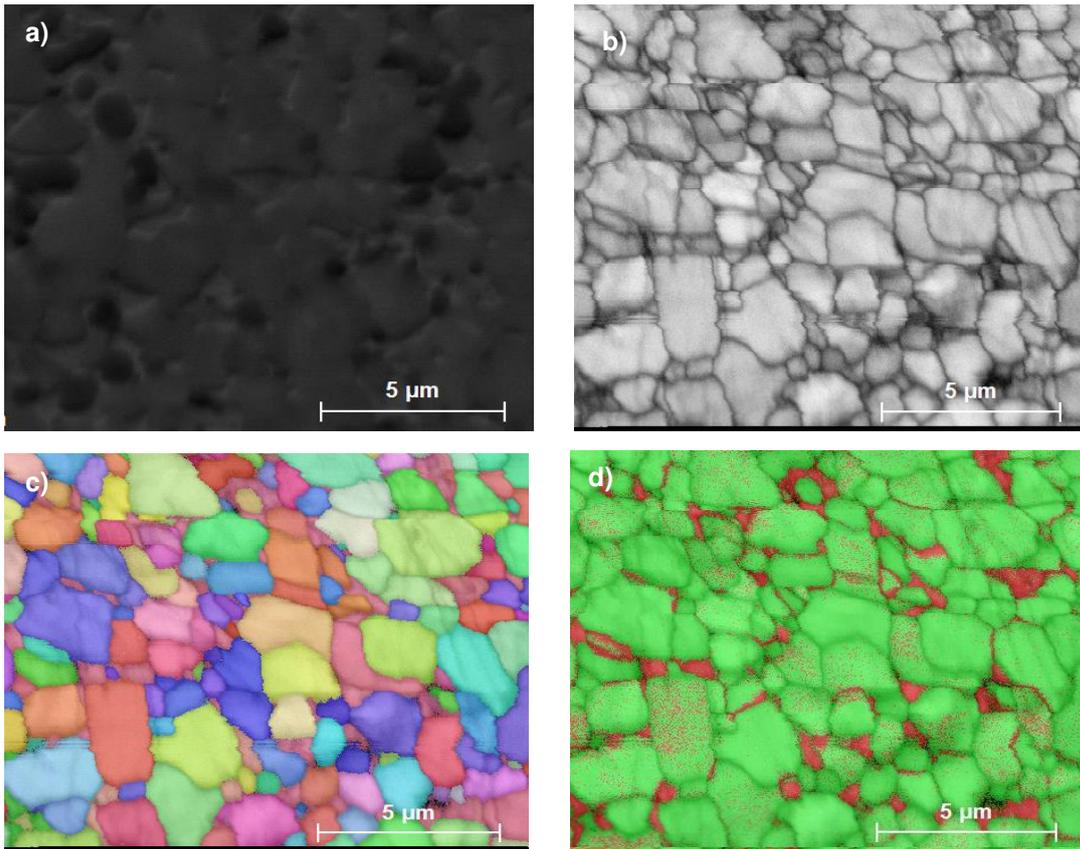


Figura 34- Análise de EBSD da composição 10Nb: a) imagem da microestrutura, b) identificação de grãos, c) orientação cristalográfica dos grãos e d) identificação de fases através do parâmetro de rede.



Figura 35- Mapa de orientações das fases identificadas no EBSD.

Tabela 15- Legenda de cores das fases identificadas e respectiva percentagem presente em cada amostra.

Nome	10Mo	10Nb
$(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$	80.9%	84.7%
Ni+Co	17.9%	14.9%
Sem solução	1.1%	0.4%

Nas figuras apresentadas, é possível observar uma estrutura de duas fases em ambos os cermetos composta por um esqueleto cerâmico rodeado de ligante. O núcleo preto e os aros cinzentos ou claros possuem, como referido, uma estrutura cristalina muito idêntica e são, por isso, identificados pelo EBSD como uma mesma fase. As fases identificadas vão de encontro aos resultados obtidos na difração de raios X, estando presente a fase $(Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x})$, fase maioritária identificada anteriormente, e ligante composto por níquel e cobalto. Não foi identificado WC que já no raio X tinha sido detetado em pequena quantidade. Apesar de no DRX ter sido possível fazer a distinção entre a fase do carboneto complexo e o $Ti(CN)$, no EBSD tal não foi possível, uma vez que estes possuem estruturas cristalinas e parâmetros de redes muito semelhantes, como já foi referido. Em ambas as composições se obtiveram valores muito baixos para fases 'sem solução', o que significa que foi possível identificar praticamente toda a microestrutura. Nas Figuras 33 c) e 34 c) é apresentado um mapa dos diferentes grãos e as suas orientações. Através da análise de cores, é possível observar que não há direções preferenciais dos grãos em nenhuma das fases.

Outro fator que é necessário ter em consideração são as zonas que são reconhecidas como grãos pelo EBSD. Os cermetos possuem estruturas muito características e diferentes de outros materiais e a identificação de um grão pode não ser linear e fácil. Como explicado na análise das diferentes microestruturas, o mais comum nos cermetos é a presença de núcleos pretos rodeados dos aros cinzentos e, desta forma, considerar-se-iam os aros como grãos. No entanto, nas microestruturas com NbC (10Nb e 5Mo5Nb) observou-se que tal não acontecia e os núcleos pretos não são rodeados por aros. Nestes casos, para além de os aros cinzentos serem considerados grãos, também os núcleos pretos poderão ser. Esta informação é importante para a caracterização magnética que será discutida adiante. Na figura 36 são apresentados os gráficos relativos à distribuição do tamanho de grãos da fase dura para as amostras 10Mo e 10Nb.

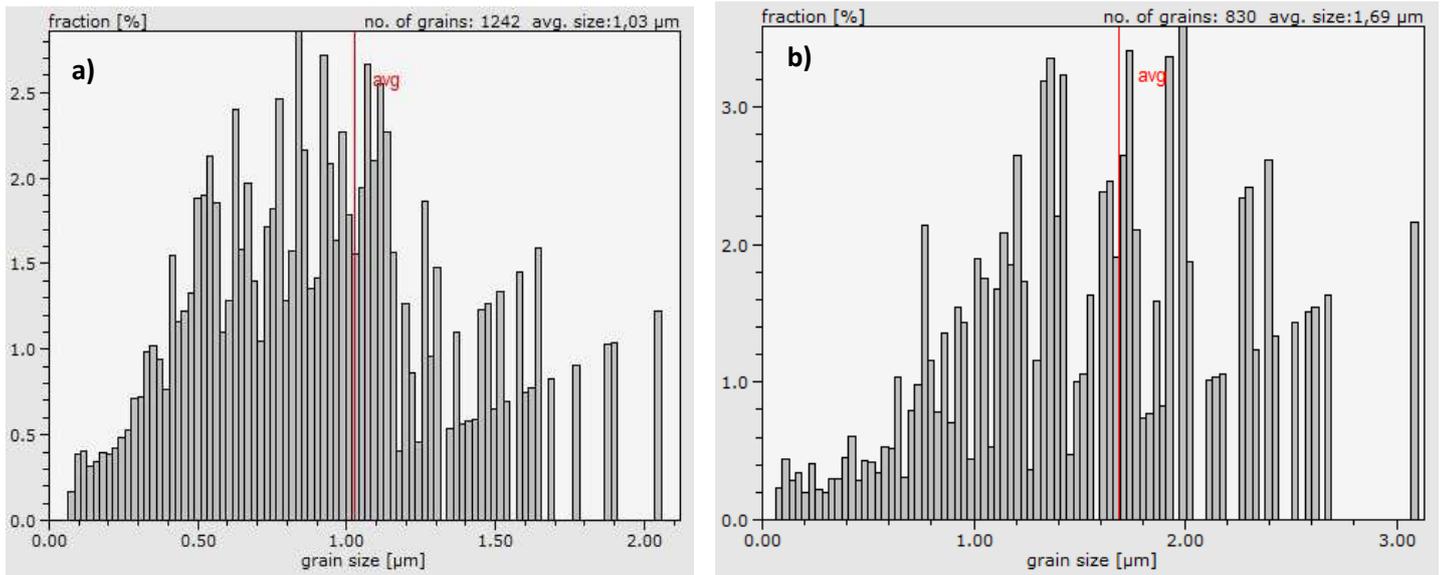


Figura 36- Tamanho de grão obtido através da análise de EBSD: a) 10Mo e b) 10Nb.

Através da análise dos gráficos é possível observar uma distribuição de tamanhos de grão relativamente alargada e afastada de uma distribuição tipo gaussiana, devido à contribuição das diferentes fases de carbonetos. O tamanho médio de grão do cermeto 10Mo é de 1.03 μm , inferior ao do cermeto 10Nb, de 1.69 μm , em acordo com a análise anterior das microestruturas. Estes valores também são da mesma ordem de grandeza dos valores estimados por ImageJ, considerando a dimensão global média do núcleo e do aro.

5.2.3- Caracterização magnética

A caracterização magnética foi realizada nas quatro composições e os resultados encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16- Propriedades magnéticas das diferentes composições.

Amostra	BM (%)	HC (Oe)
0Mo0Nb	10.56	228
10Mo	6.71	143
10Nb	8.90	185
5Mo5Nb	7.48	180

Os ensaios de caracterização magnética foram realizados, uma vez que se trata de parâmetros de controlo não destrutivos utilizados na indústria do metal duro. Como na

empresa Palbit S.A existem especificações definidas para o metal duro, o mesmo se procurou fazer para o metal duro.

Começando pelos valores relativos à balança magnética, estes correspondem principalmente à quantidade de cobalto não dissolvido, com uma pequena contribuição do níquel. Desta forma, seria de esperar a obtenção de valores entre os 7.5% e os 8.5%, dentro dos quais se encontram as amostras 10Mo, 10Nb e 5Mo5Nb, tendo em conta o erro associado. Para a amostra 0Mo0Nb o valor é bastante mais alto do que o esperado, sendo necessária a realização de um estudo mais aprofundado para descobrir o motivo.

Em relação à força coerciva, seria de esperar uma variação inversa em relação ao tamanho de grão, ou seja, com o aumento da força coerciva, menor o tamanho de grão da amostra; no entanto, tal não se verificou nos cermetos. No caso das composições 10Nb e 5Mo5Nb, a diferença entre valores é muito baixa, considerando-se praticamente o mesmo. Já nas amostras 0Mo0Nb e 10Mo, observa-se o oposto da relação anteriormente mencionada. Segundo a Tabela 14, a amostra 0Mo0Nb é a que possui tamanho de grão mais elevado, tal como o valor da força coerciva. O contrário observa-se na composição 10Mo. Não foi possível encontrar resposta para a ocorrência e seria necessária a realização de um estudo mais aprofundado para descobrir o motivo.

5.2.4- Caracterização mecânica

Na Figura 37 é possível observar a variação da dureza HV30, do K_{1C} e dos ensaios de TRS obtidos para as diferentes composições.

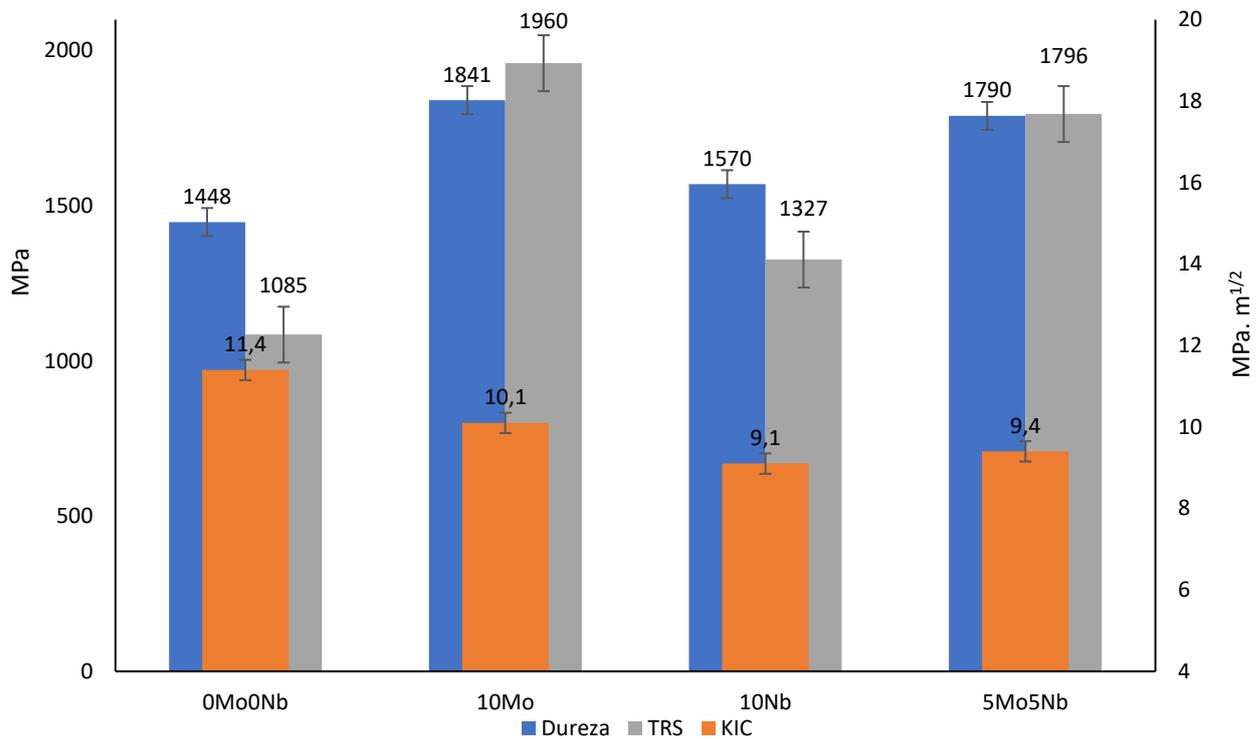


Figura 37- Variação da dureza, K1C e TRS para as diferentes composições produzidas.

É possível observar que as duas composições que incorporam Mo₂C (10Mo e 5Mo5Nb) possuem a melhor combinação de propriedades mecânicas com os valores de dureza mais elevados e sem comprometimento significativo da tenacidade à fratura e da resistência à fratura transversal. A obtenção de boas propriedades mecânicas na presença do Mo₂C está associada ao refinamento do grão e à melhoria da molhabilidade. O Mo₂C reduz o tamanho de grão, o que contribui para uma dureza mais elevada pela relação de Hall-Petch [6]. Para além disso, dissolve-se no ligante em grande quantidade, tendo elevado efeito no fortalecimento da solução sólida formada, permitindo a obtenção de um cermeto com dureza elevada [12].

Em relação à amostra cuja composição possui apenas NbC (10Nb), não se obtiveram propriedades mecânicas tão boas como as anteriores, uma vez que os valores de dureza, resistência à fratura transversal e tenacidade à fratura obtidos foram mais baixos. Fatores como elevada ocupação espacial dos aros, elevada espessura dos aros, baixo efeito de fortalecimento da solução sólida entre os carbonetos devido à baixa dissolução do NbC no ligante, e menor eficiência na melhoria da molhabilidade são as principais causas para a degradação das propriedades mecânicas, comparativamente às

obtidas na presença de Mo_2C . No entanto, estas propriedades foram melhores do que as obtidas nos cermetos sem adição de carbonetos secundários (0Mo0Nb), cuja dureza e TRS apresentam os valores mais baixos (HV30 1448 e 1085 MPa, respectivamente) e a tenacidade à fratura o valor mais elevado ($11.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). As causas são semelhantes às da amostra 10Nb, uma vez que se obtiveram tamanhos de grão elevados para os núcleos e para os aros, o que terá sido o principal fator para a diminuição da dureza, e baixa eficiência da molhabilidade do ligante na fase líquida, dada a ausência de Mo_2C [12].

Na figura 38 são apresentadas imagens das superfícies de fratura dos provetes após os ensaios de TRS.

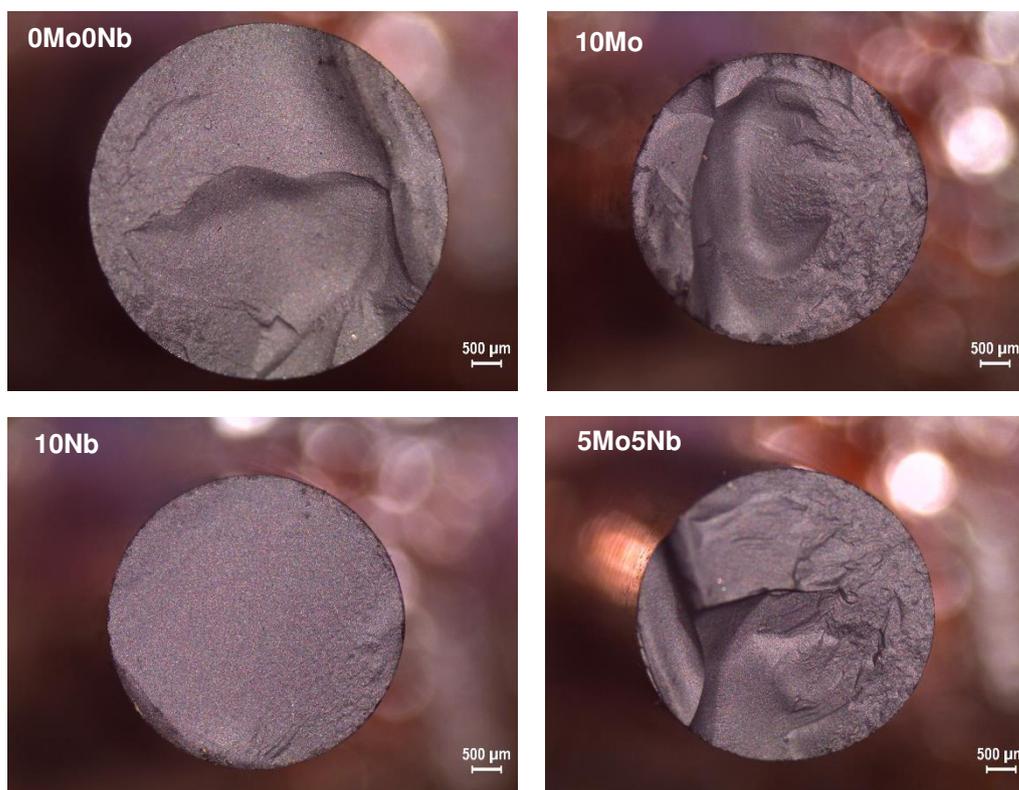


Figura 38- Superfícies de fratura dos provetes após os ensaios de TRS. As amostras fraturaram com a aplicação da seguinte força: 0Mo0Nb: 1064MPa, 10Mo:2014 MPa, 10Nb: 1067 MPa e 5Mo5Nb: 2277 MPa.

A superfície da amostra correspondente à composição 10Nb é a que mais se destaca em relação às restantes amostras que possuem semelhanças entre si. Esta apresenta uma superfície lisa e sem relevo. Já as restantes amostras apresentam uma superfície de fratura diferente, onde se observa relevo. Estas diferenças nas superfícies de fratura podem estar associadas às diferentes microestruturas, onde o cermeto 10Nb se destacou por ser bastante diferente dos restantes.

Na Tabela 17 é apresentada uma compilação das propriedades mecânicas de diferentes composições produzidas na literatura e neste trabalho, de modo a fazer uma

comparação. As composições encontradas na literatura não são iguais às produzidas neste trabalho, no entanto foram tidas em conta como termo de comparação. Para as composições 0Mo0Nb e 5Mo5Nb não foram encontrados trabalhos semelhantes. Todos os cermetos possuem tamanho de grão fino, segundo a Tabela 6.

Tabela 17- Comparação das propriedades mecânicas obtidas neste trabalho e em trabalhos da literatura.

Composições	Dureza (HV30)	K₁C (MPa.m^{1/2})	TRS (MPa)	Ref.
Ti(CN):75% Ni:15% Mo:10%	1796	10.1	1580	[12]
Ti(CN): 53.2% WC: 18% Ni:10% Co:8% Mo ₂ C:10% C: 0.8%	1561	10.6	2105	[17]
10Mo	1841	10.1	1960	
Ti(CN):75% Ni:15% NbC:10%	1626	8.6	1470	[12]
10Nb	1570	9.1	1327	

Neste trabalho, a composição 10Mo apresentou valores mais elevados de dureza em relação à composição 10Nb, devido aos motivos enumerados anteriormente. Também na referência bibliográfica 12 tal aconteceu, onde duas composições com uma mesma base, apenas com mudança do tipo de carboneto adicionado, obtiveram valores mais elevados para a composição com Mo₂C em relação ao NbC. Em relação à composição 10Mo, os valores são bastante semelhantes aos obtidos na referência bibliográfica 12, tendo-se obtido maior valor de dureza. Em comparação com a referência 17, obtiveram-se valores de dureza consideravelmente mais elevados, no entanto a quantidade de ligante presente é superior.

5.3- Ensaio de vida útil

Depois de estudadas as propriedades dos diferentes cermetos produzidos, foram realizados ensaios de vida útil para observar o seu comportamento em operações de acabamento de um aço de baixa liga ST37K. O cermeto escolhido para este ensaio foi a composição 5Mo5Nb, devido à boa combinação das suas propriedades mecânicas e por ser composto pelos dois carbonetos em estudo: Mo_2C , muito importante no refinamento do grão e melhoria da molhabilidade, e o NbC que contribui para a melhoria das propriedades a temperaturas elevadas. De forma a avaliar o seu desempenho, foi medido o desgaste da amostra, à medida que era realizado o ensaio, e este foi comparado com um cermeto da concorrência com geometria similar e para a aplicação selecionada no ensaio. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 39.

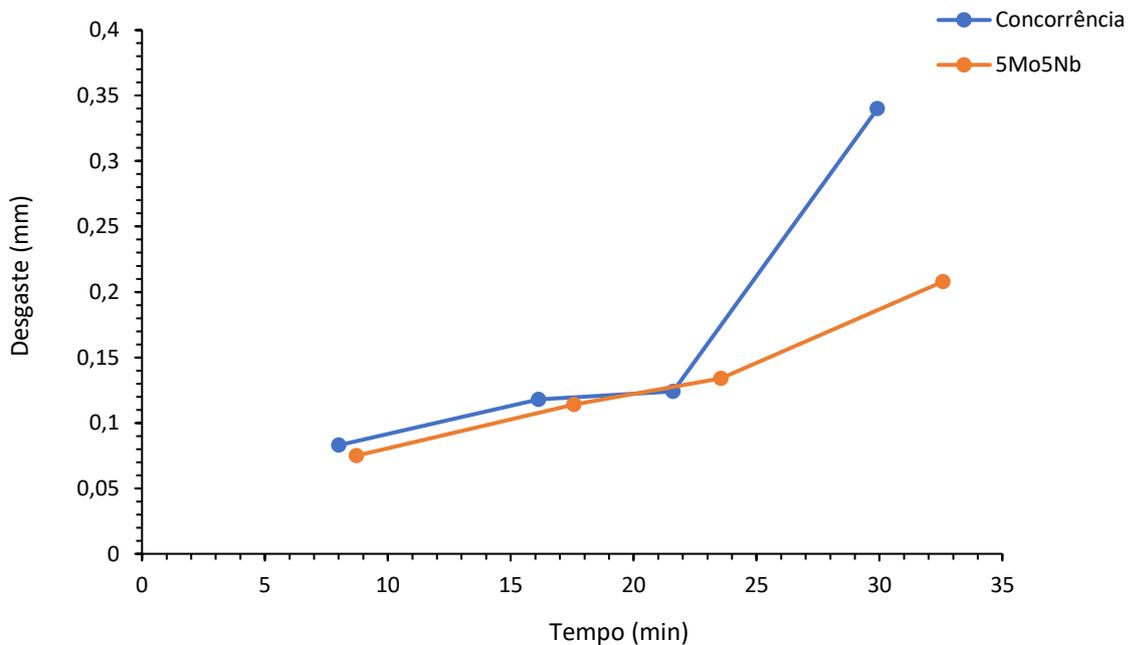


Figura 39- Resultados obtidos nos ensaios de vida útil da amostra 5Mo5Nb e de uma referência de mercado.

Como é possível observar, no início do ensaio o desgaste das amostras é bastante semelhante, no entanto, ao longo do tempo é possível observar diferenças consideráveis. Se se considerar um desgaste de 0.2 mm como referência, a amostra da referência de mercado atinge este valor relativamente mais cedo em relação ao cermeto 5Mo5Nb. Tal mostra que o cermeto desenvolvido neste projeto apresenta um melhor desempenho, relativamente à referência de mercado, uma vez que apresenta um menor desgaste para um mesmo tempo de ensaio. Em relação ao acabamento do aço de baixa liga, apesar de

a superfície não ter sido analisada com um rugosímetro, o resultado obtido foi bastante semelhante para as duas amostras. Na Figura 40 é possível observar uma aresta do cermeto 5Mo5Nb depois do ensaio.

Outro fator que é necessário ter em conta é a velocidade que é possível alcançar com este tipo de materiais, a qual não se consegue no metal duro sem revestimento. Uma vez que operações de acabamento exigem velocidades de corte elevadas, o metal duro não é capaz de as suportar e o tempo de vida útil é bastante reduzido, devido às temperaturas elevadas alcançadas. Já os cermetos são materiais capazes de suportar esta velocidade, apresentando-se como opção neste tipo de operações. Os ensaios realizados mostraram que, pelo menos a composição 5Mo5Nb, é capaz de realizar operações de acabamento de forma competitiva com outras referências de mercado, o que é um fator determinante para a entrada da Palbit S.A. no mercado dos cermetos.

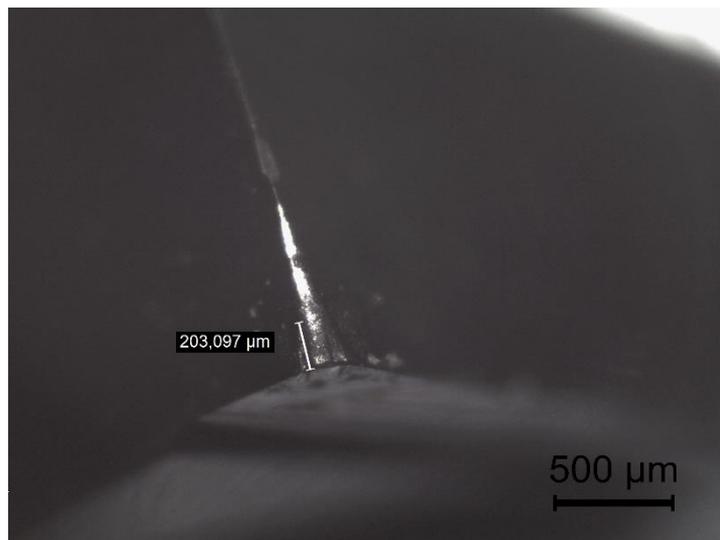


Figura 40- Aresta de corte da amostra 5Mo5Nb depois da realização do ensaio de vida útil.

Capítulo 6- Conclusões

Neste trabalho desenvolveram-se quatro composições de cermetos à base de Ti(CN), cujo processamento foi efetuado de acordo com as etapas já estabelecidas para o processamento de metal duro na empresa Palbit S.A.

Após a etapa de moagem, as misturas de pós foram caracterizadas, observando-se que os valores de densidade solta aparente e escoabilidade eram comparáveis com as composições de metal duro, independentemente das respectivas densidades teóricas.

Relativamente à etapa de prensagem, foram utilizadas pressões de compactação de 100MPa, similares às utilizadas na conformação do metal duro na Palbit, tendo-se obtido empacotamentos e retrações lineares equivalentes entre ambos os materiais. Este resultado é muito importante, uma vez que permite a utilização das mesmas ferramentas de prensagem desenvolvidas para metal duro.

Após a etapa de sinterização, analisou-se a porosidade dos cermetos e estes cumpriam a especificação estabelecida relativamente ao máximo de porosidade permitida, podendo estas amostras ser classificadas como densas. Para além disso, foram calculadas as perdas de peso sofridas após sinterização e obtiveram-se valores distintos entre a composição base (Ti(CN), WC e Co/Ni) e as composições com adição de carbonetos secundários de Mo₂C e NbC. As perdas obtidas foram mais elevadas do que o esperado (~5%), podendo estar associadas à desnitrificação e descarburização das amostras durante o processo de sinterização.

A análise estrutural por difração de raios X mostrou que houve reação entre as fases presentes durante a sinterização e formação de um carboneto complexo (Ti_yM_{1-y})(C_xN_{1-x}). No entanto, nem todo o Ti(CN) se dissolveu e esta fase encontra-se ainda na estrutura final. Verificou-se que o Ti(CN) e a fase de carboneto secundário formada têm uma estrutura cristalina cúbica com parâmetros de rede muito semelhantes. Foi também detetada a fase de ligante e apenas uma quantidade residual de WC, uma vez que o restante se dissolveu.

Na análise microestrutural foi identificada a formação da estrutura aro-núcleo, onde é possível distinguir três zonas comuns entre as diferentes composições: uma zona preta correspondente aos núcleos de Ti(CN) que não se dissolveram, uma zona cinzenta correspondente ao aro composto por carboneto complexo, formado a partir da reação entre Ti(CN) e os carbonetos secundários presentes, e uma zona mais branca de ligante. A estrutura aro-núcleo é formada durante a sinterização, onde os carbonetos se dissolvem na fase líquida e reprecipitam como (Ti,Mo,W,Nb)(CN). Para além dos aros cinzentos, também se detetou a formação de aros mais claros, que possuem a mesma composição química e diferem na quantidade de elementos pesados presente. A análise estereológica

das diferentes microestruturas obtidas em SEM, conjugada com a análise de EBSD, permitiu concluir que há diferenças consideráveis na microestrutura pelo efeito da adição de carbonetos secundários: o Mo_2C promove o refinamento do grão, uma vez que é bastante solúvel no ligante, e o NbC , pouco solúvel, promove a formação de aros com os núcleos descentrados, o que aumenta a ocupação espacial dos aros cinzentos.

A caracterização magnética é uma forma de controlo não destrutivo amplamente utilizada no processamento de metal duro. Por esse motivo, aplicou-se este tipo de caracterização aos cermetos desenvolvidos. Os resultados de balança magnética indicaram que a composição 0Mo0Nb apresentou um valor mais elevado do que o estimável. Já na força coerciva esta amostra, com maior tamanho de grão (0Mo0Nb), apresenta o valor mais alto, e o contrário observa-se na amostra com menor tamanho (10Mo). Os resultados não foram conclusivos e necessitam de um estudo mais aprofundado.

Na caracterização mecânica observou-se que os cermetos com adição de Mo_2C (10Mo e 5Mo5Nb) possuem as melhores propriedades mecânicas, o que está associado à melhoria da molhabilidade e refinamento de grão na presença deste carboneto. Obtiveram-se valores elevados de dureza, com o valor máximo obtido de 1841 MPa, sem comprometimento significativo da tenacidade à fratura ($10,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e da resistência à fratura transversal (1960 MPa).

Por último, nos ensaios de vida útil foi testado o comportamento da amostra 5Mo5Nb em operações de acabamento de um aço de baixa liga, comparativamente com uma referência de mercado. Observou-se que o desgaste da amostra 5Mo5Nb foi inferior em relação à referência do mercado e o cermeto desenvolvido neste projeto apresenta um menor desgaste para o mesmo tempo de ensaio. Em relação ao tempo de vida útil dos cermetos, tais valores não seriam suportados por metal duro sem revestimento. Concluiu-se, assim, que a utilização do cermeto desenvolvido nestas operações de maquinação é não só viável como competitivo com os cermetos disponíveis no mercado.

Os resultados obtidos neste trabalho são motivadores e incentivam o prosseguimento do seu estudo. É necessário compreender melhor a desnitrificação e decarburização às quais estão associadas as perdas de peso. Para além disso, poderão ser realizados ensaios de vida útil a outra composição com interesse, de modo a testar o seu comportamento.

Bibliografia

- [1] Y. Peng, H. Miao, and Z. Peng, "Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 39, pp. 78–89, 2013.
- [2] T. N. Centre, "Cermet Structure and development."
- [3] 2014 L. Prakash, '1.02'- Fundamentals and General Applications of Hardmetals', in *Comprehensive Hard Materials*, V. K. Sarin, Ed. Oxford: Elsevier, pp. 29–90
- [4] V. A. Tracey, "Nickel in Hardmetals," *Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 11, no. August 1992, pp. 137–149, 1993.
- [5] C. Liu, N. Lin, and Y. H. He, "Influence of Mo₂C and TaC additions on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3569–3574, 2016.
- [6] Y. Li, N. Liu, X. Zhang, and C. Rong, "Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC-TiN-WC-Mo₂C-Co cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 190–196, 2008.
- [7] I. P. Ettmayer, H. Kolaska, and H. M. Ortner, "1.01 - History of Hardmetals" and 2014. *Comprehensive Hard Materials*, V. K. Sarin, Ed. Oxford: Elsevier, pp. 3–27
- [8] ASM Handbook Committee, "Machining," *ASM Handb.*, vol. 16, p. 1089, 1989.
- [9] S. Zhang, "Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 163, no. 1, pp. 141–148, 1993.
- [10] J. Qu, W. Xiong, D. Ye, Z. Yao, W. Liu, and S. Lin, "Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C_{0.5}N_{0.5})-WC-Mo-Ni cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 243–249, 2010.
- [11] M. Mohammadpour, P. Abachi, and K. Pourazarang, "Effect of cobalt replacement by nickel on functionally graded cemented carbonitrides," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 42–47, 2012.
- [12] W. Wan, J. Xiong, and M. Liang, "Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(C,N)-based cermets," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 944–952, 2017.
- [13] J. Xiong, Z. Guo, B. Shen, and D. Cao, "The effect of WC, Mo₂C, TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine TiC_{0.7}N_{0.3}cermet," *Mater. Des.*, vol. 28, no. 5, pp. 1689–1694, 2007.
- [14] J. Wang, Y. Liu, Y. Feng, J. Ye, and M. Tu, "Effect of NbC on the microstructure and sinterability of Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-based cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 3, pp. 549–551, 2009.

- [15] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, and K. Dreyer, "Ti(C,N) cermets - Metallurgy and properties," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 343–351, 1995.
- [16] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [17] H. Xiong, Y. Wu, Z. Li, X. Gan, K. Zhou, and L. Chai, "Comparison of Ti(C, N)-based cermets by vacuum and gas-pressure sintering: Microstructure and mechanical properties," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 805–813, 2018.
- [18] T. Gestrich, A. Kaiser, J. Pötschke, J. Meinl, and S. Höhn, "Thermal behaviour of cermets and hardmetals during debinding and sintering," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 73, no. 2017, pp. 210–214, 2018.
- [19] Chicardi, E., Torres, Y., Córdoba, J., Sayagués, M., Rodríguez, J. and Gotor, F. (n.d.). Effect of sintering time on the microstructure and mechanical properties of (Ti,Ta)(C,N)- Based Cermets.
- [20] S. Lemboub *et al.*, "Core-rim structure formation in TiC-Ni based cermets fabricated by a combined thermal explosion/hot-pressing process," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 70, no. August 2017, pp. 84–92, 2018.
- [21] P. Li, J. Ye, Y. Liu, D. Yang, and H. Yu, "Study on the formation of core-rim structure in Ti(CN)-based cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 35, pp. 27–31, 2012.
- [22] J.P.Davim, *Princípios da maquinagem*, 2ª edição. Publindústria, 2008.
- [23] "Davim J.P. (Ed.), 'Machining of Titanium Alloys', Chapter 2 'Cutting Tool Material and Tool Wear' A. Hosseini and H.A. Kishawy; Hardcover (2014) ISBN:978-3-662-43901-2."
- [24] "<http://www.palbit.pt/pt/sobre-nos.1/nossa-historia.2/a-nossa-historia.a4.html>."
- [25] "<http://mmc-permanent.learnways.com/courses/91/cermets.html>."
- [26] C. M. Fernandes, "A pulverização catódica na produção de compósitos de carboneto de tungsténio.," Universidade de Aveiro.
- [27] F. Qi and S. Kang, "A study on microstructural changes in Ti(CN)–NbC–Ni cermets," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 251, no. 1–2, pp. 276–285, 1998.