



Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E
TECNOLOGIA INDUSTRIAL**

Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial

POLLYANA DA SILVA MELO

**AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO SOLVENTE HEXANO
POR ÁLCOOL ETÍLICO PARA A PRODUÇÃO DE METAL DURO**

Salvador

2012

POLLYANA DA SILVA MELO

**AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO SOLVENTE HEXANO
POR ÁLCOOL ETÍLICO PARA A PRODUÇÃO DE METAL DURO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador: Dr. Eng. Mec. Valter Estevão Beal

Co-orientadora: Msc. Eng. Mat. Aline Silva

Salvador

2012

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Faculdade de Tecnologia SENAI

M528a

Melo, Pollyana da Silva.

Avaliação da substituição do solvente hexano por álcool etílico para a produção de metal duro. / Pollyana da Silva Melo. 2012.

120f.; il.; color.

Orientador: Prof. Dr. Valter Estevão Beal

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) - Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC, Salvador, 2012.

1. Metal duro. 2. Tempo de moagem. 3. Álcool etílico. 4. Hexano. I. Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC. II. Beal, Valter Estevão. III. Título.

CDD: 671.37

POLLYANA DA SILVA MELO

AVALIAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO SOLVENTE HEXANO POR ÁLCOOL ETÍLICO PARA A PRODUÇÃO DE METAL DURO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

Banca Examinadora

Orientador: Dr. Eng. Mec. Valter Estevão Beal

Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Co-orientadora: Msc. Eng. Mat. Aline Silva

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil

Avaliador interno: Dr. Eng. Met. Manoel Carreira Neto

Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Avaliador externo: Dr. Ing. Paulo Antonio Pereira Wendhausen

Doutor em Engenharia Mecânica pelo Technische Universitaet Dresden, Dresden, Alemanha.

Universidade Federal de Santa Catarina

Dedicatória

*A toda minha família,
Meus Pais, Ariosto e Ana Virginia, pela dedicação e amor incondicional,
Meus Irmãos, Virgiane e Ariosto Jr., pelo incentivo,
A meu Amor, Marcos Alexandre, pelo amor e alegria.*

Agradecimentos

Agradeço a DEUS, por mais uma etapa vencida. Por ter feito de mim uma pessoa digna de enfrentar o mar de dificuldades que se chama vida. E por ter me dado força para prosseguir mesmo nos momentos mais difíceis em que pensei em desistir.

Aos meus pais, Ariosto Sales de Melo e Ana Virginia da Silva Melo, responsáveis por todas as etapas vencidas, sempre me apoiando e orientando a seguir o caminho do bem.

Aos meus irmãos, Virgiane e Ariosto Júnior, pela amizade, companheirismo e por todos os momentos de alegria.

Ao meu namorado, Marcos Alexandre, por todos os momentos de incentivo, amor, carinho e amizade dedicado para que eu continuasse a seguir por todos os obstáculos da vida.

A Empresa DURIT BRASIL LTDA, em especial a Aline Silva e Nuno Miranda, pela oportunidade que me concedeu para a realização desta pesquisa para conclusão do curso, fornecendo materiais prima e as instalações.

Ao Prof. Valter Beal, pelos ensinamentos fornecidos por todo esse caminho percorrido.

Aos amigos, em especial aos companheiros de trabalho, Josiane, Alpire, Humberto, Fabio, Romulo, Joyce, Pisanu e Givanildo, pela amizade e apoio para a conclusão dessa etapa. A minha grande amiga Giselly, pelo incentivo e companheirismo.

Ao Prof. Gelmires Neves e a CT-gás, pelo apoio na execução das análises.

Ao Senai Cimatec, pelo auxílio financeiro ao desenvolvimento do curso de pós-graduação.

RESUMO: Avaliação da substituição do solvente Hexano por Álcool Etílico para a produção de Metal Duro.

A produção do metal duro registra um crescimento mundial devido a sua ampla utilização, principalmente, como material para ferramentas de corte. A composição mais utilizada é carboneto de tungstênio (WC), que oferece alta dureza, com um metal ligante como o cobalto (Co). O presente trabalho teve como objetivo principal a avaliação da substituição do solvente utilizado na moagem para preparação de metal duro, estudando os efeitos do tempo de moagem na utilização dos novos solventes. A moagem do metal duro WC-10%Co, partindo dos pós de carboneto de tungstênio e cobalto, foi realizada para tempos de moagem de 36, 48 e 60 horas, analisando a substituição do solvente hexano pelo solvente álcool etílico. A caracterização das misturas foi realizada por meio da medição da viscosidade, análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Nas amostras sinterizadas foram realizadas análises microestruturais por microscopia ótica, medições de dureza Vickers, medições da densidade pelo método de Arquimedes, medições das propriedades magnéticas (saturação magnética e coercividade) e a análise da resistência mecânica por meio do estudo de tenacidade à fratura. Os melhores resultados para o compósito WC-10%Co foram obtidos para o tempo de moagem de 60 horas, com dispersão em álcool e um tempo de 48 horas para a dispersão em hexano/álcool. Porém, conforme mapeamento do fluxo de valor, a substituição dos solventes (hexano por álcool etílico) é viável economicamente.

Palavra chave: metal duro, WC-Co, tempo de moagem, álcool etílico e hexano.

**ABSTRACT: Substitution evaluation of Hexane solvent for
Ethilic Alcohol for hardmetal production**

The production of cemented carbide shows a global growth due to its wide use, primarily as metal cropping tools. The most commonly composition used is formed by composition tungsten carbide (WC), which offers high hardness, embedded in a solter matrix of metallic cobalt. The present work had as main objective the evaluation to replace the solvent used during the mixing step of the powder preparation. It was studied the time milling effects using a different solvent. The cemented carbide WC-Co powers mixtures were milled during 36, 48 and 60 hours. The mixtures viscosity were measurer, analysis by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (DRX) were performed. Sintered samples were by optical microscopy and measurements of Vickers hardness, density by method of Archimedes, magnetic properties (magnetic saturation and coercive field strength) and analysis of mechanical strength through study of tenacity to fracture. The best results for the composite WC-Co 10% were obtained for 60 hours milling time, with alcohol and 48 hours for hexane / ethilic alcohol. But as the valve strem mapping, replacement of solvents is economically feasible.

Keywords: hard metal, WC-Co, milling time, ethilic alcohol and hexane.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	2
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2 ESTADO DA ARTE.....	5
2.1 METAL DURO.....	5
2.2 MATÉRIA-PRIMA	8
2.3 CARBONETO DE TUNGSTÊNIO	8
2.3.1 Cobalto.....	12
2.3.2 Agentes de controle de processo ou lubrificantes.....	16
2.3.3 Produção do Metal Duro	17
2.3.4 Moagem	18
2.3.5 Prensagem.....	20
2.3.6 Sinterização.....	21
2.4 PROPRIEDADES E MICROESTRUTURAS.....	27
2.4.1 Viscosidade.....	27
2.4.2 Difratoograma de Raio X (DRX).....	27
2.4.3 Densidade	28
2.4.4 Dureza.....	30
2.4.5 Porosidade	30
2.4.6 Saturação Magnética	33
2.4.7 Coercividade	34
2.4.8 Tenacidade à Fratura.....	35
2.5 GESTÃO DO FLUXO DE VALOR.....	38

3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Carboneto de Tungstênio.....	43
3.1.2	Cobalto.....	44
3.1.3	Inibidor de Crescimento	44
3.1.4	Solventes.....	45
3.2	METODOLOGIA.....	46
3.3	PREPARAÇÃO DOS PÓS	47
3.3.1	Mistura	47
3.3.2	Destilação.....	48
3.3.3	Prensagem.....	49
3.3.4	Sinterização.....	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO SINTERIZADO	50
3.4.1	Micrografia e Porosidade	50
3.4.2	Propriedades Magnéticas.....	50
3.4.3	Propriedades Físicas.....	51
3.4.4	Propriedades Mecânicas.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA.....	53
4.1.1	Viscosidade.....	53
4.1.2	Difração de Raios X (DRX).....	55
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO METAL DURO WC-10%Co	76
4.2.1	Porosidade e Micrografia	76
4.2.2	Propriedades Magnéticas.....	84
4.2.3	Propriedades Físicas.....	86
4.2.4	Propriedades Mecânicas.....	88
4.3	MAPEAMENTO DO FLUXO DE VALOR	91
4.4	AValiação DE VIABILIDADE	92

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
5.1 CONCLUSÃO.....	94
5.2 TRABALHOS FUTUROS.....	95
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
7 ANEXOS	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais propriedades do WC-Co (Adaptado - TORRES, 2009).	8
Tabela 2 - Propriedades do carboneto de tungstênio (Adaptado - LOPES, 2007).....	9
Tabela 3 - Classificação granulométrica dos pós de WC (LOPES, 2007).....	12
Tabela 4 - Propriedades das formas alotrópicas do cobalto (Adaptada - (SIVAPRAHASAM et al, 2007).....	13
Tabela 5 – Classificação da porosidade de acordo coma norma ISO 4505.....	33
Tabela 6 - Simbologia para representação do fluxo de materiais e informação. Fonte: ROTHER e SHOOK, 2003.	39
Tabela 7 - Principais características do pó de carboneto de tungstênio.	43
Tabela 8 - Principais características do pó de cobalto.	44
Tabela 9 - Principais características do pó de carboneto de vanádio.	45
Tabela 10 - Composição do compósito.	47
Tabela 11 - Resultados para os ensaios de viscosidade.	54
Tabela 12 - Classificação de Porosidade.	76
Tabela 13 - Resultados de dureza e tenacidade à fratura com relação ao tempo de mistura para os dois meios de dispersão.	90
Tabela 14- Comparativo de custos entre os processos entre Hexano/Álcool e álcool etílico.....	93
Tabela 15 - Valores utilizados para composição de custos.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Relação de dureza e resistência a fratura de alguns metais duros (Adaptado - MANUEL, 2008).....	7
Figura 2 - Diagrama de fases W-C (Adaptado - TORRES, 2009).....	10
Figura 3 - Curva de histerese para um material ferromagnético (Adaptado - LOPES, 2007).....	15
Figura 4 - Fluxograma do processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co (Adaptado – PINTO, 2008).	17
Figura 5 – Representação esquemática das diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos (ZHANG, 2004).....	19
Figura 6 - Estágios da movimentação das partículas durante o processo de prensagem (Adaptado - CHIAVERINI, 2001).	20
Figura 7 - Comparação entre compressibilidade de pós-dúcteis e pós-duros. (Adaptado – TORRES, 2009).....	21
Figura 8 – Processo de difusão: (a) contato das partículas, (b) formação do pescoço por difusão e (c) diminuição das distâncias entre os centros nas partículas (Adaptado – SILVA, 2008).....	23
Figura 9 - Estágio de sinterização por fase líquida (GERMAN, 1994).....	24
Figura 10 - Esquema de molhabilidade de um líquido envolvendo duas partículas sólidas (MANUEL, 2008).	26
Figura 11 - Aspecto da porosidade tipo A (Adaptado – ISO 4505).....	31
Figura 12 - Aspecto da porosidade tipo B (Adaptado – ISO 4505).....	32
Figura 13 - Identificação da grafite (Adaptado – ISO 4505).	32
Figura 14 - Representação esquemática da geometria de trincas produzidas através da indentação com penetrador Vickers: a) trincas radiais e b) trincas de Palmqvist (BERNS E FRANCO, 2007).....	36
Figura 15 - Método de Mapeamento do Fluxo de valor segundo Lean Institute. Fonte: ROTHER e SHOOK, 2003.	39

Figura 16 - Etapas do mapeamento do fluxo de valor. Fonte: ROTHER e SHOOK (2003).	42
Figura 17 - Metodologia experimental utilizada na pesquisa.....	46
Figura 18 - Curvas de viscosidade obtidas para a dispersão em Hexano / Álcool e Álcool.	54
Figura 19 - Padrão de Difração de Raios X do pó de WC inicial.....	55
Figura 20 - Padrão de Difração de Raios X do pó de cobalto inicial.	56
Figura 21 - Padrão de Difração de Raios X para a moagem em hexano / álcool.	57
Figura 22 - Ampliação do pico característico do WC para a moagem em hexano / álcool.....	58
Figura 23 - Padrão de Difração de Raios X para a moagem em álcool.	59
Figura 24 - Ampliação do pico característico do WC para a moagem em álcool.	60
Figura 25 - Micrografia do pó inicial de (a) WC e (b) Co (ampliação 3000X). ..	61
Figura 26 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos a moagem durante 36 horas (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 3000X).	63
Figura 27 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos à moagem durante 48 horas (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 3000X).	64
Figura 28 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos a moagem durante 60 horas (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 3000X).....	66
Figura 29 - Micrografia do Pó de carboneto de tungstênio puro usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).....	68
Figura 30 - Micrografia do Pó de cobalto puro usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).	69
Figura 31 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 36 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).....	70
Figura 32 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 36 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).	71
Figura 33 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 48 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).....	72

Figura 34 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 48 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).	73
Figura 35 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 60 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).....	74
Figura 36 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 60 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).	75
Figura 37 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 36 horas: (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 100X).	77
Figura 38 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 100X).	78
Figura 39 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 60 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 100X).	79
Figura 40 - Microestrutura para uma mistura durante 36 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).	80
Figura 41 - Microestrutura para uma mistura durante 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).	81
Figura 42 - Identificação da fase η para uma mistura durante 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).	82
Figura 43 - Microestrutura para uma mistura durante 60 horas: (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).	83
Figura 44 - Curvas para o campo coercivo para a dispersão em hexano/álcool e álcool.....	84
Figura 45 - Saturação magnética em relação ao tempo de moagem para os dois meios de dispersão.....	86
Figura 46 - Curvas para densidade da dispersão em hexano/álcool e álcool. .	87
Figura 47 - Curvas para a estimativa de porosidade relativa residual das misturas em hexano/álcool e álcool.	87
Figura 48 - Dureza em relação ao tempo de moagem para os dois meios de dispersão.....	88
Figura 49 - Separação das fendas da indentação após o polimento, comprovando a aplicabilidade do modelo de Palmqvist (ampliação 100X).....	89

Figura 50 - Tenacidade à Fratura em relação ao tempo de mistura para os dois meios de dispersão.	90
Figura 51 - Mapeamento do Fluxo de valor para dispersão em Hexano/Álcool.	91
Figura 52 – Mapeamento do Fluxo de valor para a dispersão em Álcool etílico.	92

Listas de Siglas

WC	Carboneto de Tungstênio
Co	Cobalto
Fe	Ferro
Ni	Níquel
CBN	Nitreto de boro cúbico
C	Carbono
η	Fase ETA
HC	Hexagonal compacta
CFC	Cúbica de fase centrada
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ISO	International Standard
K_{Ic}	Índice de Tenacidade à Fratura
MM	Matriz Metálica
HV	Dureza Vickers
VC	Carboneto de Vanádio
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
HIP	Hot Isostatic Pressure
Hc	Coercividade
Ton	Tonelada
MFV	Mapeamento Fluxo de Valor
T/C	Tempo de ciclo
PPCP	Planejamento e controle de produção

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O metal duro é um compósito de matriz metálica de grande importância tecnológica devido as suas propriedades que aliam elevada dureza e resistência à tenacidade (GOMES, 1995). Para obter esta combinação de propriedades que usualmente são antagônicas, o metal duro é produzido através da metalurgia do pó. O metal duro é composto com duas diferentes fases: a fase frágil (carboneto de tungstênio - WC) e a fase ligante (cobalto - Co). As partículas de WC oferecem resistência ao desgaste e dureza, e o cobalto confere tenacidade e resistência ao impacto (MANUEL, 2008).

Atualmente, o metal duro é utilizado na produção de ferramentas e componentes de máquinas tais como matrizes para estampagem, punções, casquilhos, núcleo de fieiras e mandris para a indústria de tubos, assim como componentes para a indústria de mineração e de prospecção de petróleo (MANUEL, 2008). A vantagem da utilização do metal duro reside no aumento considerável do tempo de vida destes componentes, comparativamente aos produzidos em aço (TORRES, 2009). Esse elevado tempo de vida do metal duro resulta numa diminuição do tempo de parada das máquinas, necessário para a respectiva substituição, levando com isso a uma otimização dos processos de fabricação aos quais estão associadas (CARVALHO, 2008).

A produção do metal duro consiste na mistura dos pós (carbonetos e metal ligante) em moinhos que podem ser de baixa ou de alta energia. A mistura normalmente é feita em meio líquido orgânico, como por exemplo, o hexano, para evitar a oxidação gerada pelo aumento de temperatura oriundo do atrito das partículas. Após a homogeneização da mistura, o líquido deve ser

removido da mistura de pó. Em seguida a mistura segue o processo usual da metalurgia do pó na qual os pós são compactados em prensas e sinterizados em fornos (GERMAN, 1995). A utilização de novos meios de dispersão está sendo desenvolvida, devido ao alto risco de acidentes e a saúde, que ocorrem pela utilização do solvente hexano (SOARES, 2010). O álcool pode ser utilizado como líquido protetor, em substituição ao hexano, com objetivo de minimizar o aumento da temperatura provocada pelo atrito entre as partículas de pó, as bolas da moagem e as paredes do moinho (LOPES, 2007). Um grande problema nessa substituição está relacionado à ocorrência de falta de homogeneidade na mistura devido a dificuldade de dispersão do pó. A dispersão em álcool necessita de um maior tempo de moagem, pois a mesma ocorre de forma floculada (SOARES *et al*, 2010) (ANDERSSON, 2004). Um aumento no tempo de moagem pode ocasionar aumento de defeitos na estrutura granular dos pós, tais como, a fratura intergranular (PINTO, 2008).

Com o objetivo de identificar parâmetros de processo adequados para minimização de defeitos, o presente trabalho propoem uma metodologia experimental adequada para a produção de graus de metal duro com a utilização do álcool etílico como solvente. O presente trabalho terá duas frentes de pesquisa, a otimização do tempo de moagem adequado para a solubilidade do carboneto de tungstênio no metal ligante (cobalto) e em seguida a avaliação da substituição do agente de dispersão (hexano – álcool etílico).

1.1 Justificativa

A utilização do solvente álcool para a produção de compósitos de metal duro é uma alternativa economicamente viável e que proporciona maiores níveis de segurança para o processo (SOARES *et al*, 2010). Atualmente, a produção de metal duro é realizada pelo processo convencional de metalurgia do pó, onde os pós são dispersos em meio a solução com solvente hexano. A substituição do solvente pode ocasionar a redução das propriedades mecânicas e na estrutura morfológica de metal duro, a partir da dificuldade de dispersão dos pós. O presente trabalho pode estabelecer uma rota de

produção de graus de metal com a utilização de solvente, mantendo ou melhorando as características físicas, morfológicas e mecânicas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Obter parâmetros de processo adequados na produção de metal duro, para a substituição do solvente hexano por álcool etílico.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o tempo de moagem na mistura dos pós com o solvente hexano e álcool etílico, para validação de parâmetros;
- Avaliar a caracterização morfológica, física, magnética e mecânica de amostras produzidas a partir dos dois solventes (hexano e álcool etílico) em diferentes tempos de moagem;
- Realizar uma análise de fluxo de valores nas etapas que envolvem a mistura de pós.

1.3 Estrutura da Dissertação

O texto desta dissertação encontra-se em um volume distribuído da seguinte forma:

CAPÍTULO 1 – Introdução, Justificativa, Objetivos e Estruturação da Dissertação: Neste capítulo introdutório foram expostos a contextualização do tema referente à importância da substituição do solvente dentro do processo para obtenção do metal duro. Após descritos

os objetivos, na justificativa foi explicado o que motivou a escolha dessa substituição. Finalizando a introdução, descreveu-se sobre a metodologia científica empregada e as limitações encontradas, apoiadas por autores renomados.

CAPÍTULO 2 - Estado da Arte: traz o embasamento teórico necessário para a aplicação prática. Especifica os insumos utilizados na obtenção do metal duro, assim como a descrição do processo de produção do mesmo. Relata as propriedades características do produto.

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos: são relatados aspectos, considerados importantes, sobre a metodologia utilizada na pesquisa. Apresenta todas as etapas de preparação e produção do metal duro.

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão: são apresentados e analisados os resultados obtidos durante a fase experimental, detalhando todas características identificadas para cada dispersão analisada e em todos os tempos utilizados na moagem dos pós.

CAPÍTULO 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros: destina-se às conclusões e recomendações para trabalhos futuros. Destacam-se os parâmetros mais adequados para a produção do metal duro, assim a viabilidade econômica do processo.

Por fim, estão incluídas as referências bibliográficas e os anexos.

CAPÍTULO 2

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Metal Duro

A metalurgia do pó se tornou um marco a partir do século XIX com o desenvolvimento dos aços rápidos, materiais esses que se destacavam por possuir uma elevada dureza e uma excelente resistência mecânica. Essas propriedades são relacionadas a presença de partículas duras de carbonetos. No entanto, essas partículas proporcionavam certa fragilidade com relação a resistência ao impacto (BROOKES, 1998). A partir de 1914, Karl Schroter estudou a possibilidade de suprir essa deficiência, introduzindo pós metálicos (ferro, níquel ou cobalto) na estrutura do carboneto (GOMES, 1995). Esse momento deu início o desenvolvimento de materiais com uma elevada dureza e resistência mecânica e baixa porosidade, onde a partir de 1927 foi introduzido para esses materiais a designação de metal duro (BROOKES, 1998).

O desenvolvimento do metal duro cresceu consideravelmente e, em 1935, teve o início da fabricação de peças estruturais através da técnica da metalurgia do pó. Como exemplos podem ser citados: mancais porosos, discos de fricção, ímãs permanentes, núcleos para indústria eletrônica, metais refratários e superligas (ANDERSSON, 2004). Segundo MANUEL (2008), o emprego da metalurgia do pó frente a outras técnicas de processamento, se destaca conforme as seguintes vantagens:

- Eliminação ou redução de operações de usinagem;
- Redução de perdas de matéria prima;

- Possibilidade de controle mais preciso da composição química de certas ligas;
- Única técnica de fabricação de peças com densidade e porosidade controladas;
- Permite maior controle de certas propriedades tais como, a estrutura de grãos.

A produção do metal duro registra um crescimento mundial devido a sua ampla utilização, principalmente, como material para ferramenta de corte. A Europa possui maior produção global de metal duro, em torno de 22.500 Ton nos anos de 2007 e 2008. A China apresentou uma produção de 19.000 Ton em 2009 (EPMA, 2010). Usualmente as composições mais utilizadas são o carboneto de tungstênio e metais ligantes que podem ser cobalto, ferro e/ou níquel (TORRES, 2009).

Na metalurgia do pó o metal duro é produzido através do processo de sinterização. A sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual o agregado de pós ou compactados adquire uma estrutura sólida e coerente (ANDERSSON, 2004). Segundo SANTHANAM (1996), a principal classe de metal duro que é constituída por WC-Co, consiste de duas fases, o carboneto de tungstênio (componente cerâmico) e o cobalto como metal ligante.

Em termos de dureza existem outros materiais que concorrem com o metal duro, tais como as cerâmicas óxidas e nitrídicas, diamantes policristalinos e nitreto cúbico de boro policristalinos, porém devido a baixa tenacidade são usados apenas em trabalhos específicos. Como regra geral os materiais de maior dureza são mais frágeis. O metal duro é um material que combina a dureza do WC e a tenacidade do metal ligante. A Figura 01 mostra as classes de metais duro classificados, quanto à dureza e resistência a fratura (CLARK *et al*, 1995 citado por MANUEL, 2008).

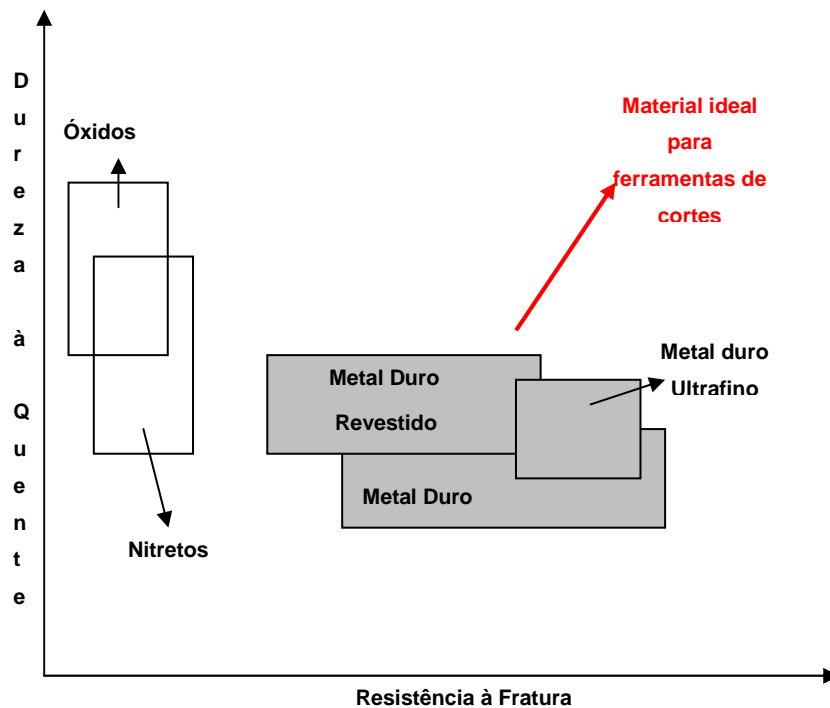


Figura 1- Relação de dureza e resistência a fratura de alguns metais duro (Adaptado - MANUEL, 2008).

Segundo MANUEL (2008), para aplicação em ferramenta de corte, o conteúdo do cobalto varia de 3 a 13% em massa. O tamanho médio de grão varia de submicron até aproximadamente 30 μ m. Outra vantagem do metal duro em relação a outros materiais, é que suas propriedades podem ser ajustadas variando sua composição. A solubilidade do WC no cobalto é o principal responsável pela sua versatilidade de propriedades. A Tabela 01 mostra as propriedades básicas do metal duro WC-Co (TORRES, 2009).

Tabela 1- Principais propriedades do WC-Co (Adaptado - TORRES, 2009).

Composição (% massa)	Dureza (HV)	Resistência à Compressão (MPa)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{-1/2})	Coeficiente de Expansão Térmica (W/m.K)	Densidade (g/cm ³)
WC – 10%Co	1625	6000	10,8	5,5	14,50

2.2 Matéria-prima

Para se conhecer o processo de produção de componentes de metal duro é fundamental compreender o conjunto de processos de obtenção das matérias primas que lhes dão origem, nomeadamente, do carboneto de tungstênio, cobalto e solventes (hexano e álcool).

2.3 Carboneto de Tungstênio

Designa-se por Carboneto de Tungstênio o composto estequiométrico cuja estrutura é constituída por duas redes Hexagonais Simples de W e C (LOPES, 2007). O Tungstênio forma também com o Carbono outros dois compostos estequiométricos: o W₂C formado por uma sub-rede metálica Hexagonal Compacta de W com o C preenchendo em parte os seus interstícios octaédricos; e o α-WC_{1-x}, apenas estável em temperaturas elevadas, constituído por uma sub-rede Cúbica de Faces Centradas com os seus interstícios parcialmente ocupados por átomos de Carbono (YIH, 1979 citado por LOPES, 2007).

O Carboneto de Tungstênio, como material cerâmico que é, apresenta uma elevada dureza e resistência ao desgaste, mas baixa resistência ao impacto, à fratura e a fissuração. É também resistente à oxidação na temperatura ambiente, embora a temperaturas superiores a 500 °C, formem

uma camada de óxido. Outras propriedades do WC estão quantificadas na Tabela 02 (WESTWOOD, 1996 citado por LOPES, 2007).

Tabela 2 - Propriedades do carboneto de tungstênio (Adaptado - LOPES, 2007).

Estrutura Cristalina e Parâmetros de Rede	Hexagonal a = 0,2907 nm c = 0,2837 nm
Massa Molecular Relativa	195,86g/mol
Densidade	15,8g/cm ³
Ponto de Fusão	2775 °C
Módulo de Young	696kN/mm ²

A primeira síntese do carboneto de Tungstênio foi efetuada em 1896 por Henri Moissan, que foi bem sucedido na produção do composto estequiométrico W_2C . Tal foi conseguido através da redução do Óxido de Tungstênio com o Carbono no interior de um forno elétrico, a uma temperatura suficientemente elevada, tendo sido o C mais tarde substituído por Carboneto de Cálcio (UPADHYAYA, 1998). O WC é, no entanto, freqüentemente preparado através da mistura dos pós de Carbono e Tungstênio metálico numa proporção estequiométrica de 50% de cada, a temperaturas entre os 1500 e os 1600°C, no interior de fornos com atmosfera redutora de hidrogênio, com um aquecimento por resistência ou por indução. A temperatura do processo precisa ser suficiente para permitir a total combustão do Tungstênio, mas não excessivamente alta ao ponto de conduzir a um exagerado crescimento de grão dos carbonetos recém-formados (UPADHYAYA, 1998). A Figura 02 apresenta o diagrama de fases W-C em temperaturas elevadas, onde pode ser verificado que a faixa onde o WC tem estequiometria desejada é muito estreita, seguindo assim até temperaturas mais baixas. Por este motivo, é muito difícil obter uma fase pura de WC (TORRES, 2009). Outras fases, não desejáveis,

apresentam faixa de temperatura ampla, possibilitando a ocorrência das mesmas no momento em que objetiva a obtenção da fase de WC pura.

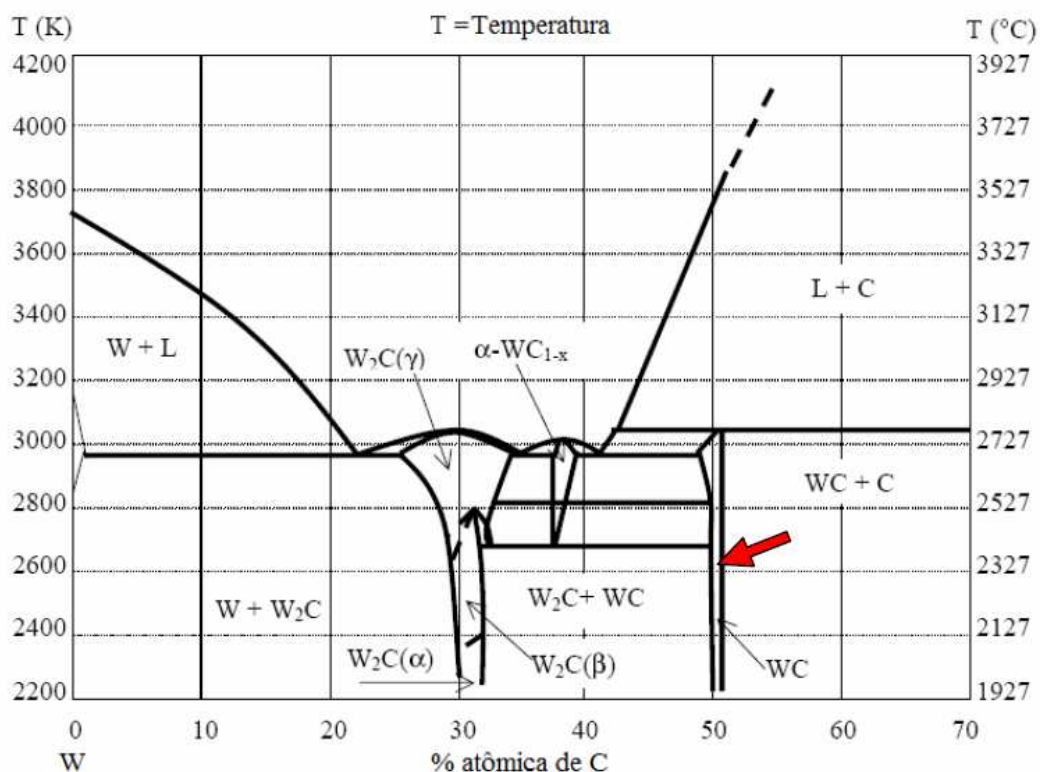


Figura 2 - Diagrama de fases W-C (Adaptado - TORRES, 2009).

Estudos mostram que a dependência da temperatura de máxima solubilidade do carbono no tungstênio pode ser representada por uma linha e mostra que a máxima solubilidade do carbono no tungstênio na temperatura eutética de 2710 °C é de 0,70% atômica (KULOV & GUSEV, 2006). Um controle do teor de carbono no metal duro é muito importante, já que uma pequena variação na quantidade ideal de carbono pode influenciar na ocorrência de grafita livre ou compostos ternários, ambos indesejáveis, pois comprometem as propriedades do produto final (GUTIÉRREZ, 2002 citado por TORRES, 2009). O excesso de C resulta na aparição de grafita livre que ativa o crescimento de grão do WC, e conseqüentemente, ocorre uma diminuição da dureza e da resistência a ruptura transversal. Quando ocorre o excesso de C, a grafita precipita em agregados, formando pontos fracos no material, causando

um decréscimo acentuado, tanto na dureza quanto na resistência a ruptura transversal (PINTO, 2008).

No metal puro, a deficiência de C pode gerar dois tipos da fase eta (fase η), a M_6C e a $M_{12}C$. Na M_6C a composição pode variar dentro de uma faixa de $Co_{3,2}W_{2,8}C$ a Co_2W_4C (DELANOE & LAY, 2009). Esta fase não apenas fragiliza a estrutura pela substituição do ligante por uma fase frágil mas também, reduz o efeito da contribuição do WC na resistência do compósito (MARQUES, 2010). Por outro lado, a fase $M_{12}C$ (Co_6W_6C) possui composição constante, diferente da fase M_6C , que permite variação de composição. A fase $M_{12}C$ é formada no estado sólido, durante o resfriamento, na forma de pequenos grãos distribuídos através da matriz, por consequência, afeta menos a fragilização do compósito (ZHANG, 2004) (PINTO, 2008). Estas fases afetam, em diferentes proporções, as propriedades mecânicas do metal duro, causando uma queda na resistência à ruptura e um leve aumento na dureza. Geralmente a ocorrência da grafita é mais tolerada do que a fase η (GUTIÉRREZ, 2002 citado por PINTO, 2008).

A granulometria dos pós de WC finais depende em grande parte da granulometria dos pós de tungstênio iniciais, embora fatores como a temperatura, o tempo de carburação e a qualidade da atmosfera desempenhem também um papel importante. A granulometria dos pós afeta diretamente as propriedades mecânicas finais pretendidas. Para o metal duro é convencionalmente produzidos pós de WC, onde pode ser observada uma variação de granulometria entre $< 0,1 - > 4\mu m$, os quais estão descritos na Tabela 03 (ROCHA, 1997 citado por LOPES, 2007).

Tabela 3 - Classificação granulométrica dos pós de WC (LOPES, 2007).

Tamanho de Partículas de WC (FSSS)	Classificação
< 0,1µm	Nanocristalino
0,3µm	Super ultrafino
0,6µm	Ultrafino
0,8µm	Microgrão
1 – 2µm	Grão fino
2 – 4µm	Grão médio
> 4µm	Grão grosso

2.3.1 Cobalto

O cobalto é o metal ligante mais utilizado na fabricação do metal duro devido a sua elevada molhabilidade e solubilidade com relação ao carboneto de tungstênio. Além disso, confere ao compósito uma boa tenacidade. O teor de Co no metal duro pode variar, dependendo da aplicação, mas é em geral inferior a 30% em massa. O pó metálico de cobalto é obtido pela redução de seus óxidos com H₂. Dentre os óxidos de Co, o mais utilizado é o chamado heterogenite (óxidos negros) que contém, em torno de 70% deste metal (PINTO, 2008).

O cobalto pode existir de duas formas alotrópicas, a forma beta, de estrutura hexagonal compacta (HC), que predomina abaixo de aproximadamente 417 °C. Acima dessa temperatura até o ponto de fusão, predomina a forma alfa, de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Os parâmetros de rede a temperatura ambiente são 0,2707 e 0,4060nm para a e c

na estrutura HC e 0,3545nm na CFC. A temperatura na qual a transformação alotrópica ocorre depende da pureza e da velocidade de resfriamento. A fase CFC se estabiliza pela presença de carbono e tungstênio na solução sólida de cobalto, de maneira que, a maioria dos carbonetos cementados existe na fase CFC. Quando se submete a deformação, o Co pode transforma-se em HC. Esse fato não é desejável pode ser uma fase mais frágil, que favorece a propagação de trinca (SIVAPRAHASAM et al, 2007). Na Tabela 04 é possível verificar as principais propriedades do cobalto.

Tabela 4 - Propriedades das formas alotrópicas do cobalto (Adaptada - (SIVAPRAHASAM et al, 2007)).

Estrutura Cristalina	Fase ϵ - Hexagonal Compacta (HC) Fase α - Cúbica de Face Centrada (CFC)
Massa Atômica Relativa	58,93g/mol
Densidade	8,85g/cm ³
Módulo de Young	210kN/mm ²
Resistividade Elétrica	6,24 $\mu\Omega$.cm
Ponto de Fusão	1495 °C
Ponto de Ebulição	2927 °C

O objetivo essencial do processo de mistura dos carbonetos com o cobalto é assegurar que cada partícula de carboneto seja revestida por partículas ainda mais finas de cobalto. Deste modo, e durante o processo de sinterização, cada partícula de WC deverá ser molhada por uma fina película de fase líquida rica em cobalto. Uma das formas de assegurar este fenômeno é a escolha de pós de cobalto com uma granulometria inferior a dos pós de WC (ROCHA, 1997 citado por LOPES, 2007).

O cobalto é um material, assim como ferro, ferromagnético. Isso significa que ele possui a capacidade de manter os seus números quânticos de spin no mesmo sentido, mesmo quando retirada a influência de um campo magnético. Devido à presença do cobalto, o metal duro também é considerado ferromagnético, onde essa propriedade se torna indispensável no controle físico do produto sinterizado, permitindo desta forma, determinar a percentagem relativa de cobalto (PINTO, 2008). Um material do tipo ferromagnético (cobalto) pode ser dividido em vários domínios microscópicos de dimensões maiores do que as dimensões atômicas, possuindo cada um deles, campos magnéticos de diferentes direções, os quais se anulam dando origem a um campo magnético permanente nulo (GUTIÉRREZ, 2002 citado por PINTO, 2008). Quando se aplica um campo magnético externo H ao material, todos os campos magnéticos presentes em cada um dos domínios se alinham segundo uma determinada direção, dando origem a um campo magnético induzido M , que permanece no material mesmo após ser retirado o campo magnético externo (LOPES, 2007) (PINTO, 2008).

A relação entre o campo magnético induzido e o campo magnético aplicado não é linear nestes tipos de materiais, tal como se pode observar na Figura 03, aumentando continuamente o campo magnético externo, o campo induzido irá aumentar segundo uma curva de histerese até atingir o valor máximo, a partir do qual não se verifica um aumento de M com H . Neste ponto diz-se que o material atingiu o valor máximo de magnetização, ou seja, foi atingida a saturação magnética, S_M . A relação entre o campo aplicado e o campo induzido é dada em função da permeabilidade magnética μ , ou seja: $H = \mu M$ (LOPES, 2007).

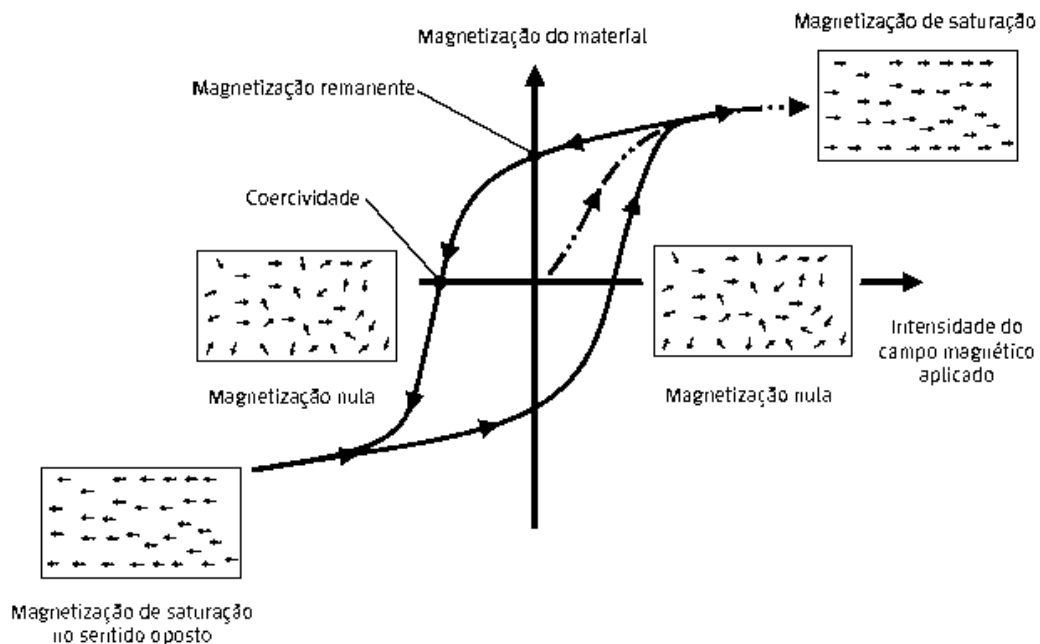


Figura 3 - Curva de histerese para um material ferromagnético (Adaptado - LOPES, 2007).

Se, após ser atingida a saturação magnética, for retirado o campo magnético externo, verifica-se que o material não fica totalmente desmagnetizado, isto é, mantém certo campo magnético permanente MR (SIVAPRAHASAM *et al*, 2007). A intensidade do campo magnético externo de direção contrária que é necessário produzir para que a magnetização de um material previamente magnetizado até a saturação magnética seja reduzida a zero é designada de Força Coerciva (LOPES, 2007).

Os valores de Força Coerciva e Saturação Magnética são muito importantes no controle de qualidade do metal duro, uma vez que variam com o tamanho de grão e com a percentagem de cobalto. Conhecendo os valores típicos de Força Coerciva e Saturação Magnética de um dado grau de metal duro, é possível verificar se o material de uma dada peça possui as características e propriedades pretendidas (ROCHA, 1996 citado por LOPES, 2007). A Força Coerciva é tanto maior quanto menor for o tamanho de grão, uma vez que graus com grão mais fino possuem mais grãos e, como tal, mais domínios microscópicos passíveis de magnetização, o que dificulta a sua posterior desmagnetização (LOPES, 2007).

2.3.2 Agentes de controle de processo ou lubrificantes

Durante o processo de moagem pode ocorrer a soldagem a frio entre as partículas de pó e a aglomeração. Estes dois efeitos causam baixa homogeneização, por isso um agente de controle de processo, lubrificante, é adicionado ao processo. Os lubrificantes são, usualmente, orgânicos, podendo estar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles atuam na superfície das partículas, interferindo na soldagem a frio, especialmente se as partículas forem dúcteis, e diminuindo a tensão superficial do material. Existe uma ampla variedade de lubrificantes utilizados na moagem de metal duro, tais como: ácido esteárico, hexano, metanol e acetona (SURYANARAYNA, 2001). Para o processo produtivo do metal duro, o hexano é o solvente tradicionalmente utilizado. Este solvente é inflamável e mais denso que o ar, colocando em riscos empregados e comunidades próximas à fábrica (FREITAS et al. 2007). Caso a exposição do solvente hexano seja prolongada no ambiente fabril, podem provocar dor de cabeça, náuseas, tonteados, perturbações visuais e auditivas, além de excitação (FISPQ, 2005).

O álcool etílico e a água são alternativas para atender as exigências da indústria do metal duro, onde valoriza e prioriza o desenvolvimento da indústria verde (ANDERSSON, 2004). Para tanto a substituição dos lubrificantes orgânicos tem sido o ponto de partida para essa transformação. Também, o custo relacionado com utilização de equipamentos à prova de explosões, a emissão e a eliminação de solventes perdidos e o perigo significativo para operadores, são desvantagens identificadas na utilização destes líquidos e razões determinantes para sua substituição por lubrificantes mais seguros e tecnologias ambientais mais amigáveis (SOARES *et al*, 2010).

O álcool etílico tem sido usado na indústria por diversos anos, embora ainda não respondendo a todas as exigências do processo em relação às propriedades finais do metal duro. De um lado, a tecnologia da água exige um mais baixo investimento de equipamento, é seguro aos operadores e oferece um impacto ambiental substancialmente mais baixo, mas seu uso industrial foi

impedido devido à oxidação do pó de metal duro, tendo por resultado produtos de qualidade insatisfatórios (ANDERSSON, 2004) (SOARES *et al*, 2010).

A oxidação e a dissolução do pó são completamente indesejáveis para a preparação do pó devido às perdas de carbono e ocorrência de oxigênio, que conduz a produtos de menor qualidade. Entretanto, precauções apropriadas para evitar os fenômenos podem ser executadas, tais como a otimização de parâmetros de moagem, extração do oxigênio da água, ou pela adição de inibidores de oxidação (SOARES *et al*, 2010) (ANDERSSON, 2004).

2.3.3 Produção do Metal Duro

De maneira geral, a produção de metal duro consiste na preparação de pós (moagem dos pós de carboneto e o metal ligante) e na prensagem e sinterização. A moagem é normalmente feita em meio líquido orgânico, do tipo hexano, álcool ou acetona. Após a moagem o líquido é retirado por secagem. Em seguida a mistura segue os passos normais da metalurgia do pó, compactando em matriz, transformando em peça “verde”, e sinterizando em atmosfera de hidrogênio ou a vácuo (GOMES, 1995). A Figura 04 apresenta um fluxograma com o processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co.

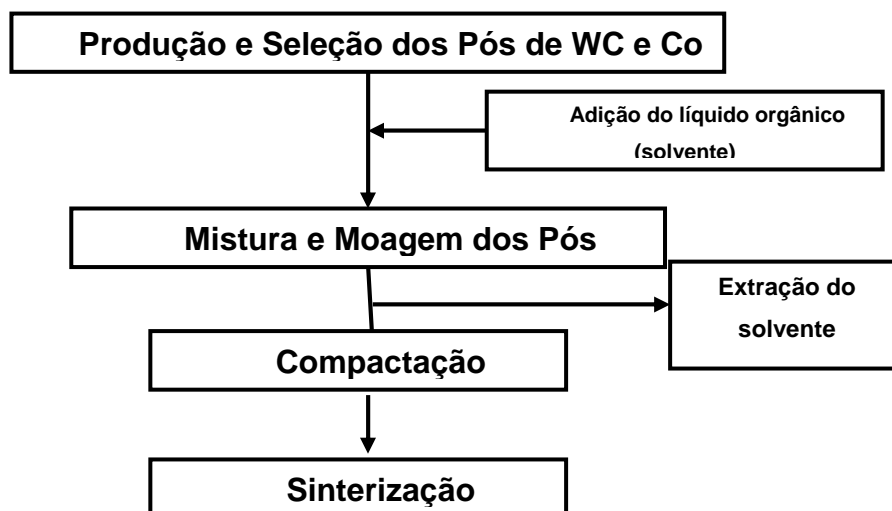


Figura 4 - Fluxograma do processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co (Adaptado – PINTO, 2008).

2.3.4 Moagem

A moagem das matérias primas pode ser efetuada em moinhos de atrito ou em moinhos rotativos, também designados de moinhos de bolas. Os objetivos da moagem são a desaglomeração das partículas de WC e produzir uma distribuição fina e uniforme das partículas de cobalto em torno das de WC (GUTIÉRREZ, 2002 citado por PINTO, 2008). Para tal, no interior dos moinhos de bolas são colocadas as chamadas 'bolas', que são esferas de metal duro. O moinho, posto a girar, mistura os pós das matérias-primas. A técnica e os parâmetros utilizados na moagem dos pós determinam a dispersão, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de WC e Co (PINTO, 2008). O resultado da moagem podem causa mudanças significativas na microestrutura do material, tais como, refinamento de partículas, micro-deformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas.

HEWITT & KIBBLE (2009) relatam que durante o processo de moagem, os movimentos das bolas causam colisões entre elas e os pós, formando, assim, compactos de pó (Figura 05). À medida que o tempo de moagem aumenta, tende a haver um aumento desses compactos, ou seja, a soldagem a frio das partículas dos pós. Simultaneamente a soldagem, e devido à repetição dos impactos, ocorre deformação plástica nos compactos. Com o passar do tempo esses se tornam encruados ocorrendo o fenômeno de fratura frágil e/ou falha por fadiga (PINTO, 2008). Os fragmentos gerados por estes mecanismos continuam a terem seus tamanhos reduzidos, chegando a um tamanho intermediário, entre as partículas refinadas e os aglomerados. Nesse estágio a tendência à fratura é maior que a soldagem. Com o aumento do tempo de moagem, é atingido o equilíbrio de forma-estado, quando é alcançado um balanço na taxa de soldagem e de fragmentação (ZHANG, 2004), ou até que seja atingido um tamanho tão pequeno, que não permita mais a nucleação e propagação da trinca. Neste momento, pode-se dizer que o equilíbrio entre a soldagem e a fratura foi alcançado e que, dependendo do tempo de moagem, as partículas podem estar na escala nanométrica (ZHANG, 2004).

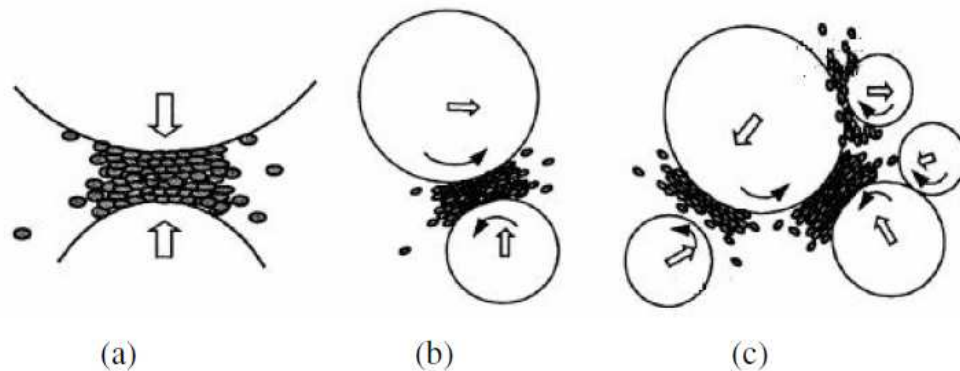


Figura 5 – Representação esquemática das diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos (ZHANG, 2004).

A moagem é um processo que envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e a microestrutura desejada para o produto final (SURYANARAYANA, 2001). Alguns dos parâmetros mais importantes que possui efeito direto na constituição do produto final são:

- Tipo de moinho;
- Tempo de moagem;
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho das esferas (bolas) de moagem;
- Relação em peso de massa de bolas para massa de pó;
- Agentes de controle de processo.

A escolha do tipo de moinho depende do material a ser moído, da quantidade deste material e das condições finais requeridas. Com base nesta informação é selecionado o tipo de moinho mais adequado (SURYANARAYANA, 2001).

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes de ser controlado. Normalmente é definido de modo a alcançar um estado estável entre fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó (HEWITT & KIBBLE, 2009). Para longos tempos de moagem, o teor de contaminação pode aumentar e acontecer a formação de fases indesejáveis, então é importante que o pó seja moído em tempos curtos o suficiente, levando em conta o estado final desejado (SURYANARAYANA, 2001).

2.3.5 Prensagem

A prensagem de peças é responsável pela definição da geometria e parcialmente responsável pela densificação da mistura de pós. As matrizes empregadas têm o formato do produto final desejado. O tamanho da matriz deve ser superior ao tamanho do produto final prevendo a retração dimensional que ocorre durante a fase final de sinterização. Estas matrizes possuem um alto custo e geralmente são feitas com insertos de carboneto de tungstênio (TORRES, 2009) (GERMAN, 1994).

O comportamento dos pós, quando submetidos à prensagem, é mostrado na Figura 06. No estágio inicial com a introdução de força mecânica, ocorre um rearranjo das partículas soltas para um denso empacotamento. Subseqüentemente, os pontos de contatos se deformam com o aumento da força mecânica. Finalmente, as partículas sofrem ampla deformação plástica (GERMAN, 1994). Após a prensagem é obtido um compactado denominado de corpo verde, que possui uma densidade, cujo valor obtido depende da pressão aplicada e da compressibilidade dos pós (CHIAVERINI, 2001).

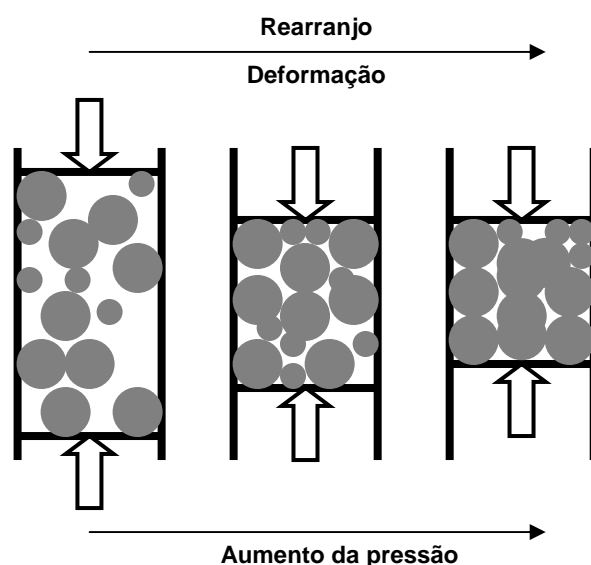


Figura 6 - Estágios da movimentação das partículas durante o processo de prensagem (Adaptado - CHIAVERINI, 2001).

A compressibilidade do pó é uma propriedade inerente a cada material, sendo um método bem usado no controle de qualidade e no controle

de produção do pó metálico, por meio de construção de curvas de compressibilidade (SMITH *et al*, 1998). Enquanto nos pós-dúcteis a principal etapa de densificação é a compactação, nos materiais duros (cerâmica, tungstênio e ligas, compósitos particulados) a principal etapa de densificação é a sinterização. Assim, é necessário maior sinterabilidade dos materiais duros, devendo-se adaptar as elevadas variações dimensionais que ocorrem durante a sinterização (CARVALHO, 2008) (TORRES, 2009). A Figura 07 mostra esquematicamente, a diferença de comportamento, entre pós dúcteis e materiais duros durante a prensagem.

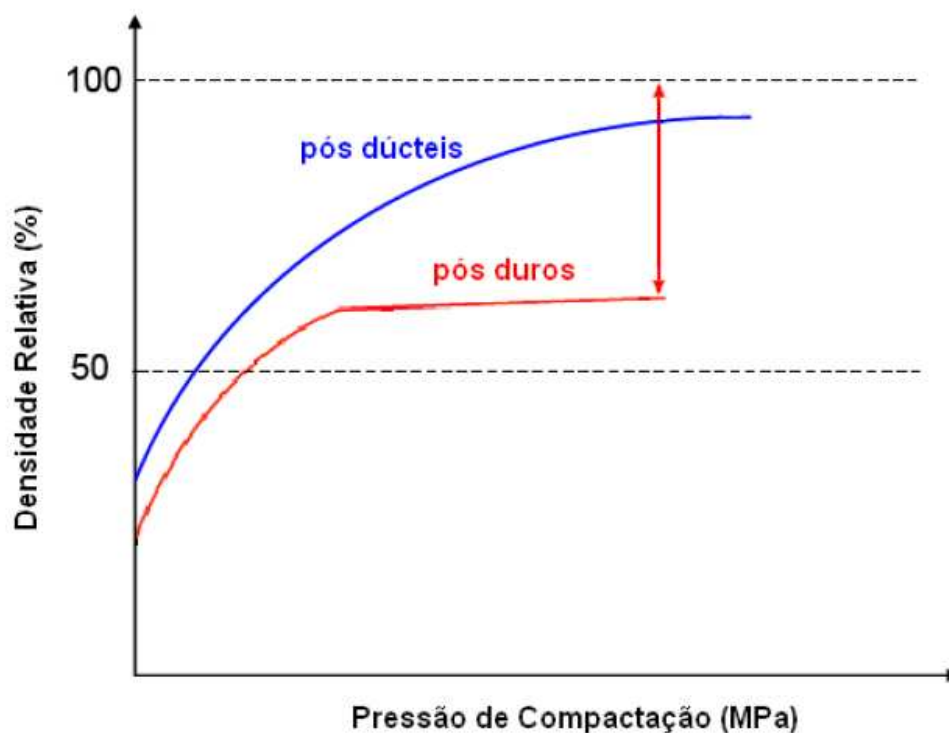


Figura 7 - Comparação entre compressibilidade de pós-dúcteis e pós-duros. (Adaptado – TORRES, 2009).

2.3.6 Sinterização

Segundo GERMAN (1994), a sinterização na metalurgia do pó, é um processo termodinâmico de não equilíbrio e irreversível, onde o compactado adquiriu uma forma sólida. A força motriz deste processo é a diminuição da

energia livre superficial específica das partículas. Isso acontece através da formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços entre as partículas na sinterização por fase sólida, ou por meio do espalhamento de uma fase líquida: sinterização por fase líquida. A formação dos contornos de grão e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de material, onde normalmente processos difusivos atômicos são ativados termicamente. TORRES (2009) relata que apesar do conhecimento tecnológico desse processo datar de tempos remotos da civilização, a sua complexidade ainda não permitiu a elaboração de uma teoria definitiva desse fenômeno. Para RODRIGUES (2009), o fenômeno é definido pelo modelo que considera o estudo da matéria com base na termodinâmica, onde a mesma relaciona os mecanismos de transporte de material, durante o processo envolvendo parâmetros como temperatura e tempo de sinterização, geometria, distribuição de tamanho de partícula, superfície específica, energia superficial e densidade.

O processo de sinterização é tecnologicamente muito importante nas áreas de metalurgia do pó, cerâmica e catálise, onde é influenciado por diversos mecanismos que atuam simultaneamente. Dependendo do tipo de interação entre os componentes e as condições do processo, a sinterização de misturas de pó pode ser classificada em sinterização por fase sólida e líquida. A sinterização por fase sólida ocorre em temperatura abaixo do ponto de fusão dos materiais envolvidos, por meio do desenvolvimento dos contatos interfaciais (causados por forças capilares). A sinterização por fase líquida é caracterizada pela presença de uma fase líquida e a densificação ocorre por meio do espalhamento da fase líquida, seguida do rearranjo de partículas causada por forças capilares (GERMAN, 1994).

2.3.6.1 Sinterização por fase sólida

A sinterização por fase sólida ocorre por difusão no estado sólido entre partículas em contato físico, de modo que a densificação acontece por meio do transporte de matéria para os poros, sendo estes eliminados. A força motriz

para a sinterização em fase sólida é o decréscimo de energia de superfície, que ocorre quando as partículas se ligam com vista à diminuição da porosidade. A sinterização em fase sólida pode ser dividida em três etapas. A etapa inicial caracteriza-se pela difusão dos átomos das partículas para as zonas porosas, dando origem à formação de pescoços entre as mesmas, com conseqüente redução da energia superficial (Figura 08) (SILVA, 2008). Já durante a segunda etapa, ocorre uma eliminação da porosidade aberta, enquanto que, na etapa final, se verifica uma diminuição da porosidade fechada.

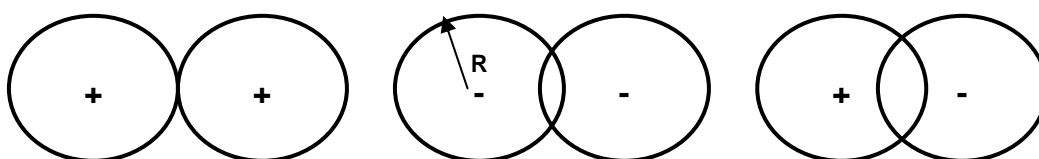


Figura 8 – Processo de difusão: (a) contato das partículas, (b) formação do pescoço por difusão e (c) diminuição das distâncias entre os centros nas partículas (Adaptado – SILVA, 2008).

Para além da temperatura, outras variáveis tais como o tempo, atmosfera e pressão de sinterização, assim como as velocidades de aquecimento e de arrefecimento, são muito importantes na obtenção de uma completa densificação dos compactos sinterizados do tipo WC-Co. A temperatura de sinterização, necessária para conduzir a uma completa densificação de prensados do tipo WC-Co, varia entre os 1350 e os 1550°C e é essencialmente função do seu teor de cobalto, embora também dependa do tamanho médio das partículas de WC e da sua distribuição (LOPES, 2007).

A difusão atômica, a fluência plástica e a viscosidade são os principais mecanismos responsáveis pelo deslocamento de matéria durante o processo de sinterização (MILNER, 1972 citado por MANUEL, 2008). Os caminhos de transporte dos processos difusionais são competitivos, havendo, predominância de um sobre os outros estágios do processo. Na grande parte das aplicações dos materiais sinterizados é exigido dos corpos sinterizados pouca contração, visto que as peças produzidas por tal técnica devem

apresentar forma e dimensões iguais ou próximas das peças finais. A contração linear e a redução da área superficial, ocasionadas pelo crescimento do pescoço, são uns dos recursos mais úteis e mais freqüentemente usados na determinação do grau de sinterização de uma amostra (GERMAN, 1994).

2.3.6.2 Sinterização por fase líquida

A sinterização em fase líquida caracteriza-se pela presença de um líquido que se forma a elevadas temperaturas, que vai molhar as partículas de WC e preencher os espaços vazios entre elas, reduzindo a porosidade, e promovendo a sua ligação (BOCK, 1995 citado por MANUEL, 2008). A teoria sobre a sinterização por fase líquida pode ser explicada a partir de um processo que é dividido em três estágios: rearranjo, solução - precipitação e estado sólido (GERMAN, 1994). A Figura 09 apresenta o esquema de estágios para a sinterização por fase líquida.

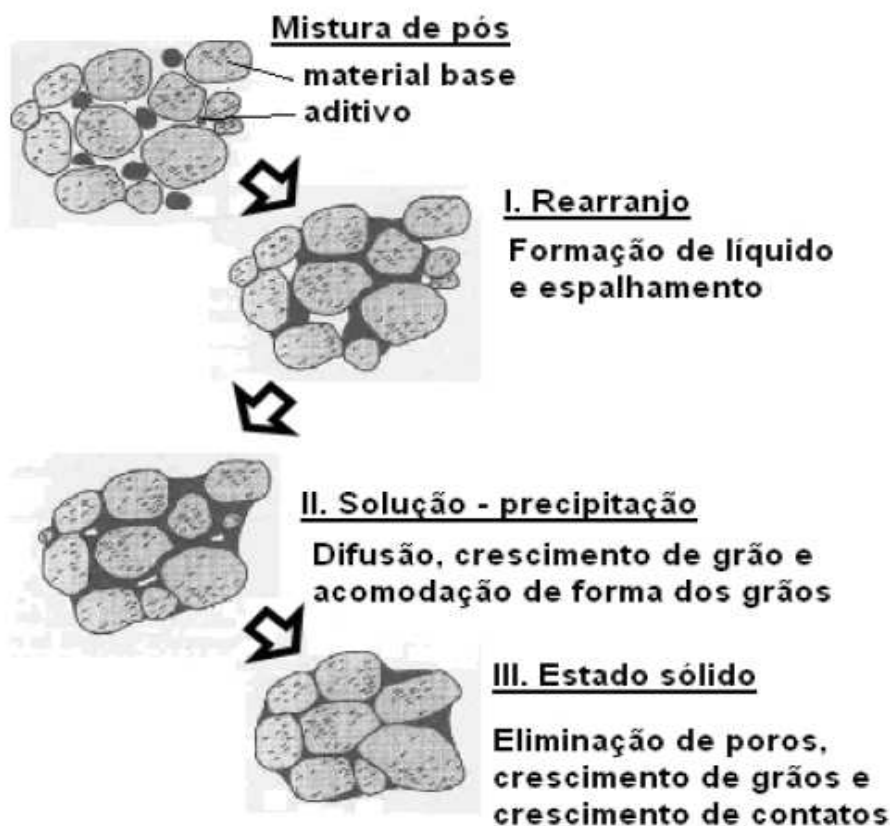


Figura 9 - Estágio de sinterização por fase líquida (GERMAN, 1994).

Inicialmente, no estágio de rearranjo (primeiro estágio), o compactado se comporta como um sólido viscoso devido à ação de forças capilares. No segundo estágio (solução – precipitação) acontece a dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes. Este estágio é caracterizado por densificação, acomodação dos grãos, achatamento de contatos, eliminação de poros e coalescimento de pescoços. O último estágio é marcado pela diminuição da taxa de densificação, causada pelas maiores distâncias de difusão (TORRES, 2009).

A presença do líquido é responsável pela velocidade e percentual de densificação da estrutura (GERMAN, 1994). A densificação via sinterização por fase líquida requer transporte de quantidade substancial de sólido dissolvido através do líquido e, a quantidade de fase líquida, deve ser pequena o suficiente para que o compacto mantenha sua forma durante a sinterização. Quando do surgimento da fase líquida, a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas, eliminando a interface sólido-vapor. Tal eliminação é dependente da molhabilidade entre os componentes da mistura (GERMAN, 1994).

A sinterização por fase líquida depende significativamente da molhabilidade entre o líquido formado e a parcela do material que permaneceu sólido. Se a molhabilidade, medida pelo ângulo de contato entre uma gota do líquido e uma superfície plana do sólido, for superior a 90° a estrutura não sinteriza (ver Figura 10). Ao invés disso, o líquido tende a sair da estrutura e o corpo se desfaz. Se o ângulo for inferior a 90° , ocorre sinterização. A rapidez com que esta ocorre e o nível final de sinterização é expresso, por este ângulo (MANUEL, 2008).

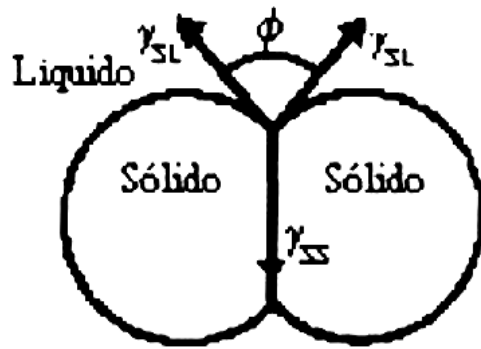


Figura 10 - Esquema de molhabilidade de um líquido envolvendo duas partículas sólidas (MANUEL, 2008).

2.3.6.3 Tipos de Forno de Sinterização

A sinterização do metal duro pode ser efetuada em diferentes tipos de fornos, porém atualmente, o mais utilizado é do tipo Sinter-Hip. O forno Sinter-Hip foi desenvolvido para atender a necessidade de diminuir o índice de porosidade no metal duro (MARQUES, 2010). Este forno é constituído por um vaso de pressão, que pode ser do tipo horizontal ou vertical, e que possui cerca de 2 metros de comprimento/profundidade por cerca de 1 metro de diâmetro. De modo a suportar as elevadas pressões e temperaturas a que estará sujeito durante o processo, o vaso de pressão possui paredes de aço com uma espessura suficientemente elevada, no interior das quais passa um circuito de refrigeração de água (SÁNCHE et al, 2005). Após o carregamento do forno com os prensados a verde já pré-sinterizados, estes são submetidos a uma sinterização em vácuo a temperaturas até 1500° C. No fim do processo de sinterização, o forno é pressurizado com uma atmosfera de Argônio (embora possa também ser utilizado o Hélio) até atingir pressões que variam entre 10-2000 bar (2-200 MPa). É um processo bastante lento, podendo demorar entre 12 e 16 horas (LOPES, 2007).

2.4 Propriedades e Microestruturas

2.4.1 Viscosidade

O comportamento da dispersão das partículas em uma fase líquida é afetado, não somente, pela interação mútua das partículas, mas igualmente pela interação entre as partículas e a dispersão em meios. A dispersão de pós metálicos no processo de produção do metal duro, tende a ser diferente à medida que se muda o meio (lubrificante) onde essas partículas foram dispersas, devido à característica de dissolução de cada meio (REN *et al*, 2003).

A medida de viscosidade quantifica a dispersão dessas partículas no meio líquido. Os dados das medidas de viscosidade são fundamentais para controlar o comportamento das suspensões durante a moagem e o processo de secagem, indicando a presença de fenômenos que ocasionariam a formação de defeitos no produto final. A presença de aglomerados em uma suspensão aumenta o volume individual da fase das partículas, porque cada conjunto de partículas arrasta um volume mais elevado de líquido do que partículas individuais. Este fato conduz a uma resistência mais elevada ao fluxo da suspensão e, conseqüentemente, a um aumento da viscosidade (SOARES *et al*, 2010). Viscosidades mais baixas podem ser obtidas com hexano, que permite a preparação de suspensões mais robustas sem o inconveniente de alcançar viscosidades muito elevadas, fazendo a manipulação das suspensões uma tarefa mais fácil, incluindo a lavagem do moinho.

2.4.2 Difratoograma de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raio-x é de extrema importância na análise da estrutura cristalina do material. Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado cristalino, assim como o tamanho, a perfeição e a orientação dos cristais (BRUNDLE *et al*, 1992). A técnica

obedece a lei Bragg (Equação 1), onde identifica, por meios dos parâmetros de incidência, as fases presentes no material. Assim, incidindo um feixe de raios-x numa amostra, se houver reflexão significa que existe uma distancia d , no qual planos de átomos de distanciam. Esse d pode ser alterado quando forças internas ou externas são aplicadas a um cristal, distorcendo a célula unitária. Em qualquer caso a variação de d é proporcional a tensão. A técnica permite a identificação de todas as fases provenientes da etapa de moagem, além de confirmar a total interação entre as fases dispersante e ligante (CARVALHO, 2008).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 1}$$

2.4.3 Densidade

A densidade é uma relação entre a massa por unidade de volume e tem como unidade (g/cm^3). A mesma pode ser medida por meio da relação da massa pelo volume (m/v), por meio do método de Arquimedes por imersão em água. Segundo FRANG *et al* (2003), a densidade de um compósito de WC-Co é a densidade de uma mistura mecânica de WC e Co como mostra a Equação (2).

$$\rho = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{WC}} + \left(\frac{1}{\rho_{Co}} - \frac{1}{\rho_{WC}} \right) F_{Co}} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

ρ = densidade da liga;

$\rho_{WC} = 15,63\text{g/cm}^3$ e $\rho_{Co} = 8,9\text{g/cm}^3$ são densidades do carboneto de tungstênio e cobalto respectivamente;

F_{Co} é a fração em peso do cobalto.

A fração em peso do cobalto pode ser obtida por meio da Equação (3), onde $160F_{Co}$ ($\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$) = magnetização de saturação do compósito.

$$\sigma_{SC} = 160F_{Co} \quad \text{Eq. 3}$$

Combinando às Equações (2) e (3) e substituindo os dados temos que a densidade do compósito é dada pela equação:

$$\rho = \frac{1}{0,064 + 0,048 \left(\frac{\sigma_{SC}}{160} \right)} \quad \text{Eq. 4}$$

Uma vez que a densidade teórica do WC ($15,8\text{g/cm}^3$) é bastante superior a do cobalto ($8,8\text{g/cm}^3$), a densidade do metal duro diminui à medida que o teor em cobalto aumenta (PINTO, 2008). Para um grau de metal duro de 10%p.Co, com $2,5\mu\text{m}$, se tem uma densidade na faixa de $14,63\text{g/cm}^3$ (densidade teórica). No entanto, como existe sempre a presença de alguma porosidade nos componentes de metal duro sinterizados, o valor real da sua densidade é sempre inferior ao teórico. A comparação do valor teórico com o valor experimental permite também avaliar a quantidade de porosidade existente (Equação 5) (LOPES, 2007).

$$\% \text{ Porosidade} = 1 - \left(\frac{\rho_{EXP}}{\rho_{RM}} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

2.4.4 Dureza

A dureza é uma propriedade característica de materiais sólidos, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos. A dureza de um material é avaliada verificando a capacidade de um material penetrar o outro, denominando-se de ensaio de penetração. Existem vários tipos de ensaios para proceder à medição da dureza num dado material, sendo sempre necessário adequar o processo ao material que se pretende caracterizar (MARQUES, 2010).

A dureza mede a resistência a indentação sob um penetrador de diamante que pode ser piramidal ou cônico na superfície do metal duro. A dureza Vickers tem como unidade quilograma-força por milímetro quadrado (kgf/mm^2) e usa um indentador piramidal e a dureza Rockwell (HR) usa um indentador cônico. A dureza é uma das propriedades importantes dentro do processo de fabricação do metal duro. A dureza do metal duro, nomeadamente dos graus WC-Co, é dependente de dois fatores: o tamanho de grão de WC e a percentagem de cobalto (MANUEL, 2008). Esta grandeza aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão de WC e com a diminuição da percentagem de cobalto (BOOKES, 1998).

2.4.5 Porosidade

O controle e identificação das porosidades presentes no metal duro são de extrema importância quando pretende-se avaliar o tempo de mistura dos pós e, conseqüentemente as propriedades mecânicas (KANG et al, 2000). De acordo com a norma ISO 4505, a porosidade é classificada de tipo A quando a dimensão dos poros é inferior a 10 μm (ver Figura 11) e de tipo B quando está compreendida entre os 10 e os 25 μm (ver Figura 12), enquanto que o carbono livre é classificado como tipo C (ISO 4505) (ver Figura 13). A porosidade de tipo A e B aparecem sob a forma de pequenos pontos, enquanto que a grafite se dispõe sob a forma de rosáceas. Em casos em que não é detectada porosidade de tipo A e B assim como carbono livre, a microporosidade é classificada de A00B00C00. Já quando é detectado algum dos tipos A, B ou C,

a microporosidade é classificada de acordo com a sua fração volumétrica relativa, tal como é descrito na Tabela 5 (ISO 4505):

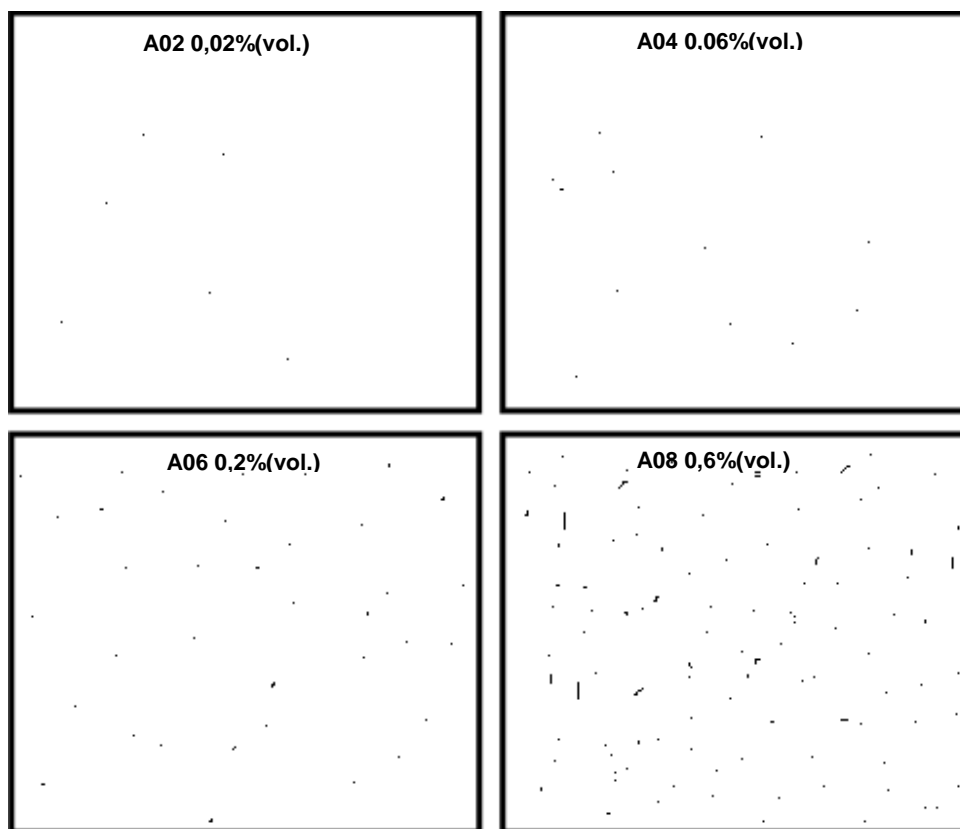


Figura 11 - Aspecto da porosidade tipo A (Adaptado – ISO 4505).

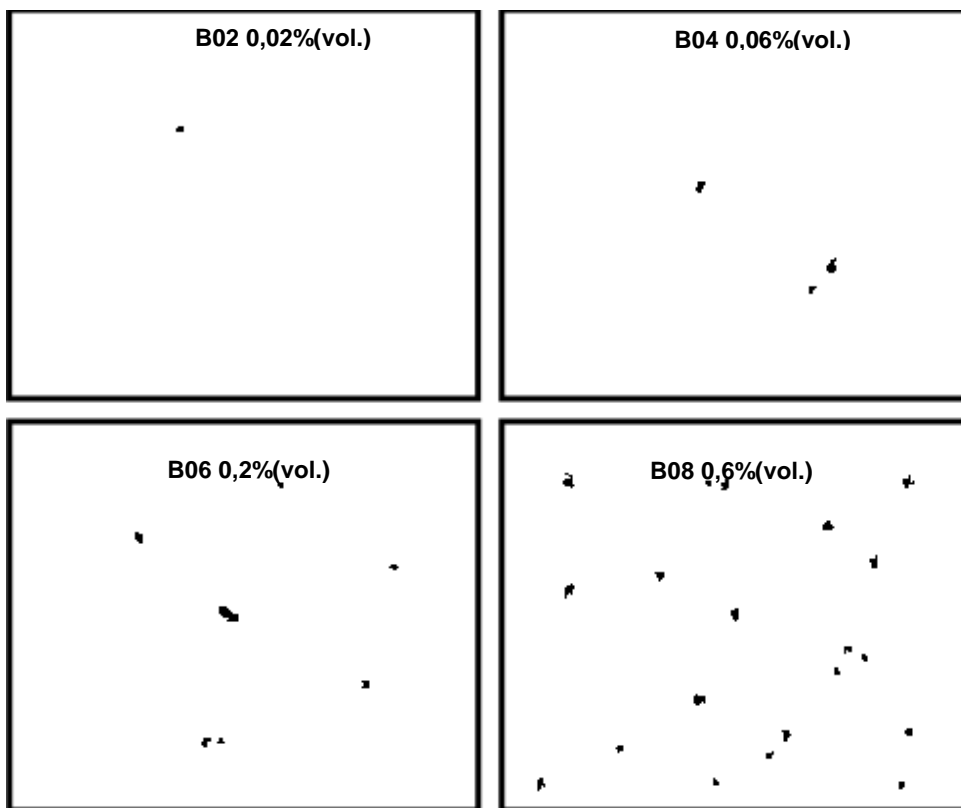


Figura 12 - Aspecto da porosidade tipo B (Adaptado – ISO 4505).

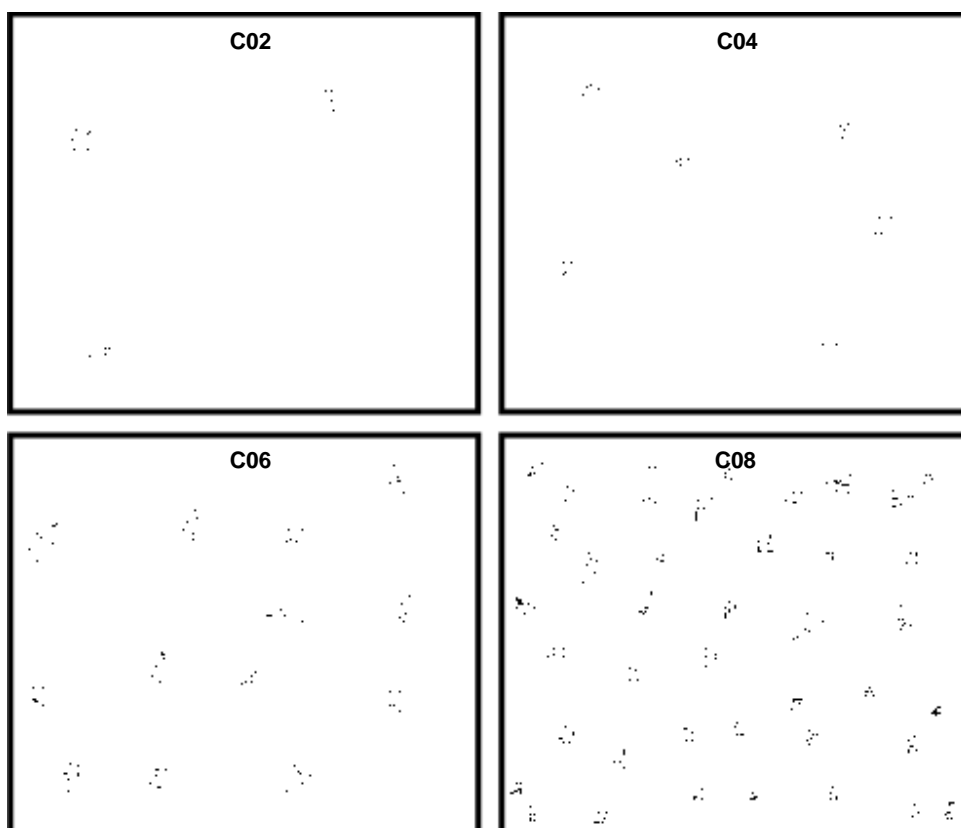


Figura 13 - Identificação da grafite (Adaptado – ISO 4505).

Tabela 5 – Classificação da porosidade de acordo coma norma ISO 4505.

Tipo de Porosidade	Fração volumétrica	Classificação
A	0,02%	A02
	0,06%	A04
	0,2%	A06
	0,6%	A08
B	0,02%	B02
	0,06%	B04
	0,2%	B06
	0,6%	B08
C	0,02%	C02
	0,06%	C04
	0,2%	C06
	0,6%	C08

2.4.6 Saturação Magnética

A magnetização de saturação mede a polarização da saturação magnética específica. Para materiais ferromagnéticos é o máximo valor de magnetização. Essa característica depende largamente do elemento ferromagnético contido no metal duro, da solubilidade do tungstênio na fase ligante, bem como a presença da fase eta (η) (MANUEL, 2008) (PINTO, 2009).

Segundo TOPIÉ *et al* (2006) a saturação magnética de uma substância ferromagnético como o cobalto é sensível à pureza do material e quando misturado com outros materiais não magnéticos, a saturação decresce com o

crescimento das impurezas. O compósito WC-10%p.Co contém baixo nível de cobalto dissolvido no tungstênio e no carbono. Se a quantidade de carbono do WC da liga decresce, o carbono ligado a mistura torna-se rica na fase (C-Co) e conseqüentemente a saturação magnética da liga decresce. Quando há uma variação da quantidade de carbono na liga ocorre uma diminuição significativa da densidade e da saturação magnética (SUNDIN & HAGLUND, 2000).

A saturação magnética do compósito cresce linearmente com o decréscimo da percentagem em massa do cobalto. Quando a saturação da fase de liga do compósito é 78% ou menos do que a do cobalto puro, pode ocorrer a iniciação da fase ϵ de transição (PINTO, 2009). Um desvio na relação linear pode indicar que a amostra não está completamente magnetizada ou que há presença de outras fases, como a fase ϵ (η) ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$), que é geralmente encontrada em caso de deficiência de carbono durante a moagem e sinterização. A razão é que a falta de carbono causa o excesso de átomos livres de tungstênio que se dissolvem na fase ligante do cobalto e que resulta no crescimento dos parâmetros estruturais do cobalto (BOOKES, 1998). Estudos indicam que a saturação magnética pode ser usada para controle de qualidade do metal duro de forma não destrutiva.

2.4.7 Coercividade

A coercividade é o campo necessário para a completa desmagnetização da amostra magneticamente saturada. Esta é geralmente usada como teste não destrutivo para detectar a quantidade de cobalto livre no compósito WC-Co, fazendo o controle de qualidade no momento da produção. Brookes (1998) relaciona força coerciva com o caminho médio entre o grão de WC, ou área superficial por unidade de volume da fase do cobalto. Essa propriedade é usada para detectar a deficiência de carbono, bem como da presença da fase ϵ (η).

Segundo TOPIÉ *et al* (2006), a força coerciva é sensível a microestrutura e composição química. A dependência da força coerciva com a

microestrutura possibilita avaliar de forma não destrutiva o tamanho de grão de WC. Geralmente a coercividade cresce linearmente com decréscimo do tamanho de grão.

O refinamento da microestrutura causa o crescimento da força coerciva (SHATT, 1972 citado por MANUEL, 2008). A única camada fina de cobalto se acomoda no único domínio onde o valor da força coerciva decresce pelo efeito do supermagnetismo. A Equação (6) pode ser usada de forma indireta para calcular o tamanho de grão de WC para vários tamanhos de partículas.

$$L_{WC} = 12,8 \times 10^3 \frac{1}{(H_c)^{1,04}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

L_{WC} = grandeza linear média do WC;

H_c = coercividade.

A equação, do ponto de vista qualitativo, é suficiente para se obter o valor do tamanho de grão conhecendo-se apenas o valor da força coerciva. Porém o valor da coercividade é influenciado por transformações claras de tamanho de grão e da percentagem em massa de cobalto (SUNDIN & HAGLUND, 2000).

2.4.8 Tenacidade à Fratura

A Tenacidade à Fratura (K_{IC}) de um material é a quantidade de energia que este é capaz de absorver antes de fraturar, que corresponde a sua resistência a propagação de fissuras. Esta grandeza permite assim avaliar a sua capacidade para resistir a uma carga de impacto sem fraturar. O metal duro é um dos tipos de materiais que possui uma alta resistência ao desgaste, onde sua constituição parte do tipo polifásico, contendo uma fase dura dispersa numa matriz metálica (LOPES, 2007). A fase dura é a responsável direta pela resistência ao desgaste. Além disso, a fase dura deve possuir uma boa

tenacidade à fratura K_{IC} , de modo que o desgaste abrasivo provocado pelo mecanismo de microlascamento seja evitado (BERNS e FRANCO, 2007).

A tenacidade à fratura pode ser determinada por meio do ensaio de dureza Vickers, desde que cargas suficientemente grandes sejam utilizadas, produzindo dessa forma trincas nas extremidades da impressão, onde a partir das mesmas é possível avaliar a propriedade. As trincas podem se apresentar na forma de dois modelos: radial (fissuras medianas) ou Palmqvist (Figura 14). Todavia, a determinação de K_{IC} através desse método está associada ao prévio conhecimento de outras propriedades, como por exemplo, o módulo de elasticidade E . A caracterização do módulo de elasticidade, ou módulo de Young, por sua vez, pode ser efetuada, dentre outras maneiras, através do monitoramento e aquisição da carga aplicada e da profundidade de indentação do penetrador em um ensaio de microdureza (BERNS e FRANCO, 2007) (DIAS et al, 2010).

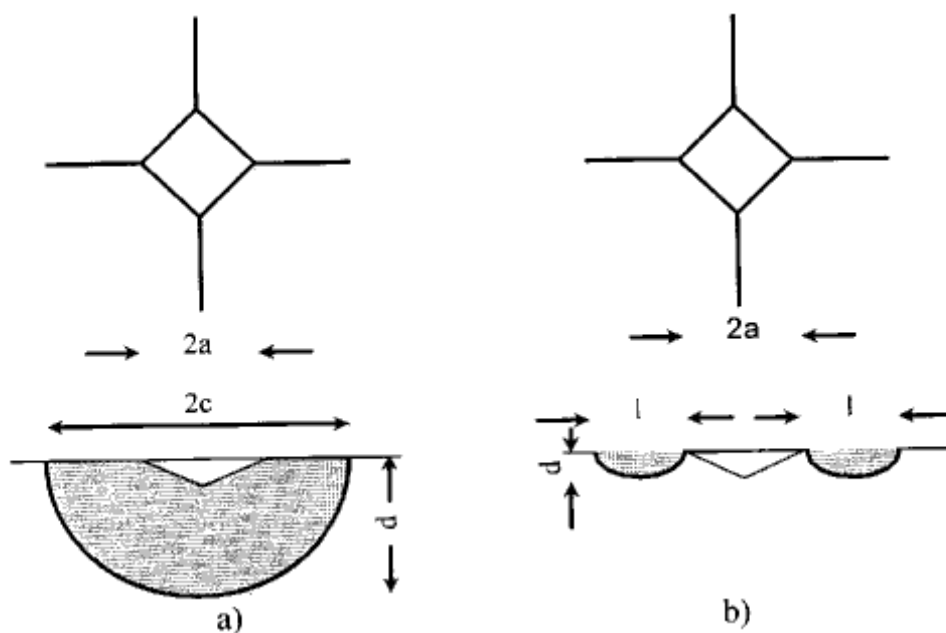


Figura 14 - Representação esquemática da geometria de trincas produzidas através da indentação com penetrador Vickers: a) trincas radiais e b) trincas de Palmqvist (BERNS E FRANCO, 2007).

O modelo das fissuras medianas permite, a partir da medição do comprimento das fendas, do módulo de Young, da dureza e da carga aplicada

durante a indentação, estimar o valor da tenacidade à fratura K_{IC} , através da seguinte Equação (7).

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

K_{IC} – Tenacidade à Fratura [MPa/m²];

E – Módulo de Young [MPa];

HV – Dureza Vickers;

P – Carga aplicada [N];

C – Metade do comprimento total da Fissura [m].

O modelo de Palmqvist permite estimar o valor da tenacidade à fratura através da seguinte Equação (8 e 9).

$$K_{IC} = 0,0889 \left(\frac{HV \cdot P}{L_i} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 8}$$

$$L_i = \sum a_i \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

K_{IC} – Tenacidade à Fratura [MPa.m^{1/2}];

HV – Dureza Vickers [N/m²];

P – Carga Aplicada [N];

a_i – Comprimento de cada uma das 4 fendas [m].

Enquanto que o modelo das fissuras medianas (radial) se aplica a materiais muito frágeis, o modelo de Palmqvist aplica-se a materiais mais tenazes (DIAS et al, 2010). Graus de metal duro WC-Co do tipo submicrométrico e com baixo teor de cobalto apresentam uma dureza mediana, que se traduz numa elevada tenacidade. Desta forma, a geometria das fendas deve ser parecida com o Modelo de Palmqvist (LOPES, 2007).

2.5 Gestão do Fluxo de Valor

O Mapeamento do Fluxo de Valor, chamado de “Diagrama de Fluxo de Material e Informação” na Toyota, foi popularizado por MIKE ROTHER e JOHN SHOOK (2003), e objetiva desenvolver um mapa do estado atual de um produto em uma folha de papel, que mostra o fluxo de material e de informações, para visualizar as perdas e calcular o tempo total de produção desse produto. LIKER e MEIER (2007) destacam que a ferramenta é somente um guia, então não detalha as dificuldades ao longo do caminho.

O mapeamento de fluxo de valor, bem como os procedimentos de sua aplicação, foi formalizado por ROTHER e SHOOK (2003), no livro *Aprendendo a Enxergar*, com o intuito de fornecer o uso direto do mapeamento para as indústrias; contudo, sua aplicação já era usada na Toyota Motor Company há mais de 20 anos.

Neste trabalho foi utilizado o método de Mapeamento do Fluxo de Valor desenvolvido e disponibilizado pelo Lean Institute, apresentada na Figura 15. Entretanto algumas alterações e adaptações foram atribuídas devido à indisponibilidade da divulgação de alguns dados confidenciais da empresa em que a pesquisa foi desenvolvida. Deve-se frisar também que a empresa em estudo não possui um sistema de produção lean e esta ferramenta foi escolhida devido ao fato de ser uma ferramenta de fácil entendimento e ilustração para comparação de estados atuais e futuros, conforme Figura 15 (PIZZOE, 2004).

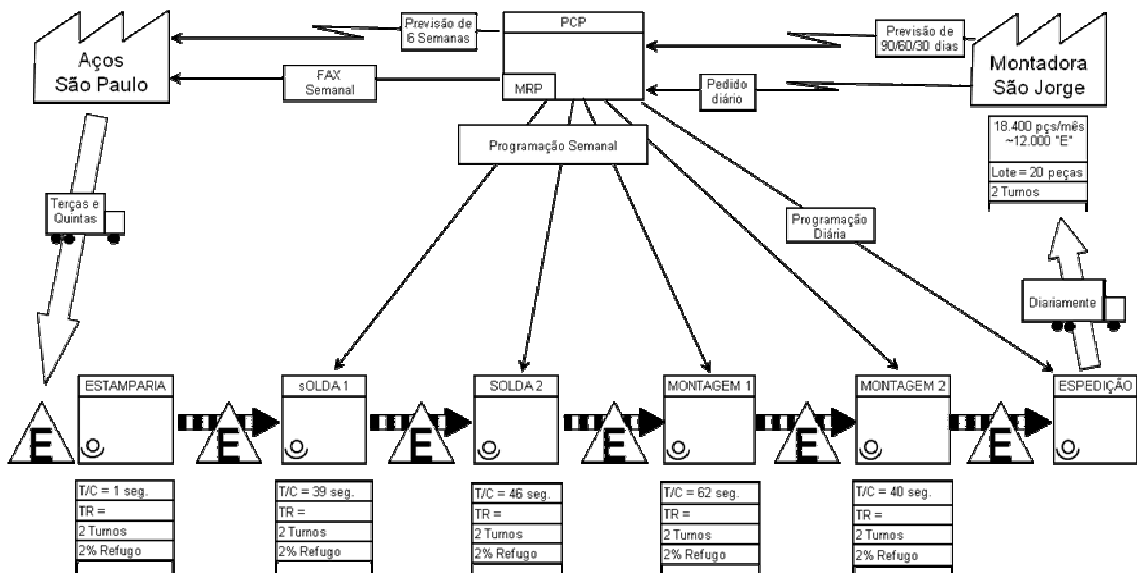
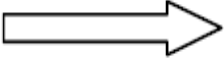

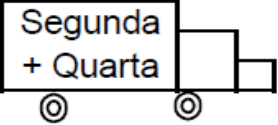
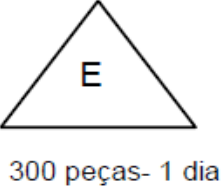


Figura 15 - Método de Mapeamento do Fluxo de valor segundo Lean Institute. Fonte: ROTHER e SHOOK, 2003.


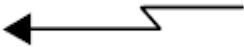
O mapa do fluxo de valor segue uma simbologia (ícones) própria, para representar o fluxo de material e o fluxo de informação, além dos ícones gerais, cujas principais funções são: dar uma boa informação visual e permitir o mapeamento com recursos manuais mínimos. Para o mapeamento do fluxo usam-se os seguintes ícones e suas respectivas definições, conforme Tabela 6 (ROTHER & SHOOK, 2003):

Tabela 6 - Simbologia para representação do fluxo de materiais e informação. Fonte: ROTHER e SHOOK, 2003.

Ícones de Materiais	
	<p>Processo de Produção: equivale a uma área do fluxo. Todos os processos devem ser identificados. Pode representar também um departamento.</p>
	<p>Contatos Externos: representa fornecedores, clientes e processos de produção externo.</p>

<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr><td>T/C=45 s</td></tr> <tr><td>T/R= 30 min</td></tr> <tr><td>2 turnos</td></tr> <tr><td>2% refugo</td></tr> </table>	T/C=45 s	T/R= 30 min	2 turnos	2% refugo	<p>Caixa de Dados: registra informações relativas a um processo de manufatura, departamento ou cliente.</p>
T/C=45 s					
T/R= 30 min					
2 turnos					
2% refugo					
	<p>Movimento de produtos acabados para o cliente e matéria prima do fornecedor.</p>				
	<p>Produção Empurrada: O item é produzido e enviado à operação seguinte sem que esta tenha solicitado, normalmente seguindo uma programação.</p>				
	<p>Entrega por caminhão: Anota-se a frequência das entregas.</p>				
	<p>Estoque: a quantidade média estocada e o tempo de cobertura devem ser anotados.</p>				

Ícones de Informações

	<p>Fluxo de informação manual. Uma programação de entrega por exemplo.</p>
	<p>Fluxo de informação eletrônica.</p>

Para construção do mapeamento do fluxo de valor, são coletados dados de tempo de ciclo (T/C) de cada atividade, rastreados os estoques, frequência de entregas do fornecedor e ao cliente, e a programação feita pelo PPCP e juntamente com a simbologia, é discriminado todo o processo produtivo. Os principais resultados nessa transformação do sistema empurrado para o puxado são a redução de estoques, com a criação de supermercados (estoques controlados), e reduções de lead time (tempo de atravessamento).

Observa-se que nos mapas há os fluxos de informação e materiais. O fluxo de materiais é desenhado na parte de baixo dos mapas, da esquerda

para a direita; e o outro fluxo, na parte superior. Assim, é importante seguir algumas regras para a implantação bem-sucedida (CARRARO, 2005):

a) produzir de acordo com o tempo de ciclo – há uma diferenciação entre takt time e tempo de ciclo, sendo que no primeiro (takt time) a produção deve estar nivelada ao mercado e no segundo o tempo disponível é dividido conforme a demanda de cada empresa;

b) desenvolver um fluxo contínuo onde possível – significa produzir com o intuito de tornar o lote unitário, ou seja, “faça uma, mova uma”;

c) utilizar supermercados onde o fluxo contínuo não é possível – quando certas atividades exigem um tempo de cura, por exemplo, utilizam-se estoques controlados para absorver diferenças de tempos de ciclo;

d) procurar enviar a programação do cliente para somente um processo de produção, definindo ritmo aos demais processos – sistema puxado; e

e) nivelar o mix de produção – distribuir a produção de maneira uniforme, reduzindo o tamanho dos lotes e, conseqüentemente, o lead time. Troca rápida de ferramentas é aplicada para facilitar a flexibilidade.

Lean Institute Brasil (2012) define mapeamento do fluxo de valor (MFV) ou VSM (Value Stream Mapping) como um diagrama simples de todas as etapas envolvidas no fluxo de material e informação, necessárias para atender aos clientes, desde o pedido até a entrega. Os mapas de fluxo de valor são desenhados em diferentes momentos, a fim de revelar as oportunidades de melhoria – estado atual, estado futuro e estado ideal (ver Figura 16). É importante iniciar-se a análise pela expedição final e, em seguida, pelos processos anteriores, pois os processos finais são os que estão mais próximos dos consumidores (FORNO, 2008).

Detalhando a ferramenta do mapeamento, no estado atual é preciso selecionar a família de produtos, especifica a demanda, quantos tipos de peças são feitos, qual a frequência de entrega e o tamanho da embalagem. Além disso, dados do processo como tempo de ciclo, tempo de troca, tempo de operação efetivo e tamanho do lote de produção são importantes.

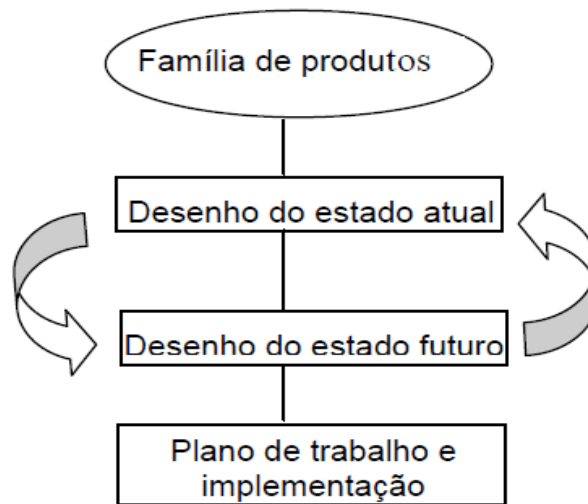


Figura 16 - Etapas do mapeamento do fluxo de valor. Fonte: ROTHER e SHOOK (2003).

Para ROTHER e SHOOK (2003), o mapeamento do fluxo de valor permite às empresas enxergar seus desperdícios, o que serve para direcionar as melhorias no fluxo que efetivamente contribuem para um salto no seu desempenho, evitando a dispersão em melhorias pontuais, muitas das quais de pequeno resultado final e com pouca sustentação ao longo do tempo. O mapeamento ajuda ainda a estabelecer a real necessidade e o foco adequado das diversas ferramentas enxutas: células para criar fluxo contínuo, sistemas puxados e nivelados, setup rápido, trabalho padronizado, etc., e a enxergar a melhor integração entre elas.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos de ensaios utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

3.1 Materiais

3.1.1 Carboneto de Tungstênio

Para a realização dos experimentos foi utilizado um carboneto de tungstênio (WC SD 25 D) fornecido pela Treibacher Industrie AG. Suas características estão apresentadas na Tabela 07.

Tabela 7 - Principais características do pó de carboneto de tungstênio.

Característica Física	
FSSS	2,43µm
Análise Química	
Elemento	Quantidade (%)
C	6,12
Fe	< 0,0150
Mo	< 0,01
Ni	< 0,0010
Si	< 0,0020

Fonte: Ficha técnica – Treibacher Industrie AG.

3.1.2 Cobalto

O cobalto, fornecido pela Umicore – Cobalt & Specialty Materials, foi utilizado como fase ligante no compósito de metal duro. Suas características estão apresentadas na Tabela 08.

Tabela 8 - Principais características do pó de cobalto.

Característica Física	
Tamanho médio de partícula Fischer	1,41µm
Densidade	1,02g/cm ³
Outros	
O ₂	0,41%
Análise Química	
Elemento	Quantidade (%)
Co	99,80
Ni	< 0,003
Si	< 0,0015
C	0,018

Fonte: Ficha técnica – Umicore Cobalt & Specialty Materials.

3.1.3 Inibidor de Crescimento

Na etapa de sinterização, os grãos do compósito tendem a exibir um crescimento, proveniente da ação da temperatura. Para impedir esse crescimento são usados os chamados inibidores de crescimento, que podem ser os carbonetos do tipo vanádio e cromo, onde esses agentes atuam baixando a temperatura de fusão do compósito. Para essa pesquisa foi

utilizado um inibidor de crescimento do tipo Carboneto de Vanádio (VC 100 fine) fornecido pela Treibacher Industrie AG. Suas características estão apresentadas na Tabela 09.

Tabela 9 - Principais características do pó de carboneto de vanádio.

Característica Física	
FSSS	1,02 µm
Análise Química	
Elemento	Quantidade (%)
C	17,67
Fe	< 0,03
Al	< 0,01
N	< 0,10
O	0,23
Si	< 0,01

Fonte: Ficha técnica – Treibacher Industrie AG.

3.1.4 Solventes

O solvente foi utilizado para auxiliar na dispersão da mistura. Usualmente a dispersão é realizada em uma mistura de hexano e álcool etílico durante o tempo de num mínimo 48 horas em moinho de bolas (rota normal). Para essa pesquisa será estabelecida uma rota alternativa, com a utilização do solvente álcool etílico puro. Com isso, foi analisada a dispersão numa solução de 75% hexano + 25% álcool etílico (rota normal) e numa solução de álcool etílico puro (rota alternativa). Os percentuais da mistura de solvente foram determinados a partir de estudos desenvolvidos por uma unidade de desenvolvimento da empresa em que a pesquisa foi desenvolvida. O hexano é

uma substância pura, constituído principalmente por 6 átomos de carbono, onde 3% (p/p) hidrocarbonetos saturados e 97% (p/p) hexano. O hexano possui uma temperatura de ebulição de 68 °C a uma pressão de 760mmHg. O álcool etílico é do tipo anidro, composto por 99,3% de álcool etílico e no máximo 0,7% de água, onde a temperatura de ebulição é de 78 °C a uma pressão de 760mmHg.

3.2 Metodologia

A metodologia proposta para o desenvolvimento deste trabalho consistiu nas etapas descritas no fluxograma experimental da Figura 17. Os níveis de tempo selecionados na metodologia foram determinados a partir de parâmetros já desenvolvidos na unidade de pesquisa da indústria em que a pesquisa foi desenvolvida.

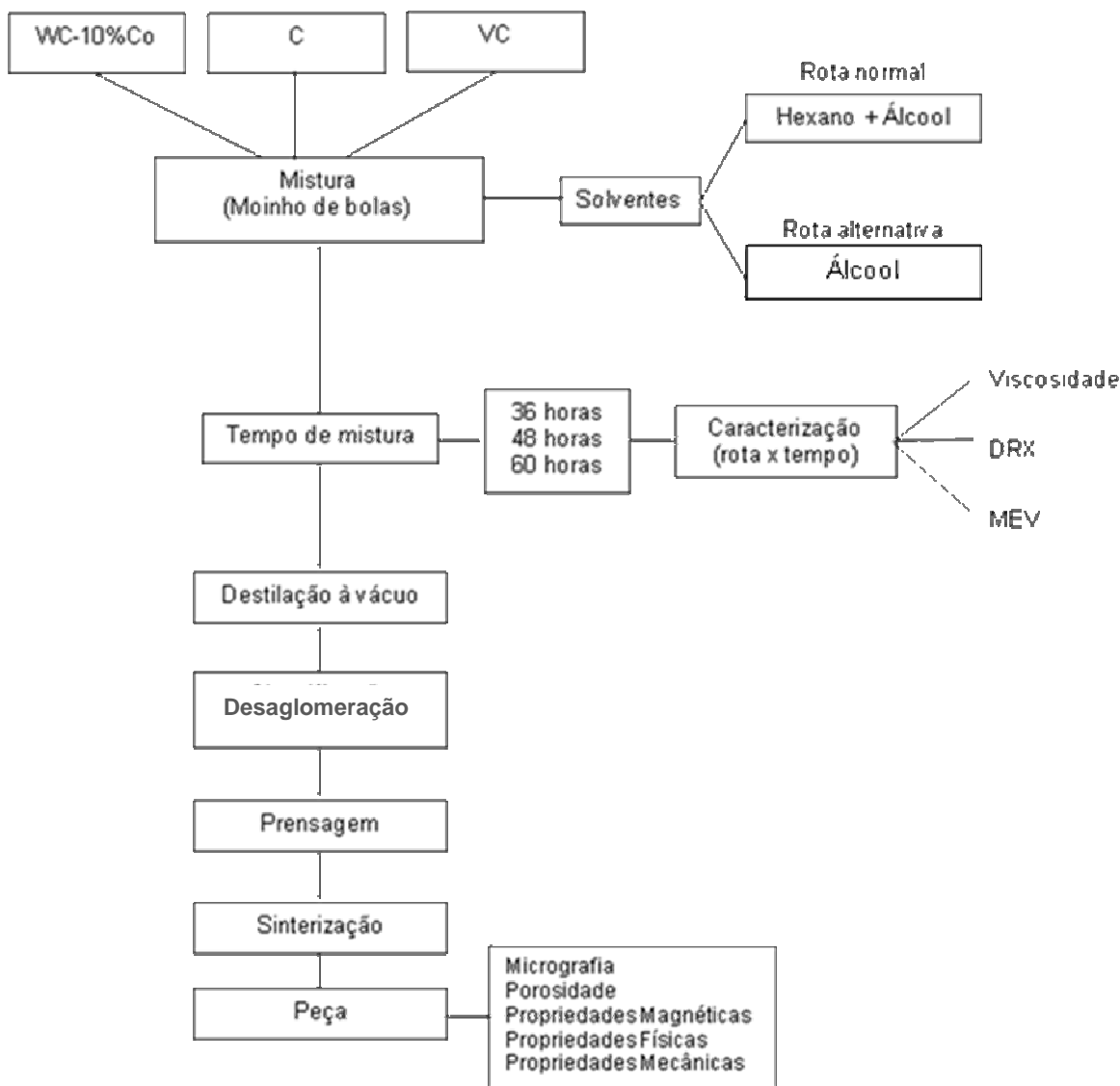


Figura 17 - Metodologia experimental utilizada na pesquisa.

3.3 Preparação dos Pós

O procedimento experimental seguiu a rota da metalurgia do pó como já descrito no fluxograma do procedimento experimental. A Tabela 10 mostra as composições para o compósito em análise.

Tabela 10 - Composição do compósito.

Elemento	Massa (g)	Porcentagem (%massa)
WC	9400	94
Co	600	6
C (livre)	15	0,15
Carboneto de Vanádio	7	0,07

3.3.1 Mistura

O processo de mistura foi realizado no moinho de bolas, com um tambor de capacidade 10 kg e bolas com diâmetro variado entre 8 e 14 mm. As bolas de moagem ocupam 30% da capacidade em massa do recipiente. Foi utilizado um volume de 3,2 litros dos solventes em análise (hexano/álcool e álcool puro). A mistura foi feita por períodos de 36, 48 e 60 horas. A seleção dos períodos (tempos) para análise foi determinada a partir de estudos realizados na unidade de pesquisa da indústria em que a pesquisa foi desenvolvida. Para cada tempo em análise foi coletada amostras para se investigar a cinética de formação das partículas compósitas e de dispersão das fases.

3.3.1.1 Caracterização da Mistura

3.3.1.1.1 Difratoograma de Raio-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) das amostras da mistura, foram realizadas em equipamento Shimadzu do tipo XRD 6000, que opera com radiação $\text{K}\alpha$ de cobre, 40kV e 30mA, com varredura entre 2θ (3°) a 2θ (30°) e com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

3.3.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as 6 composições estudadas foram realizadas em equipamento Shimadzu Modelo SSX-550, operando em diferentes condições que podem ser observadas nas imagens capturadas. Para todas as amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a identificação dos componentes presentes na amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível, que pode determinar quantidades de até 2% dos elementos presentes nessa amostra.

3.3.1.1.3 Viscosidade

As análises de viscosidade das misturas, foram realizadas em viscosímetro rotativo microprocessado, operando a uma velocidade de 60 rpm, a uma temperatura de $21,7^\circ\text{C}$ e com erro de reprodutibilidade de 0,5%.

3.3.2 Destilação

Esta etapa foi utilizada para retirada do solvente da mistura dos pós. O processo aconteceu por meio da destilação a vácuo no equipamento do tipo destilador estático que utiliza uma bomba de anel líquido do tipo AHC50/2 que atinge uma pressão de 600mmHg durante 12 horas. Após a destilação, os pós

resultantes devem apresentar um aspecto irregular que se deve a uma distribuição de agregados de partículas não uniforme. Por esse motivo, os pós passaram ainda pela etapa de granulação, durante a qual se formam agregados uniformemente esferoidizados, com diâmetros de 30 mesh. Posteriormente à destilação, os pós foram peneirados de modo a separar os aglomerados dos finos formado na destilação, sendo para isso foram usadas peneiras vibratórias com malhas de 28 ou 30 mesh.

3.3.3 Prensagem

Amostras cilíndricas foram preparadas para posteriormente serem submetidas a sinterização e caracterização. Essas amostras foram compactadas uniaxialmente, em uma prensa de secção simples em matriz de aço, sob pressão de 1350kgf/cm². A prensa é do tipo unidirecional. A massa das amostras compactadas foi medida antes e depois da sinterização em uma balança analítica padrão com uma precisão de ±0,001g.

3.3.4 Sinterização

Das etapas de processamento de pós mencionados anteriormente, a sinterização apresenta-se como uma das mais importantes, com mais variáveis a controlar como a taxa de aquecimento, tempo e temperatura de patamar e pressão dentro do forno. O estudo destas variáveis havia já sido feito em trabalhos anteriores da indústria em que a pesquisa foi desenvolvida e, por isso, foram aqui utilizados.

Amostras dos compósitos WC-Co compactados foram sinterizadas com uma atmosfera controlada. As amostras foram resfriadas no forno até sua temperatura atingir a temperatura ambiente. Compactados de pós compósitos WC-Co preparadas pelas referidas condições anteriormente descritas foram sinterizadas a 1470 °C sob um tempo da isoterma de 30 minutos, com uma aplicação de HIP (Hot Isostatic Pressure) com pressão de 1241kPa, em um ciclo total de 14 horas. HIP é uma tecnologia alternativa que permite obter densidades finais muito elevadas, que combina o processo de remoção do

lubrificante com a pré-sinterização, sinterização em vácuo e prensagem isostática a quente, contribuindo para o aumento da velocidade de todo o ciclo (MARQUES, 2010).

3.4 Caracterização do sinterizado

3.4.1 Micrografia e Porosidade

A identificação da porosidade, carbono livre, fase η e inclusões metálicas de cobalto, foram realizadas por meio do microscópio ótico, com ampliação de 100X. A porosidade e o carbono livre foram classificados de acordo com a Norma ISO 4505, através da análise metalográfica da superfície polida do metal duro. Para a determinação da presença de fase η , dos lagos de cobalto (aglomerados de cobalto) e do crescimento de grão, foi efetuada uma observação da microestrutura do metal duro ao microscópio ótico com uma ampliação de 1000X, só possível após o ataque químico com Murakami (ferrocianato de potássio e hidróxido de sódio) da superfície do polido.

3.4.2 Propriedades Magnéticas

3.4.2.1 Coercividade (H_c)

A coercividade foi determinada recorrendo a um aparelho Forster Koerzimat modelo 1.095, com um campo magnético de 500KA/m, colocando a amostra num campo magnético com corrente alternada, com a sua maior direção alinhada com o campo, magnetizando-a até a saturação magnética. O equipamento permitiu posteriormente medir a força coerciva necessária para desmagnetizar a amostra ao reverter o campo magnético aplicado, sendo o valor imediatamente mostrado no visor do equipamento. A análise da coercividade foi determinada conforme norma ISO 3326.

3.4.2.2 Saturação Magnética

A análise de saturação magnética foi medida por meio de um equipamento do tipo Multímetro Magnética LDJ modelo 702. Para tal, foi medida previamente ao ensaio, a massa real da amostra, cujo valor, multiplicado pela percentagem de cobalto, foi informado ao equipamento. O equipamento permite determinar a Saturação Magnética através da comparação do peso real da amostra com o seu peso aparente quando colocada num forte campo magnético, sendo o valor mostrado no seu visor.

3.4.3 Propriedades Físicas

3.4.3.1 Densidade

A análise de densidade foi determinada para todas as amostras através do método de Arquimedes, descrito na norma ISO 3369, que consiste a massa do componente sinterizado pesado fora da água e depois imerso em água destilada, suspenso por um fio metálico. As amostras foram pesadas numa balança analítica padrão com uma precisão de $\pm 0,01$ mg.

3.4.3.2 Dureza

A análise de dureza foi realizada em um durômetro do tipo Vickers, por meio do procedimento descrito na Norma ISO 3878, que é a indicada para ensaios em metal duro. Este ensaio consiste em um teste de indentação com uma pirâmide de diamante, efetuado a uma superfície plana completamente retificada e polida, que faz um ângulo de 90° com o eixo de indentação. A força aplicada pela pirâmide na realização deste ensaio foi de 30kgf (HV30), que equivale a 294,2N. Foram realizadas oito perfurações distintas.

3.4.4 Propriedades Mecânicas

3.4.4.1 Tenacidade à Fratura

Para o cálculo da tenacidade à fratura por indentação foi utilizado o modelo de Palmqvist, que considera que as fissuras são caracterizadas por 4 hemiciclos, com origem nos vértices da indentação. Esse modelo verifica-se uma razão constante entre a carga aplicada e o comprimento e geometria das fissuras, onde permite estimar o valor da Tenacidade à Fratura através das Equações 8 e 9, descrita no capítulo 2.

Para o cálculo da Tenacidade à Fratura foi utilizado o resultado do ensaio de dureza Vickers, onde a partir da propagação da trinca foram medidos os 4 hemiciclos que partem dos vértices da indentação.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações do metal duro desenvolvimento em diferentes tempos de mistura, utilizando dois tipos de solventes como base de moagem (Hexano/Álcool e Álcool).

4.1 Caracterização da mistura

4.1.1 Viscosidade

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de viscosidade obtidos para a dispersão em meios diferentes (hexano/álcool e álcool puro) com tempos distintos de mistura (36, 48 e 60 horas). Para melhor visualização os dados da Tabela 11 foram dispostos na forma de gráfico conforme pode ser observado na Figura 18. Foi identificada a ocorrência de um decréscimo na viscosidade com o aumento do tempo de mistura no moinho de bolas para os dois diferentes meios de dispersão.

Tabela 11 - Resultados para os ensaios de viscosidade.

Amostras		Viscosidade (mPa.s)
Hexano / Álcool	36 horas	6222 ± 150
	48 horas	4931 ± 98
	60 horas	4642 ± 53
Álcool	36 horas	7541 ± 87
	48 horas	6012 ± 128
	60 horas	5099 ± 48

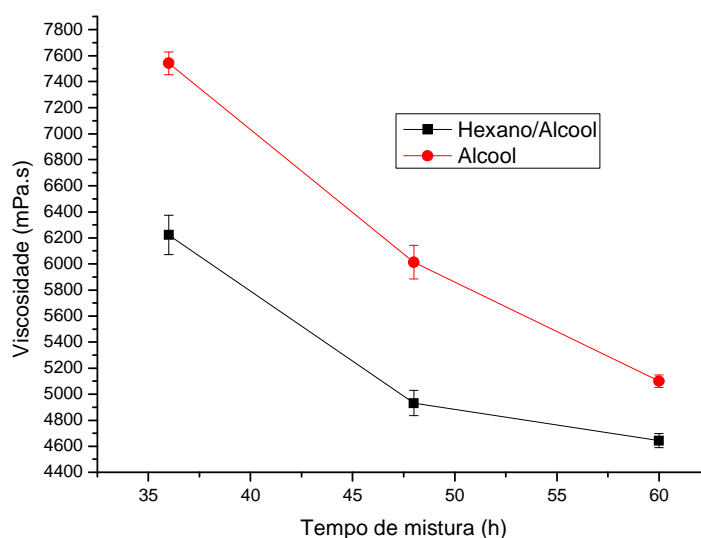


Figura 18 - Curvas de viscosidade obtidas para a dispersão em Hexano / Álcool e Álcool.

Ao analisar a influência do meio de dispersão, observa-se que para a utilização do álcool puro como meio de mistura, obteve-se uma maior viscosidade em relação à dispersão na solução de hexano/álcool. Esse fenômeno acontece

devido a formação de aglomerados de forma floculada de partículas quando submetidos a mistura (SOARES *et al*, 2010). A formação de aglomerados durante a moagem aumenta o volume individual da fase das partículas, o que ocasiona em uma resistência mais elevada ao fluxo da suspensão e conseqüentemente a um aumento da viscosidade. Fazendo uma análise dos resultados é possível verificar que com o aumento de tempo de moagem a viscosidade para os dois meios obteve um decréscimo, devido à desaglomeração das partículas.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 20 a 25, são apresentados, os difratogramas de raios-X das amostras de carboneto de tungstênio e cobalto puros e das misturas durante 36, 48 e 60 horas para os dois meios de dispersão. Na Figura 19 é apresentado o padrão de raios X referente ao WC, nele foram identificados seus picos característicos e bem definidos mostrando o seu alto grau de cristalinidade.

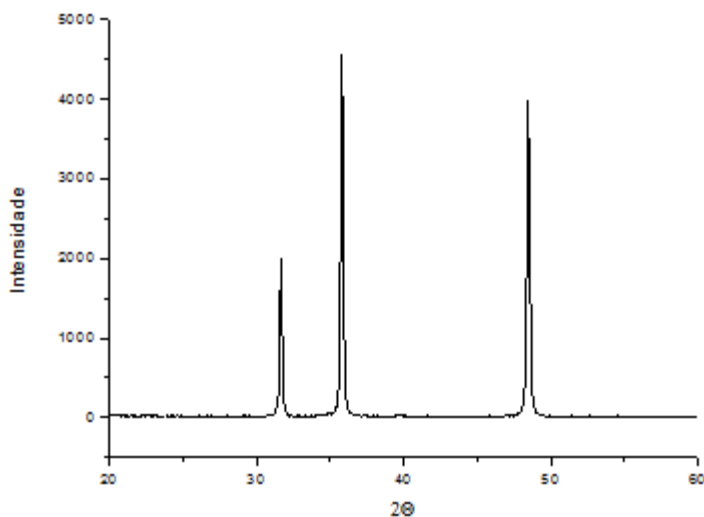


Figura 19 - Padrão de Difração de Raios X do pó de WC inicial.

O padrão de difração de raios X para o cobalto é apresentado na Figura 20, onde observamos somente os picos que estão associados à fase cobalto. Além disso, foi observada a presença de ruído, que segundo PINTO (2008), pode ser

atribuído a vários fatores, tais como a fluorescência emitida pelo cobalto, onde a energia do mesmo é de 6,9keV e a energia do cobre é 8,0keV, ou seja, o cobre possui energia suficiente para excitar o cobalto e fazer com que ocorra a emissão da fluorescência do cobalto.

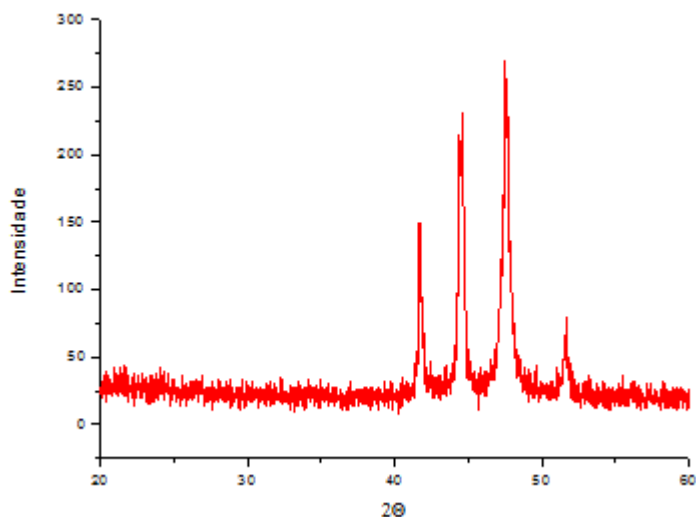


Figura 20 - Padrão de Difração de Raios X do pó de cobalto inicial.

Na Figura 21 são apresentados os padrões de difração de raios X dos pós, antes e após a moagem, nos diferentes tempos analisados com dispersão em hexano / álcool. Como podem ser observados, os tempos de moagem usados não geraram a formação de novas fases indesejáveis, ou seja, os picos identificados são aqueles característicos apenas das fases WC e Co.

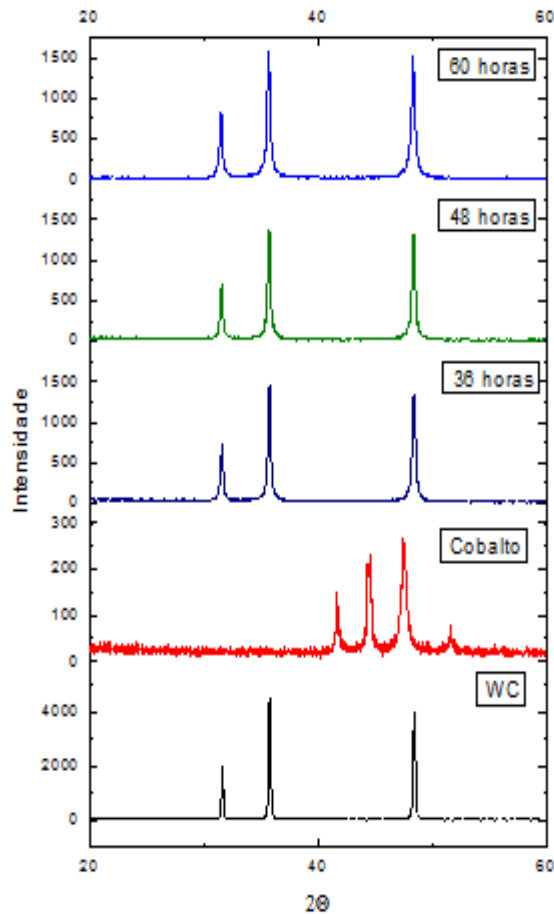


Figura 21 - Padrão de Difração de Raios X para a moagem em hexano / álcool.

A Figura 22 apresenta a ampliação do pico mais intenso do WC. Com o aumento do tempo de moagem, observa-se uma diminuição da intensidade dos picos do WC, esta redução está relacionada com a microdeformação e a diminuição dos cristalitos (MANUEL, 2008). A intensidade dos picos do compósito moído durante 60 horas é maior devido ao aumento no processo da soldagem a frio dos aglomerados de WC na fase ligante (Co). Ainda é possível observar o alargamento dos picos de WC com o aumento do tempo. Segundo PINTO (2008), o alargamento do pico está relacionado com a microdeformação na estrutura cristalina e com o refinamento da partícula (deformação na rede cristalina).

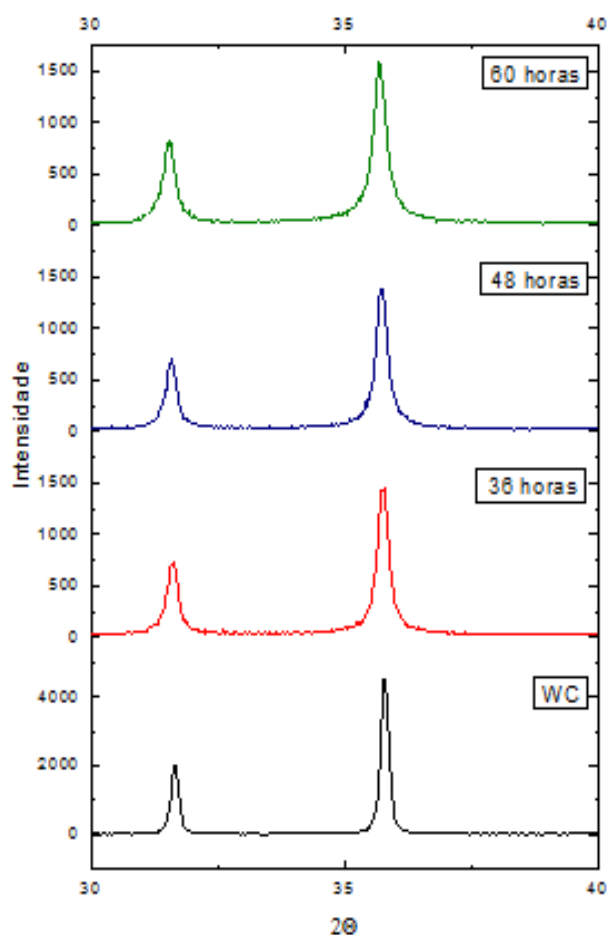


Figura 22 - Ampliação do pico característico do WC para a moagem em hexano / álcool.

Na Figura 23 são apresentados os padrões de difração de raios X dos pós antes e após a moagem nos diferentes tempos analisados com dispersão em álcool. Para a moagem em álcool puro, não foi observado a formação de nenhuma fase secundária, conforme a figura 23. A variação do pico de cobalto não é clara, para os dois meios de dispersão (hexano/álcool e álcool), devido a sua baixa intensidade, onde com o aumento do tempo de moagem, o pico de Co desaparece. Segundo MANUEL (2008), isto é devido a redução da sua área com o tempo de moagem, deixando de ser visível ao espectro.

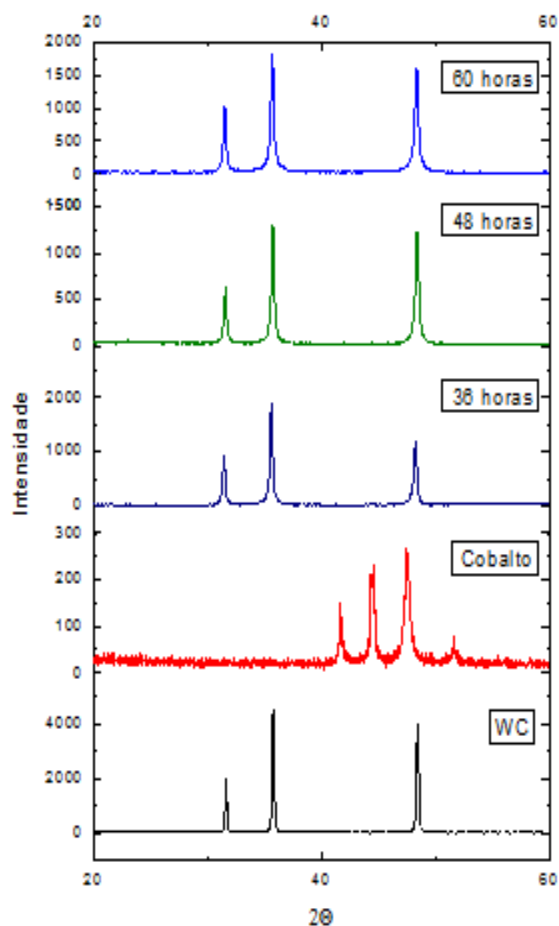


Figura 23 - Padrão de Difração de Raios X para a moagem em álcool.

Na Figura 24 é apresentada a ampliação do pico mais intenso do WC para a mistura em álcool puro. Observa-se que, o aumento do tempo de moagem nesse meio de dispersão influenciou, principalmente, no alargamento dos picos. Esse fenômeno se torna expressivo quando comparado com o mesmo fenômeno ocorrido em meio de hexano/álcool, onde pode ser observado o alargamento do pico de WC em menor intensidade. Portanto, possivelmente a dispersão em álcool obteve uma maior microdeformação da rede cristalina e um maior refinamento das partículas.

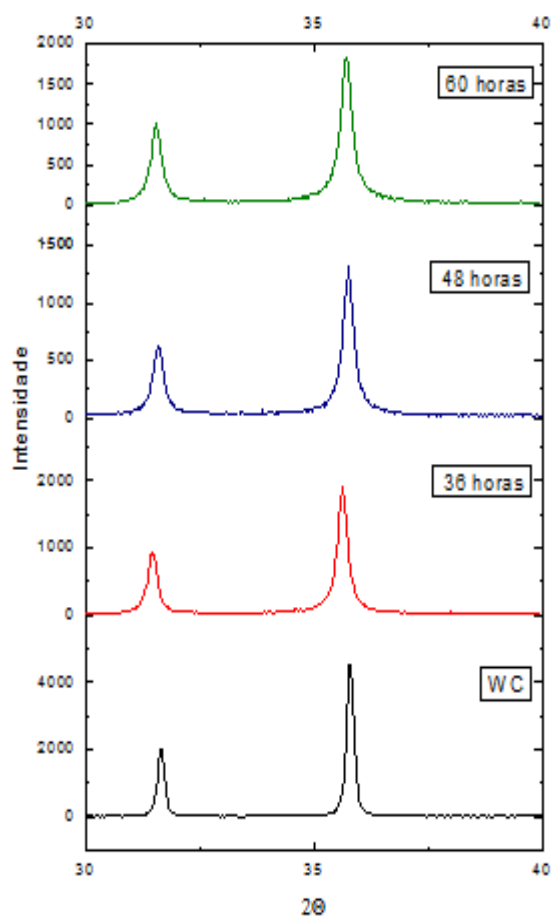


Figura 24 - Ampliação do pico característico do WC para a moagem em álcool.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das misturas foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura e obtidos diferentes micrografias da superfície dos pós. A Figura 25 apresenta a morfologia característica dos pós de WC e Co exibindo o seu estado de aglomeração inicial. Observamos que o WC apresenta partículas com morfologia arredondada, distribuída uniformemente, indicada na Figura 25 (a). Já o cobalto, Figura 25 (b), apresenta uma morfologia e tamanhos heterogêneos, com presença de aglomerados com tamanho menor, de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

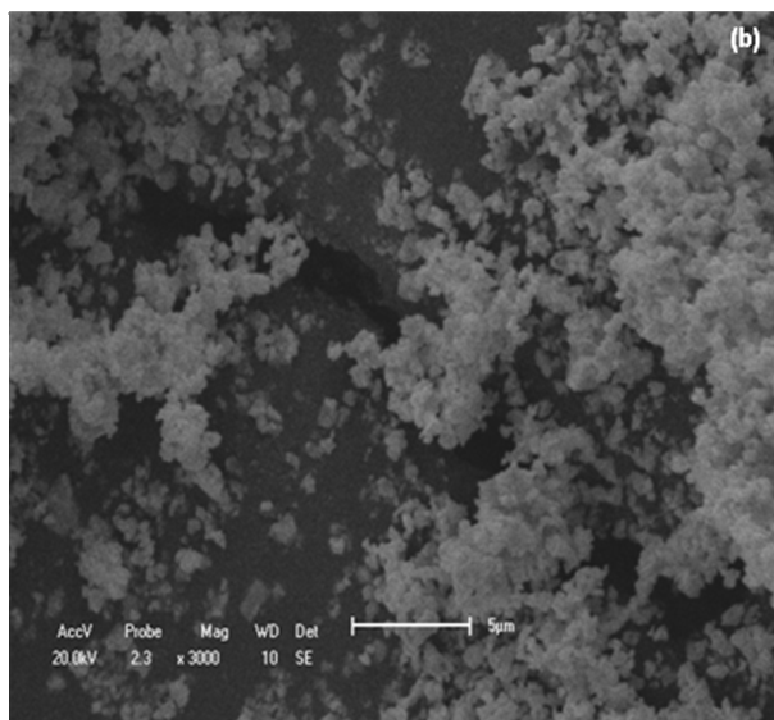
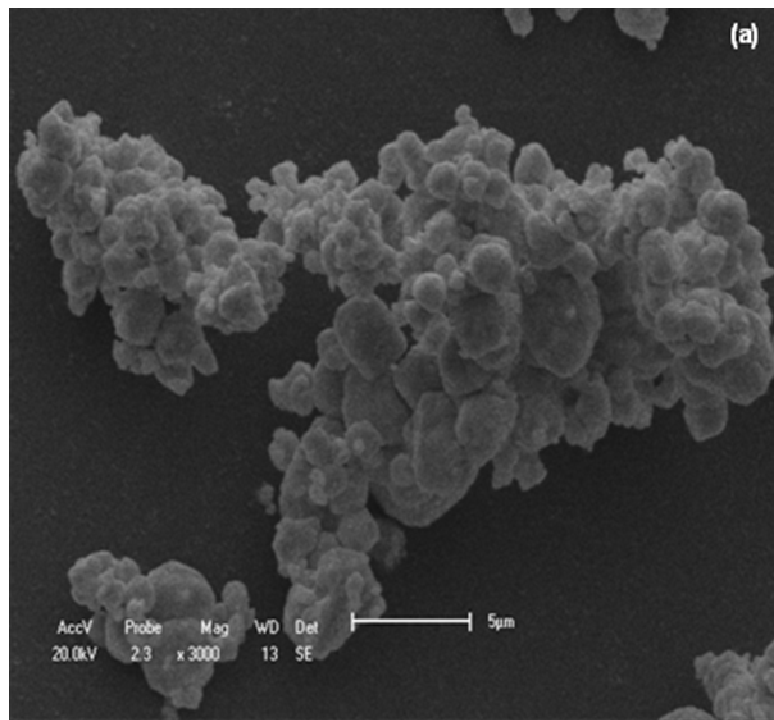


Figura 25 - Micrografia do pó inicial de (a) WC e (b) Co (ampliação 3000X).

As Figuras 26 à 28 mostram as micrografias dos pós compósitos moídos durante 36, 48 e 60 horas. Algumas partículas são maiores que as originais devido a formação de partículas compósitas, constituídas por aglomerados de cobalto e partículas de carboneto de tungstênio, originadas do surgimento de

soldagem a frio, oriunda do choque ocorrido entre as partículas e pelo esmagamento das bolas durante a moagem. Segundo MANUEL (2008) as partículas compósitas diferem entre grossas e finas. As grossas são formadas entre partículas de cobalto devido a sua deformação e soldagem a frio. Para a moagem durante 36 horas (Figura 26), identifica-se que moagem foi efetiva na desaglomeração das partículas de WC de partida e na formação de placas de Co, para os dois meios de dispersão.

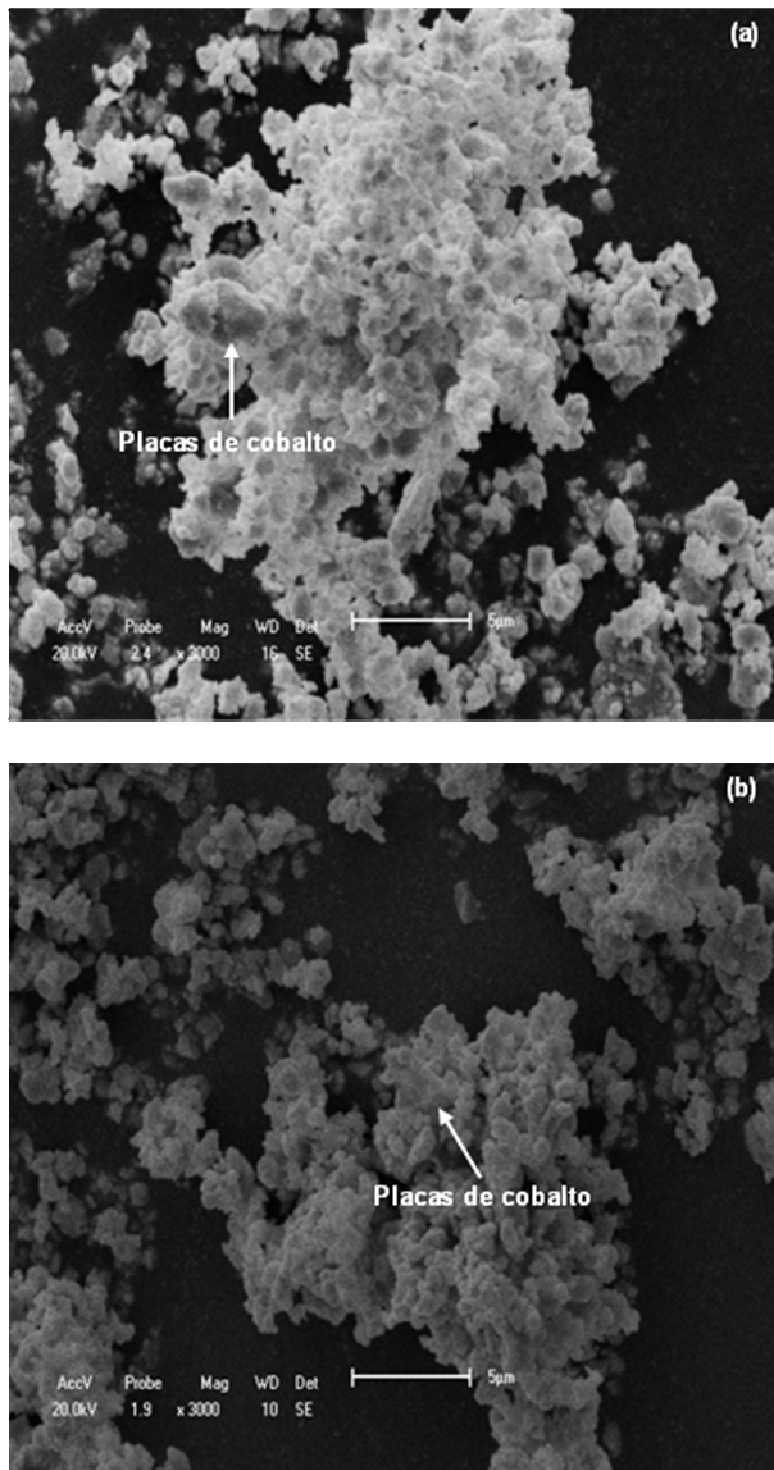


Figura 26 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos a moagem durante 36 horas (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 3000X).

Na Figura 27, são apresentadas as micrografias dos pós moídos durante 48 horas. Podem ser observadas a formação de placas de Co e o refinamento das partículas de WC. As partículas compósitas têm forma de placas, devido à

deformação ocorrida durante a moagem (moagem 36 horas). Com o tempo de moagem as partículas de cobalto encruam, seguindo-se de faturas, originando partículas mais finas (PINTO, 2008), conforme pode ser observado nas micrografias para a moagem durante 48 horas (Figura 27).

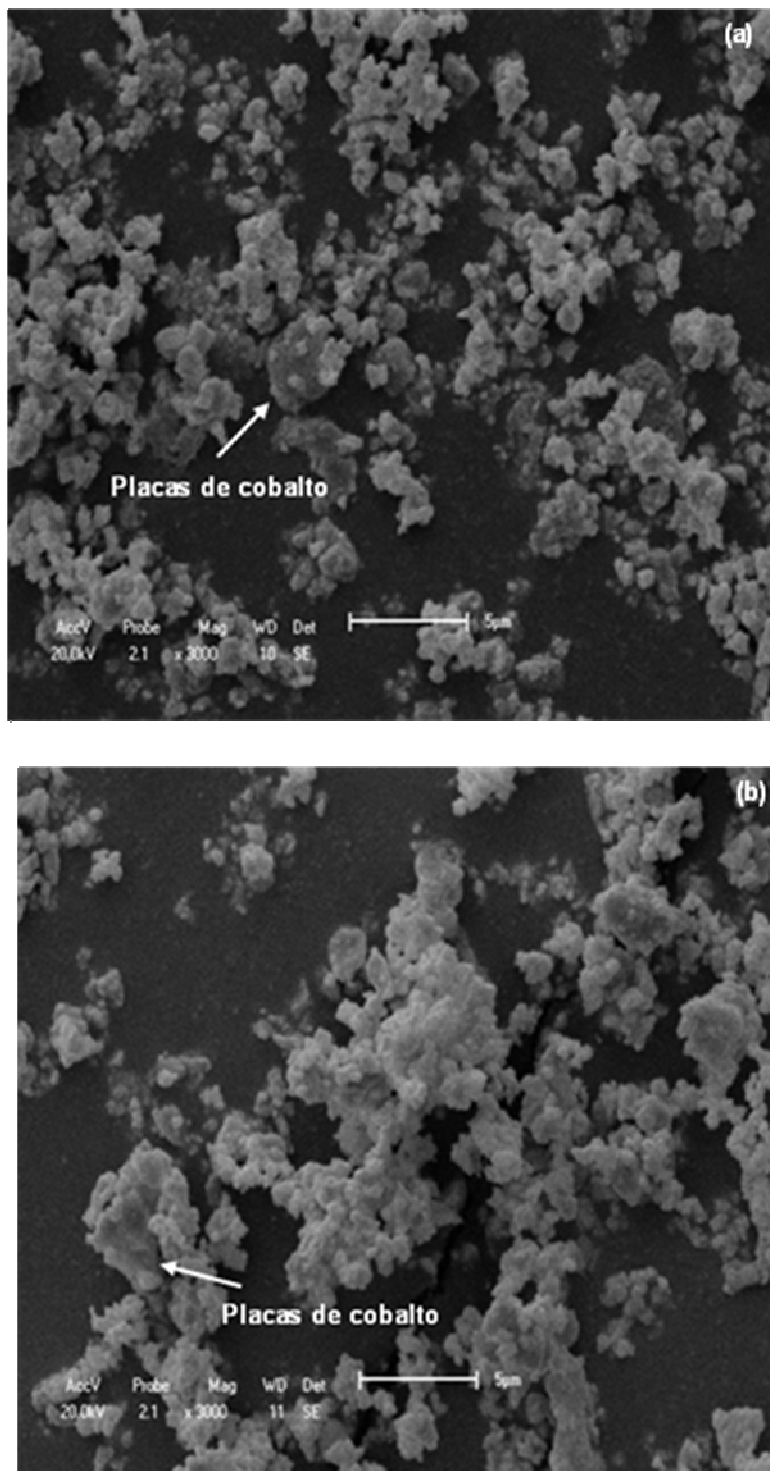


Figura 27 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos à moagem durante 48 horas (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 3000X).

Para a moagem durante 60 horas, houve a diminuição do tamanho das placas de cobalto e a formação de aglomerados com partículas mais refinadas (Figura 28). Segundo PINTO (2008), nesse momento as placas de Co impregnadas com partículas de WC estão sendo soldadas novamente devido os repetidos impactos das esferas. Para a moagem em hexano/álcool observa-se a eliminação da presença de placas de cobalto, o que indica que ocorreu a incorporação total do WC nas partículas de Co, existindo apenas partículas compósitas de WC-Co. Já para a moagem em álcool puro, observa-se ainda a ocorrência de placas de cobalto, porém em menores dimensões Figura 28 (b). Para MANUEL (2008), esse fato indica que ainda não foi atingido o equilíbrio entre a soldagem das placas a fratura a frágil. Este fato indica a necessidade do aumento do tempo de moagem para total incorporação das partículas.

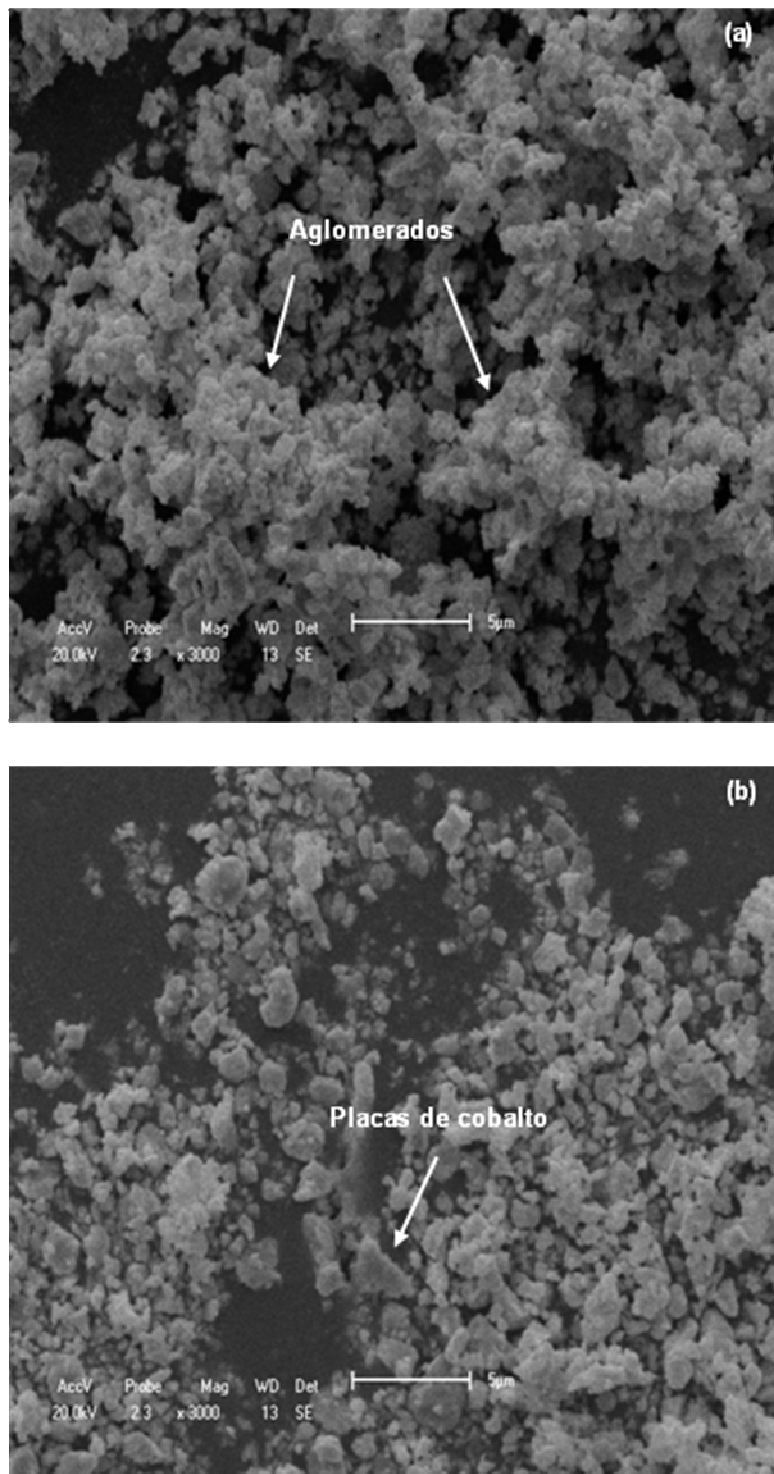


Figura 28 - Micrografias dos pós WC-Co submetidos a moagem durante 60 horas (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 3000X).

Em todas as figuras 26 a 28 notou-se a presença de WC particulado (região clara) e placas de cobalto (região escura), impregnadas com carboneto de tungstênio (LOPES, 2007).

Nas micrografias apresentadas podem ser observados possíveis aglomerados do compósito. Sendo assim, foi realizada MEV acompanhado de EDS para confirmação da composição química dos aglomerados formados. As Figuras 29 a 36 mostram o resultado do EDS para o pó de WC e cobalto puros e as misturas durante 36, 48 e 60 horas nos dois meios de dispersão (hexano/álcool e álcool). Para o WC pode ser observada a presença de uma pequena percentagem de silício, conforme apresentado na ficha técnica do material (Figura 29).

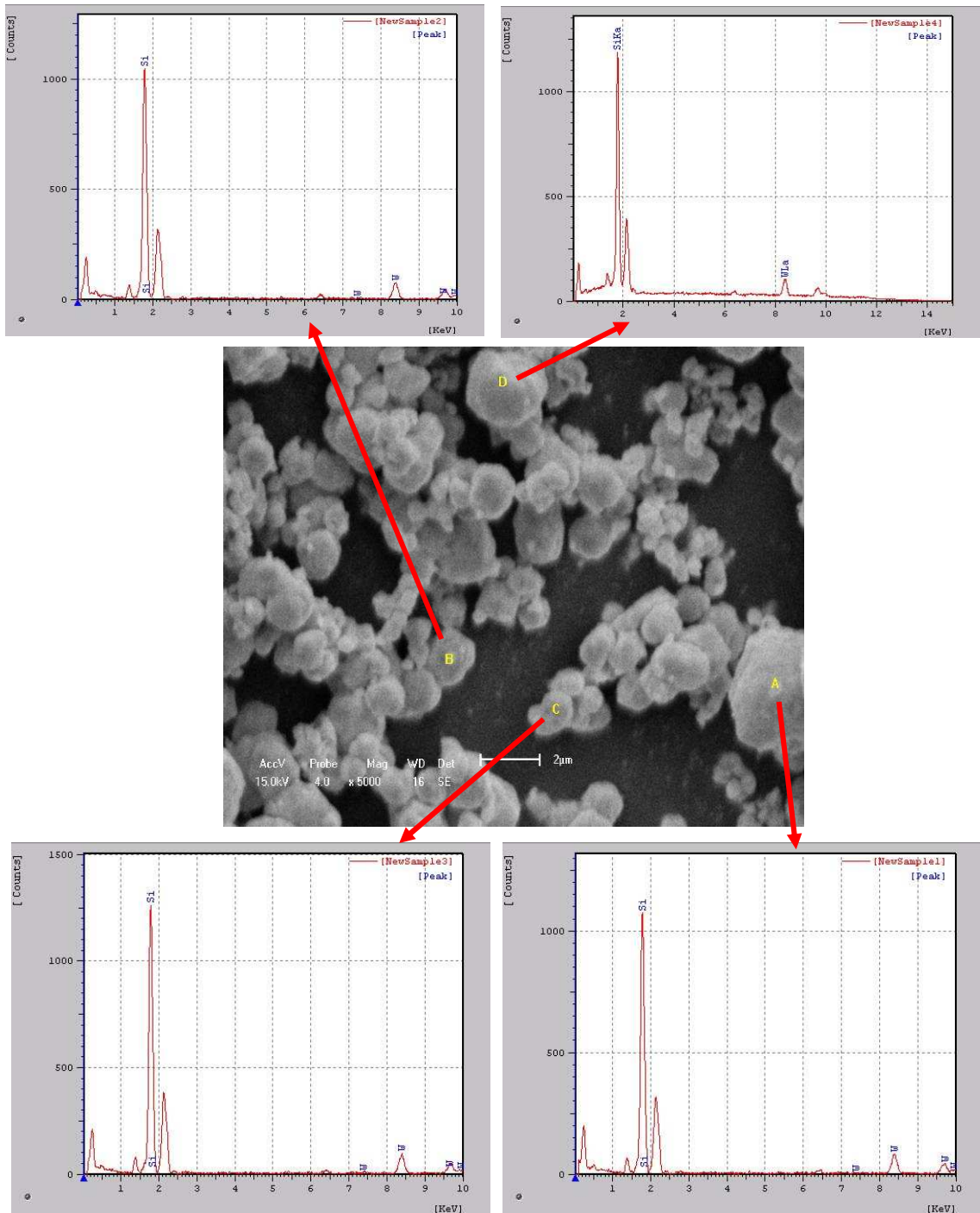


Figura 29 - Micrografia do Pó de carboneto de tungstênio puro usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).

A Figura 30 apresenta o EDS do cobalto puro, onde foi possível identificar a forte presença de ferro na sua constituição, confirmando o percentual de aproximadamente 0,001% apresentado na ficha do material.

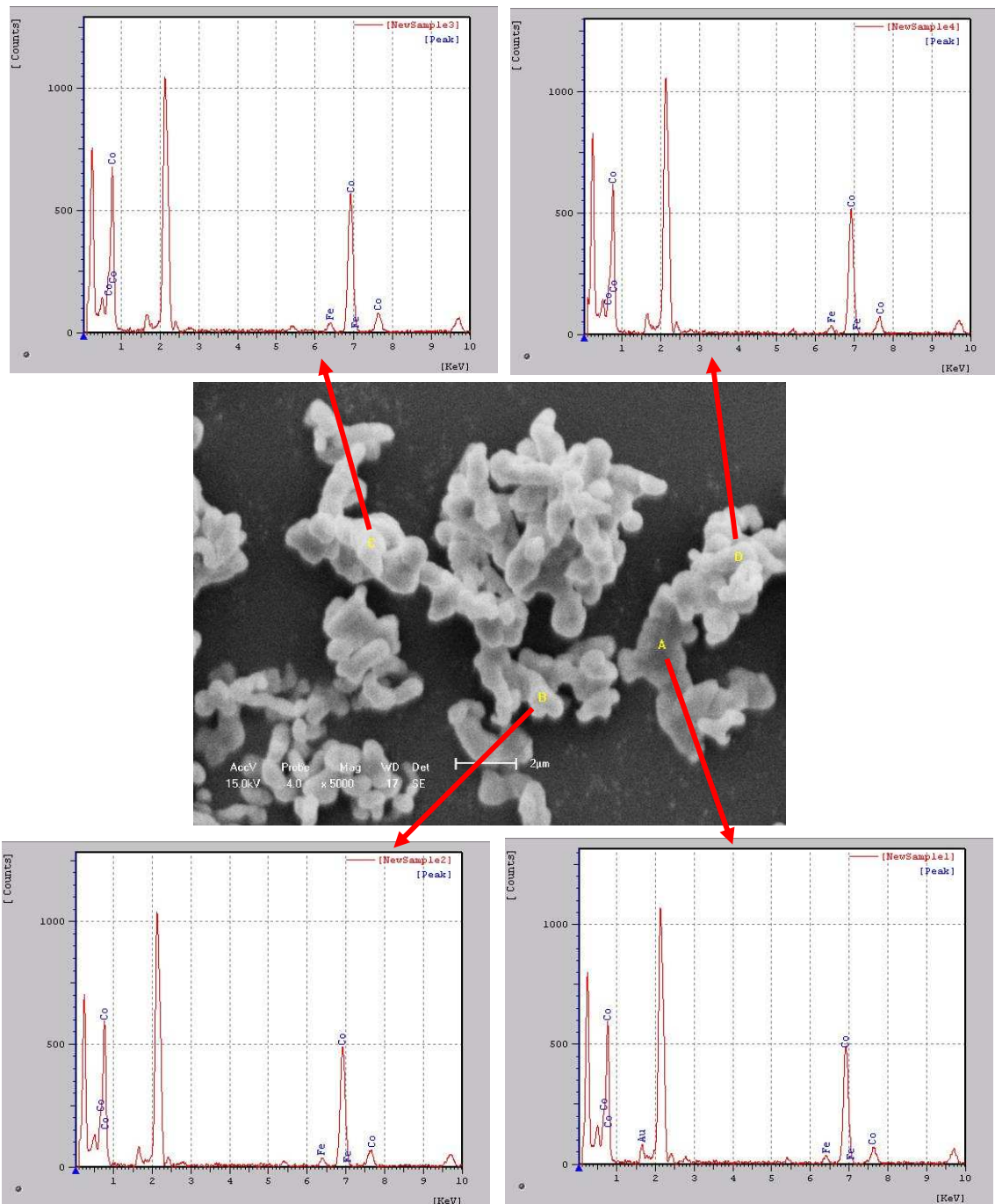


Figura 30 - Micrografia do Pó de cobalto puro usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).

Observou-se em todos os gráficos de EDS a ocorrência de picos característicos de WC e Co, indicando em cada partícula identificada a incorporação do WC nas placas de cobalto. As Figuras 31 e 32, mostram os resultados de EDS para a moagem durante 36 horas para a dispersão em

hexano/álcool e álcool respectivamente. Observa-se que para esse tempo de moagem já começa a ocorrer a impregnação das partículas de WC nas placas de Co. Nesse momento identifica a presença de alguns picos característicos de impurezas oriundas do WC e Co no seu estado inicial.

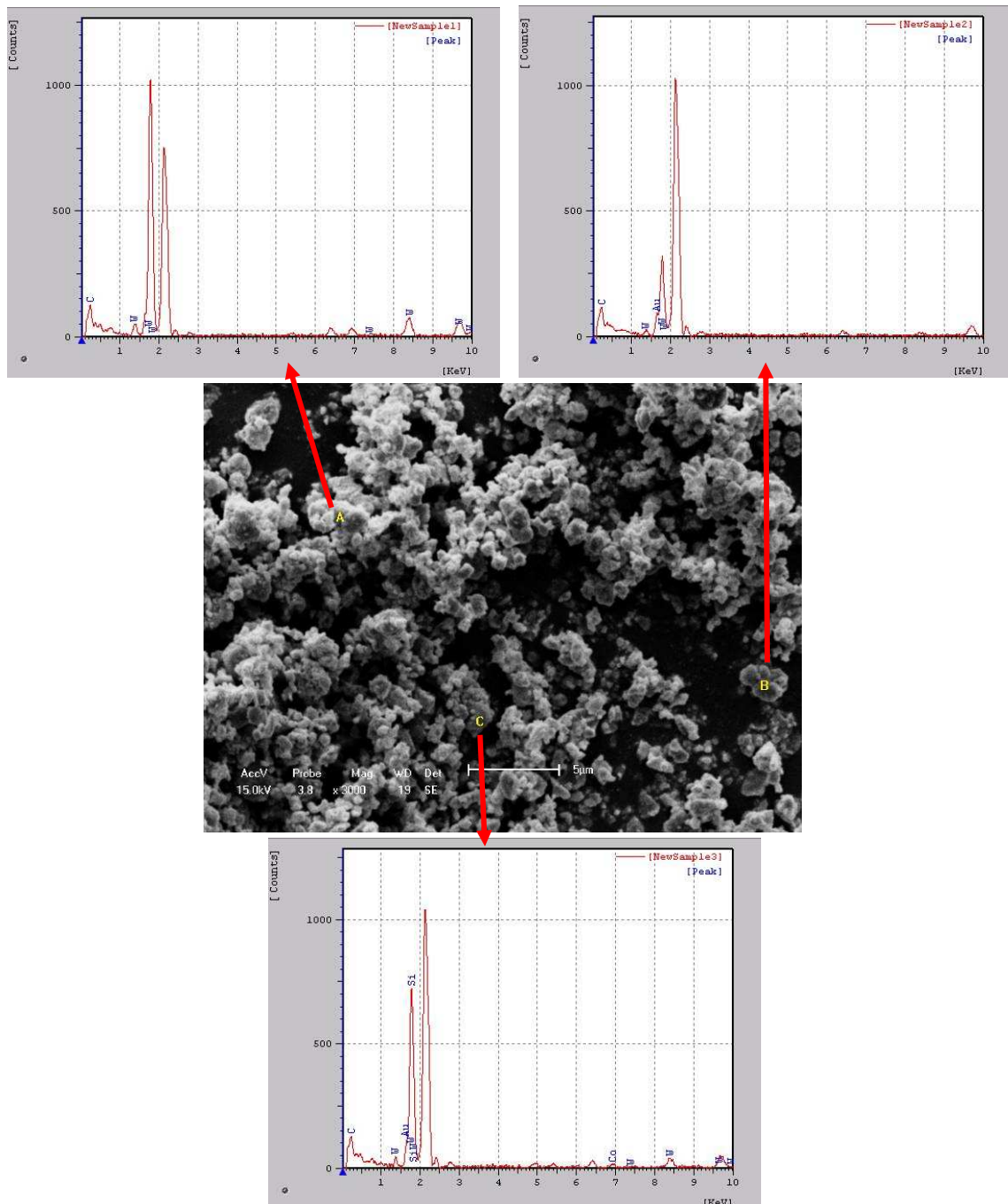


Figura 31 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 36 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).

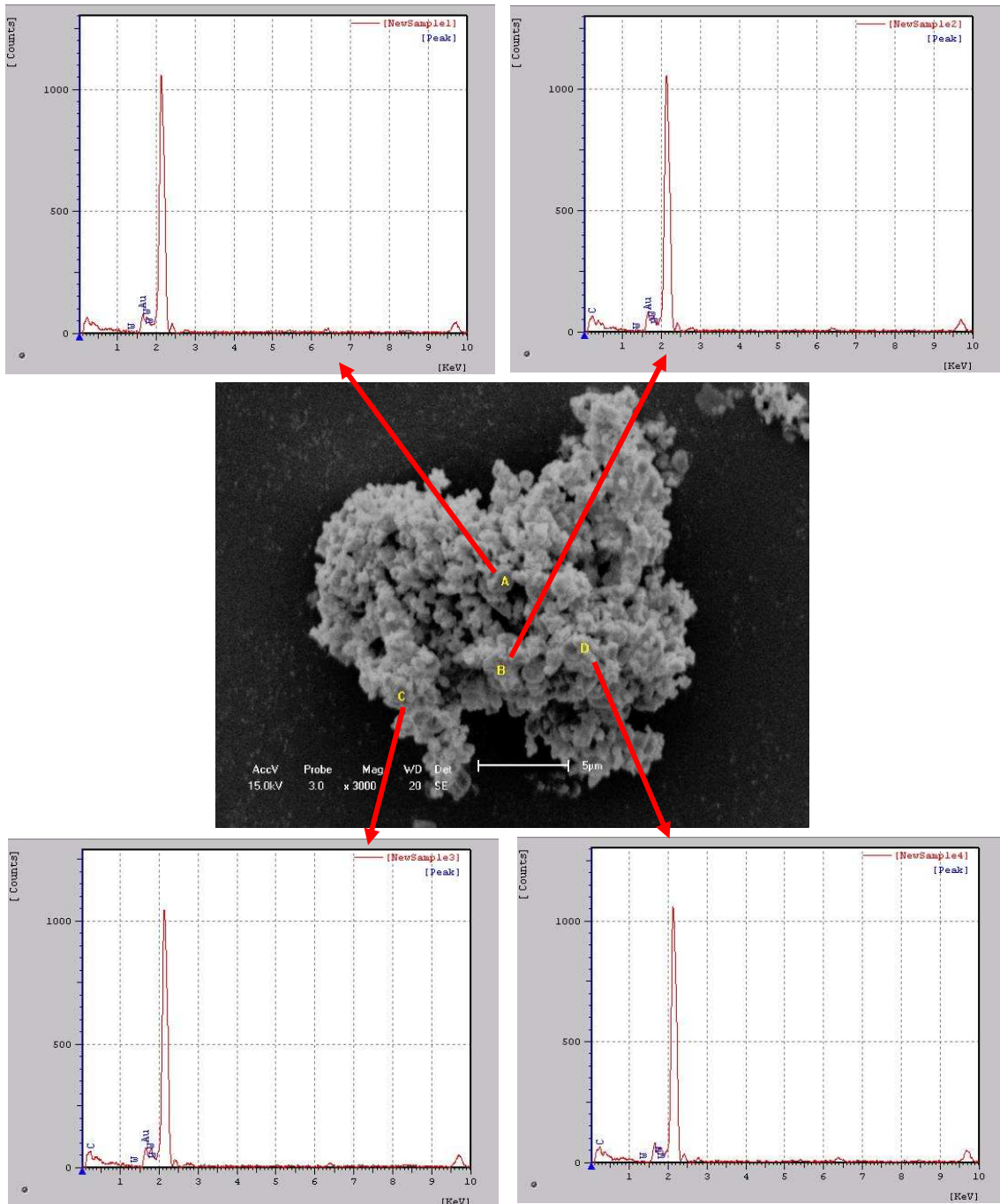


Figura 32 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 36 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).

As Figuras 33 e 34, mostram os resultados de EDS para a moagem durante 48 horas para a dispersão em Hexano/Álcool e álcool respectivamente. Uma melhor distribuição das partículas e uma eficiente incorporação do WC no Co foi observado, formando o composto de WC-Co. Nesse momento não foi identificado nenhum tipo de impureza.

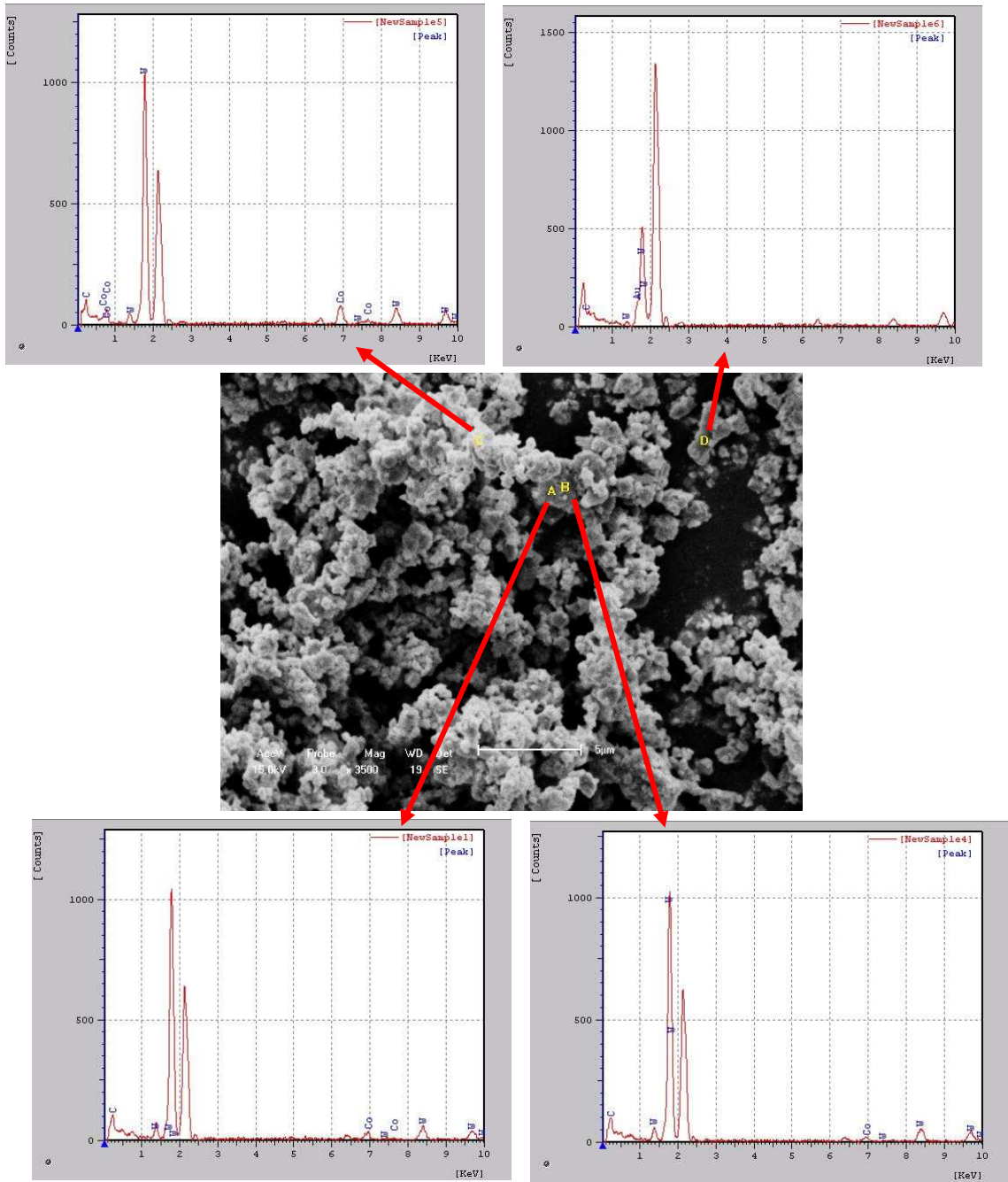


Figura 33 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 48 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).

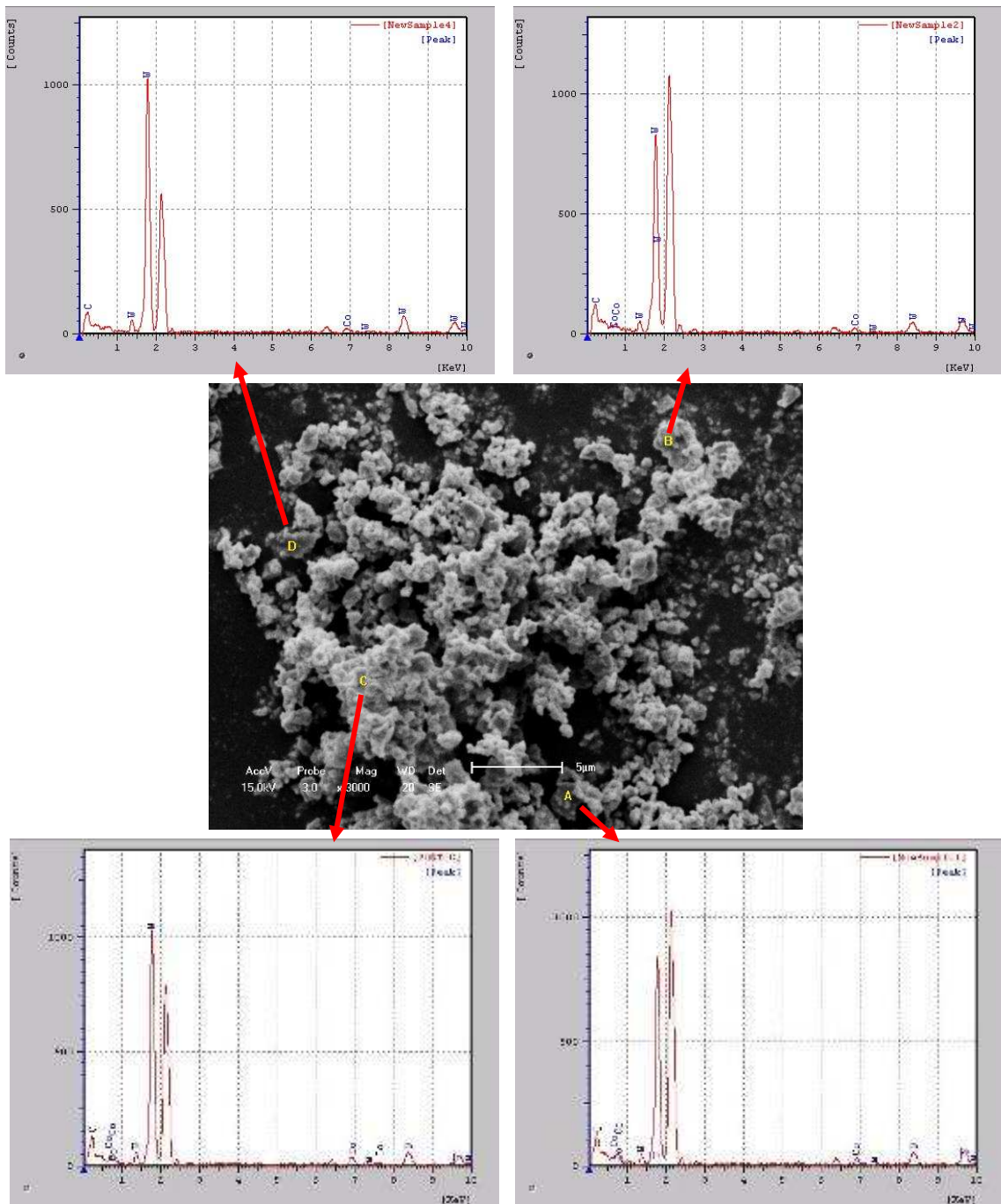


Figura 34 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 48 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 3000X).

Para a moagem durante 60 horas, as Figuras 35 e 36 mostram os EDS para a dispersão em Hexano/Álcool e álcool respectivamente. Observou-se uma maior dispersão dos picos característicos do cobalto puro. Nesse momento identifica-se também a presença de picos característicos de impurezas provenientes do processo de moagem, além de elementos oriundos das características iniciais do cobalto puro (ferro).

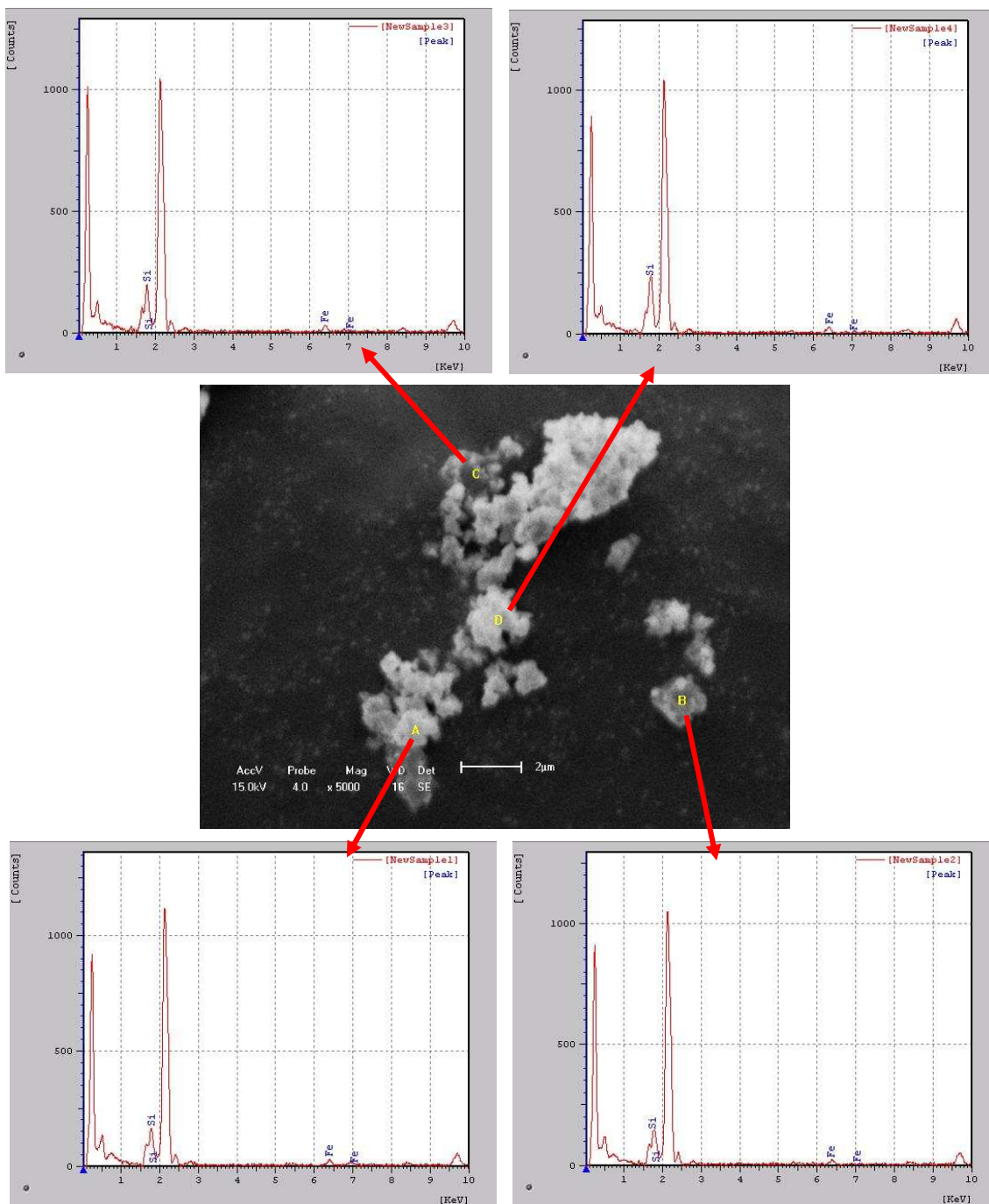


Figura 35 - Micrografia do sistema Pó + hexano/álcool – 60 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).

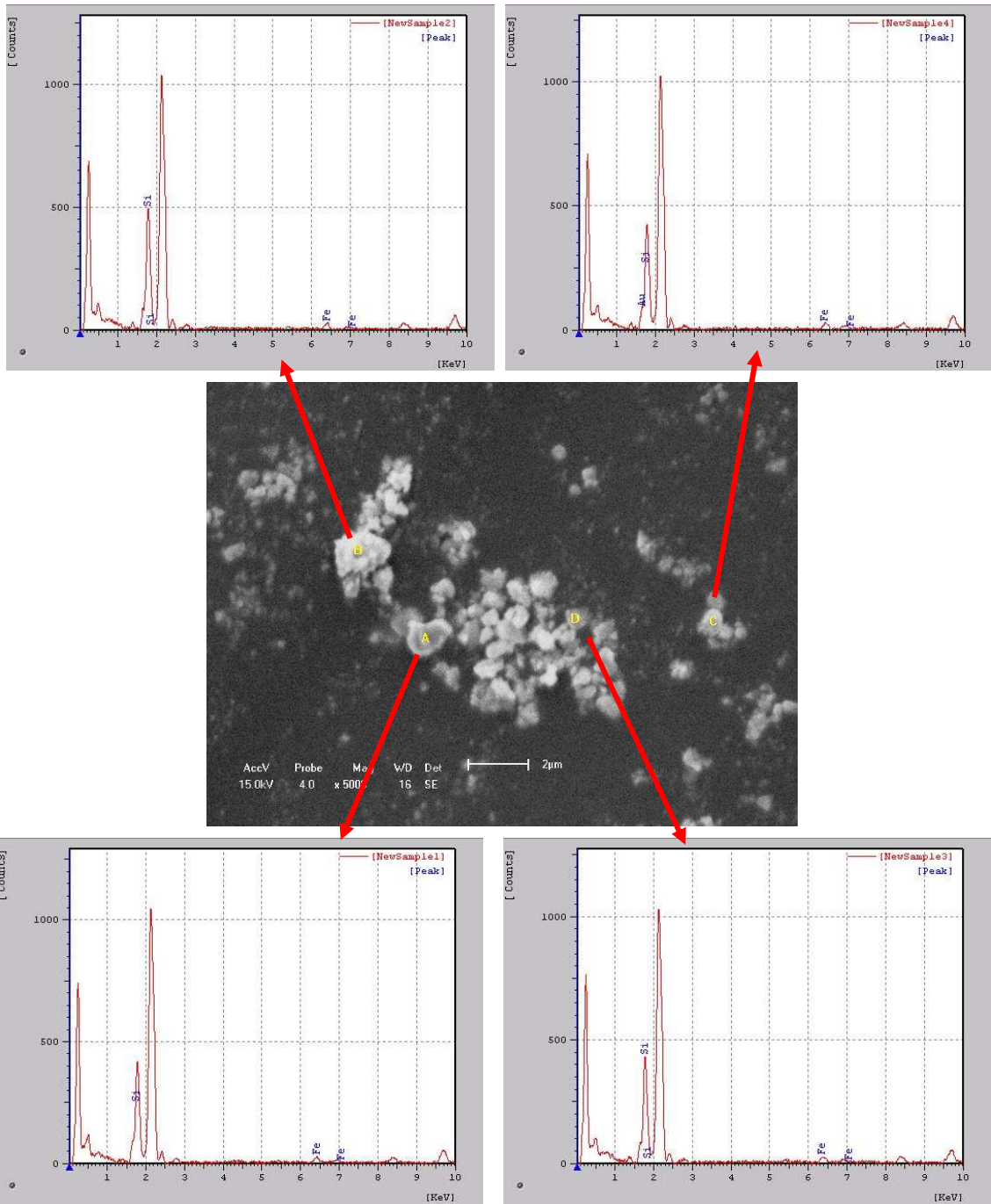


Figura 36 - Micrografia do sistema Pó + álcool – 60 horas usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque (ampliação 5000X).

4.2 Caracterização do Metal Duro WC-10%Co

4.2.1 Porosidade e Micrografia

A Tabela 12 apresenta a classificação da porosidade obtida para todos os tempos de mistura em relação aos dois meios de dispersão. Para uma melhor análise dos resultados, as Figuras 37 a 39, apresentam o aspecto característico para cada amostra.

Tabela 12 - Classificação de Porosidade.

Amostra	Classificação
Hexano/Álcool – 36hs	A04 < B02 C00
Hexano/Álcool – 48hs	A04 B00 C00
Hexano/Álcool – 60hs	A00<< B02 C00
Álcool – 36hs	A06 < B02 C00
Álcool – 48hs	A04 B00 C00
Álcool – 60hs	A00 < B02 C00

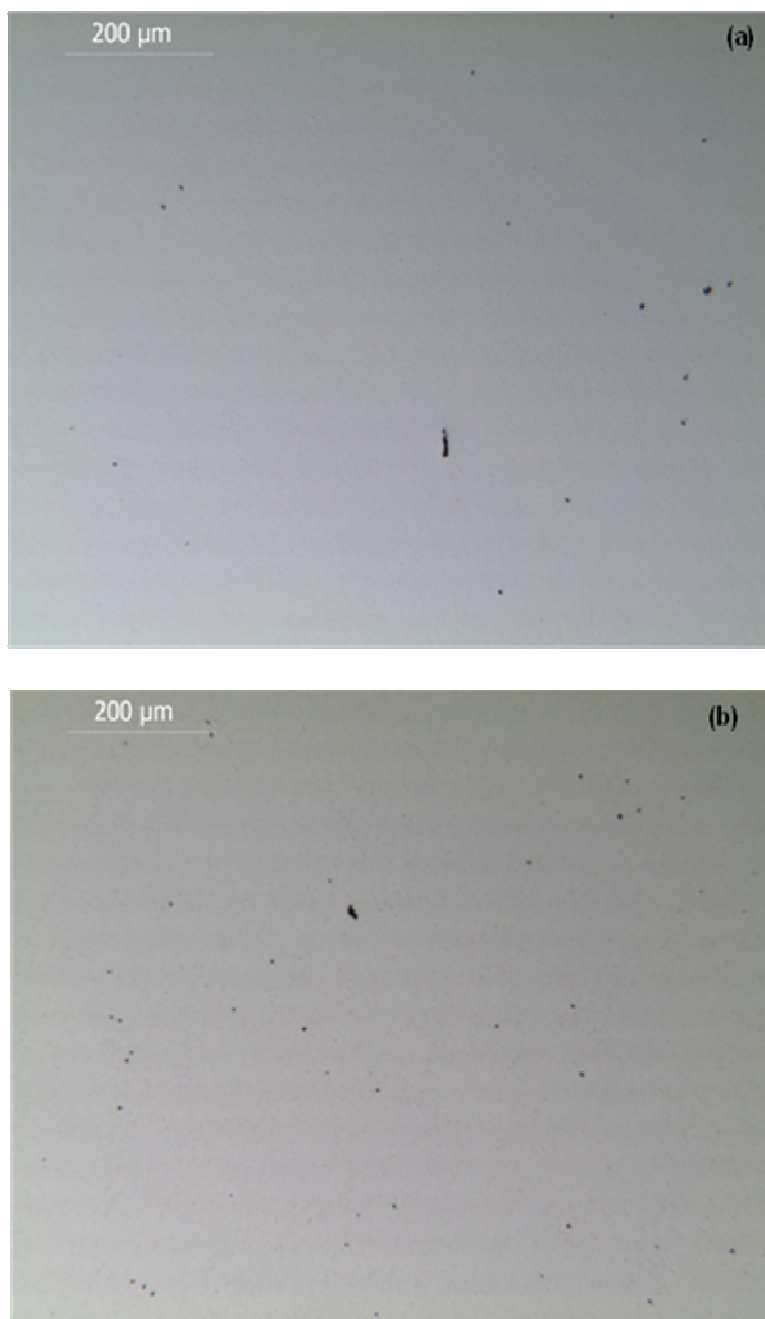


Figura 37 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 36 horas: (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 100X).

Identificou-se a presença elevada de porosidade do tipo A e uma menor incidência da porosidade do tipo B, sem a ocorrência de grafite (porosidade C). Esse fenômeno resulta de uma má distribuição do cobalto em torno dos grãos de WC durante o processo de moagem (LOPES, 2007). Para mistura durante 48 horas (Figura 38), pôde ser observada uma significativa diminuição da quantidade de porosidade do tipo A e B, caracterizando uma melhor eficiência

de moagem para o aumento de tempo. Quando é analisado o efeito do meio de dispersão, observa-se uma maior incidência de porosidade do tipo A (porosidade fina) para a mistura com álcool puro. Estes resultados podem evidenciar a presença de aglomerados provenientes do processo de mistura, onde o meio dispersante (álcool puro) influencia na formação de floculados (SOARES *et al*, 2010).

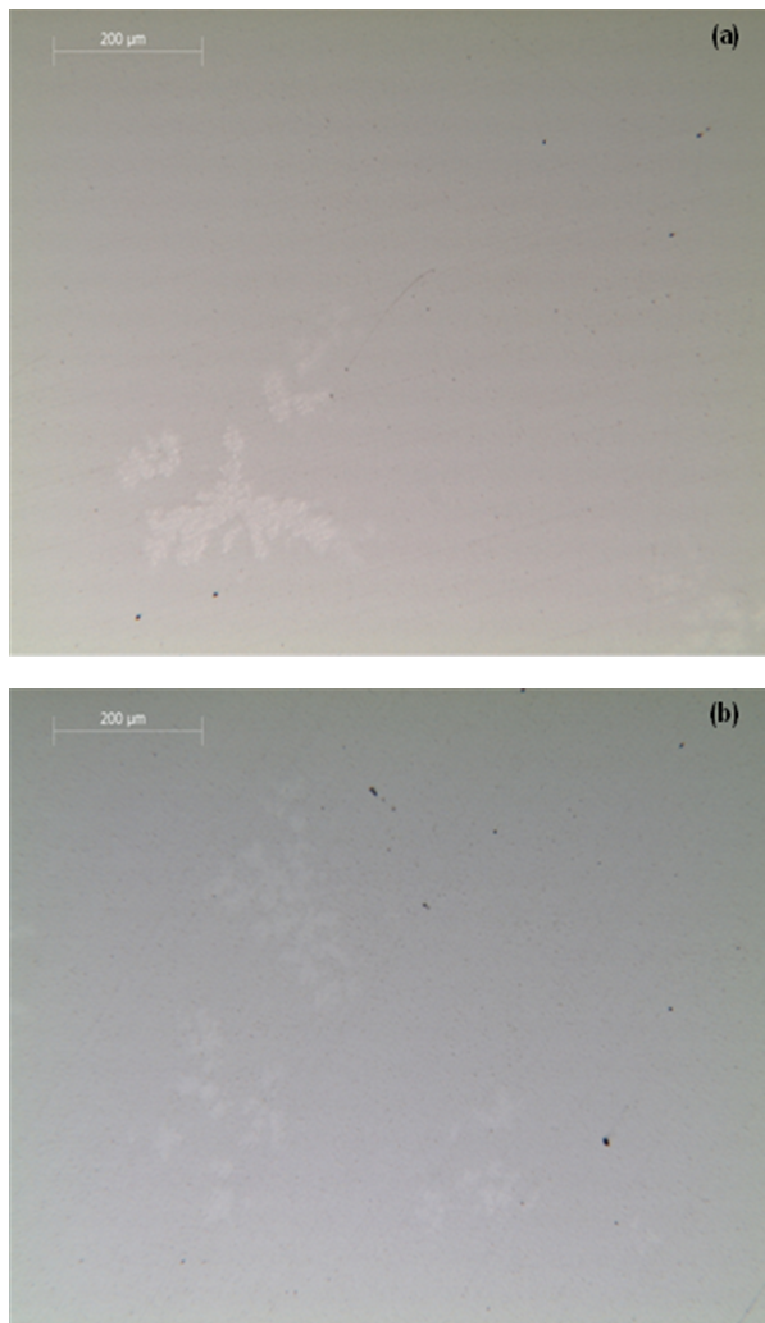


Figura 38 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) álcool (ampliação 100X).

A Figura 39 apresenta as micrografias para mistura por um tempo de 60 horas. Observou-se uma redução significativa do teor de porosidade, a qual se pode caracterizar por $A_{00} \ll B_{02} C_{00}$ para a mistura em hexano/álcool e $A_{00} < B_{02} C_{00}$ para álcool. A diminuição do teor de porosidade está relacionada com a desaglomeração provocada pelo maior tempo de moagem das misturas, onde ocasiona numa melhor distribuição e uniformidade das partículas (LOPES, 2007).

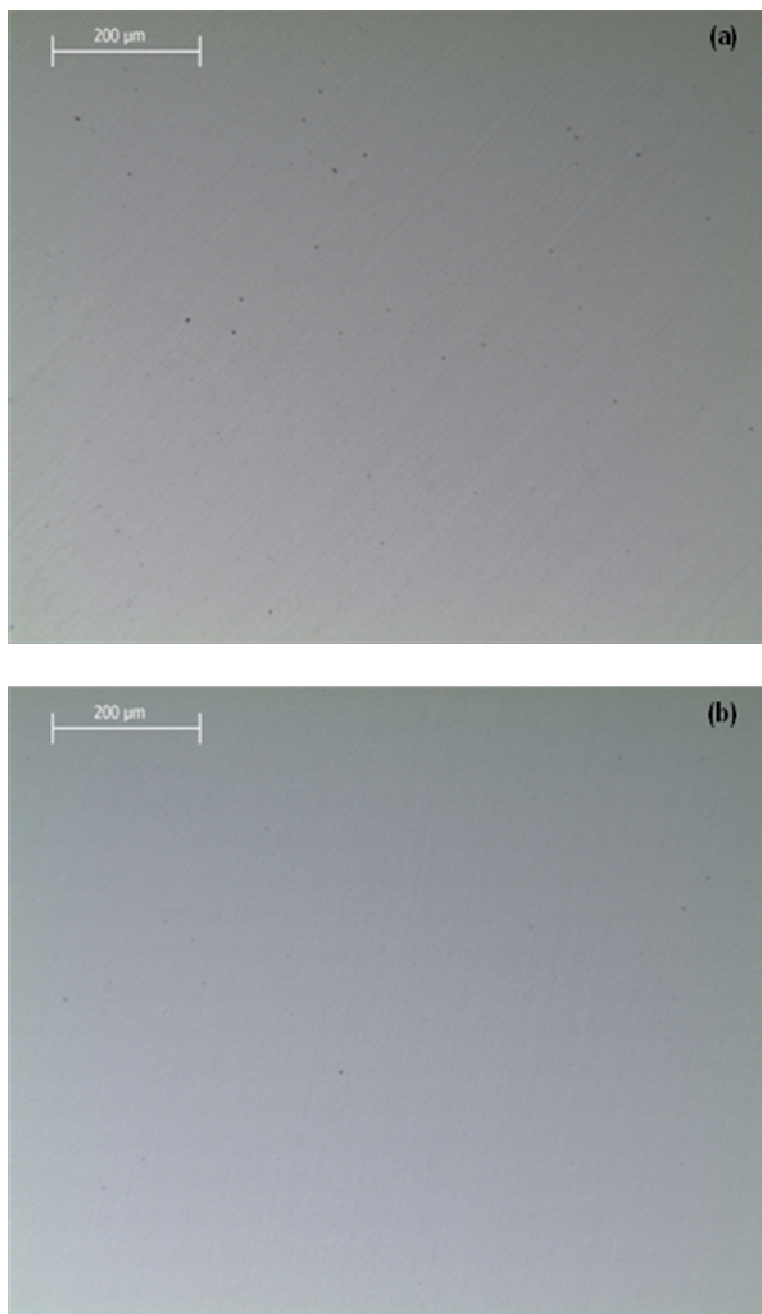


Figura 39 - Microporosidade dos corpos de prova com uma moagem de 60 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 100X).

As Figuras 40 a 43 apresentam as microestruturas encontradas para os diferentes tempos de moagem. Para a revelação das microestruturas foi utilizado o reagente Murakami. Para a mistura por 36 horas, identifica uma estrutura constituída por uma distribuição uniforme de partículas muito finas de WC no seio da matriz metálica de cobalto, não se observando, aparentemente, fenômenos de crescimento de grão (Figura 40). Verifica-se, no entanto, a presença de defeito do tipo lagos de cobalto, que resultam de uma ineficiente distribuição em torno dos grãos de WC durante a moagem.

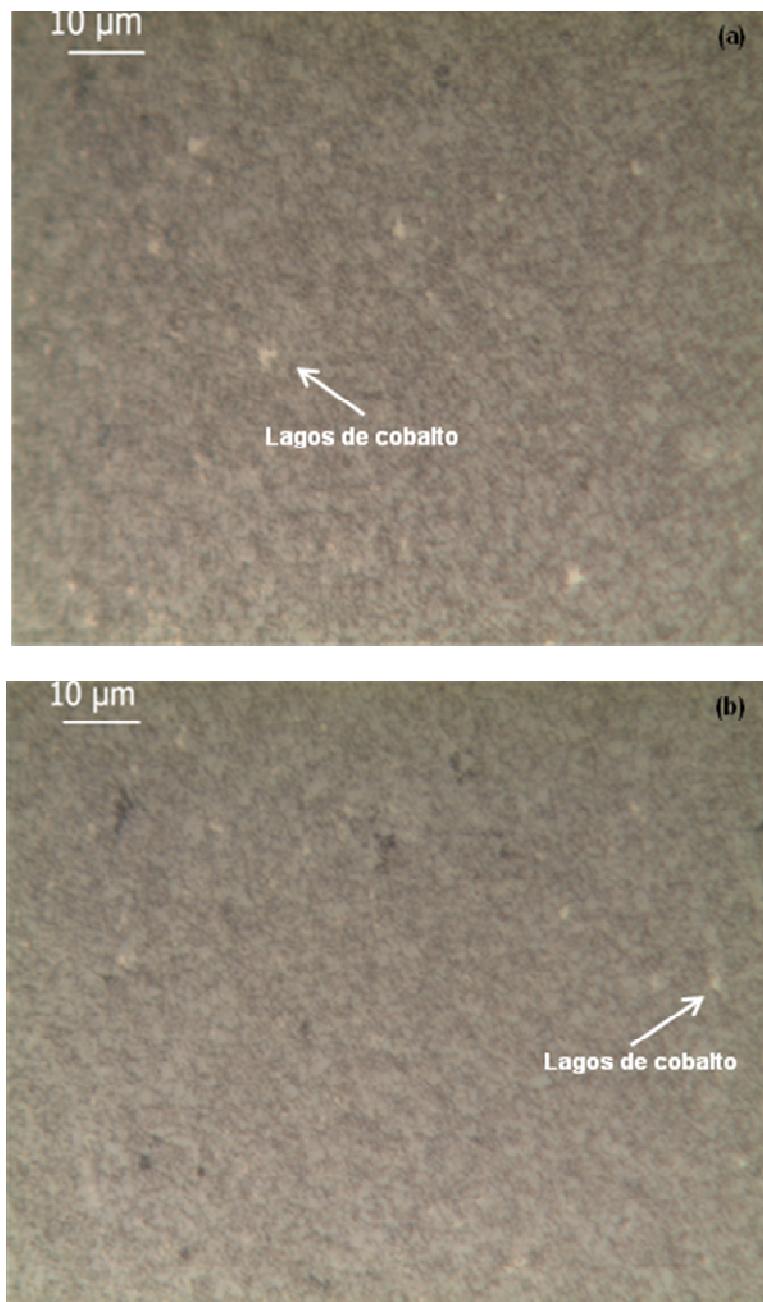


Figura 40 - Microestrutura para uma mistura durante 36 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).

Com o aumento do tempo de moagem, observou-se uma maior distribuição das partículas e uma melhor solubilidade do carboneto de tungstênio (WC) no ligante cobalto. Para uma moagem durante 48 horas, foram observados esses aspectos, onde ainda podem ser identificados alguns defeitos do tipo má distribuição. Outro defeito observado, foi a presença da fase η (de cor escura) em quantidades apreciáveis, que resulta das perdas de carbono desde a preparação dos pós até a sinterização (Figura 41 e 42).

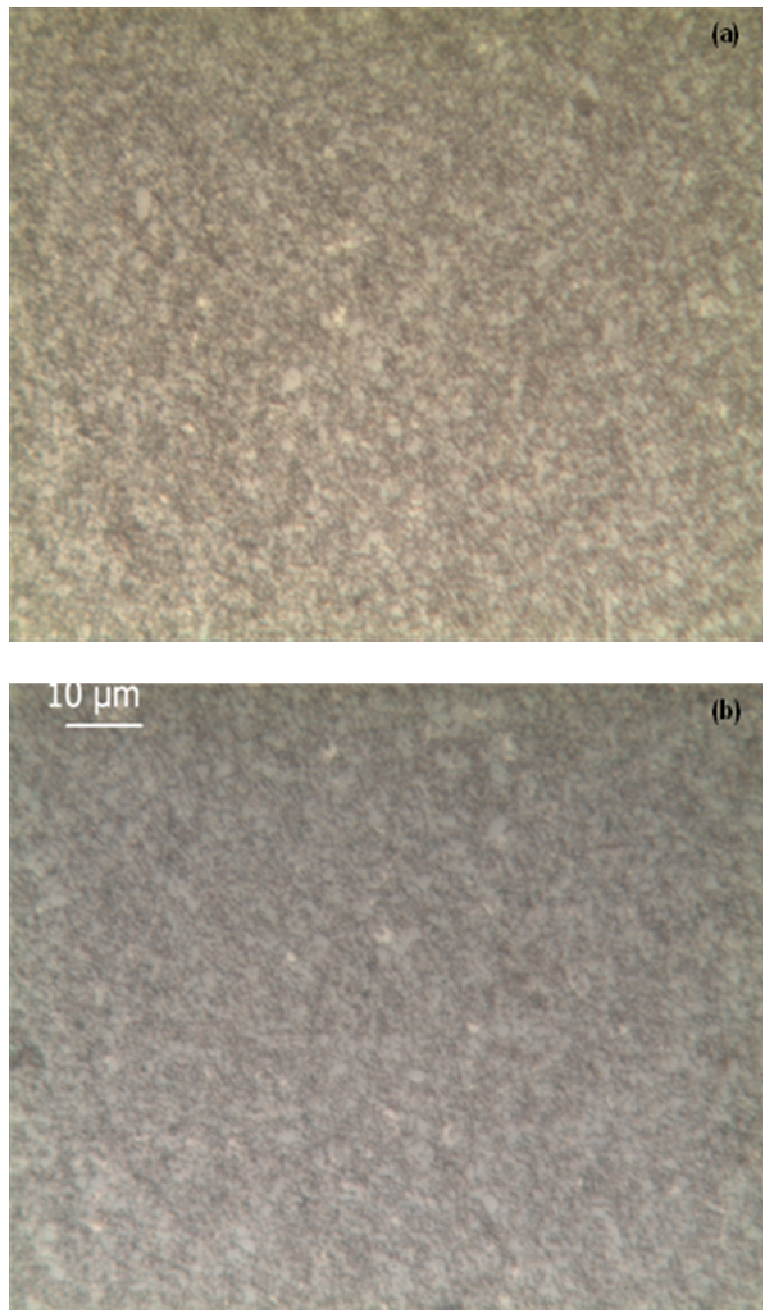


Figura 41 - Microestrutura para uma mistura durante 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).

Para solucionar esse defeito, identificado na Figura 42, foi adicionado uma quantidade de carbono (15 gramas) para suprir a ausência de carbono na estrutura, em seguida a mistura foi submetida a moagem por mais 12 horas, totalizando as 60 horas, a que foram analisadas. Como visto no capítulo 2, item 2.3, a presença da fase η é indesejada por prejudicar as propriedades mecânicas dos materiais.

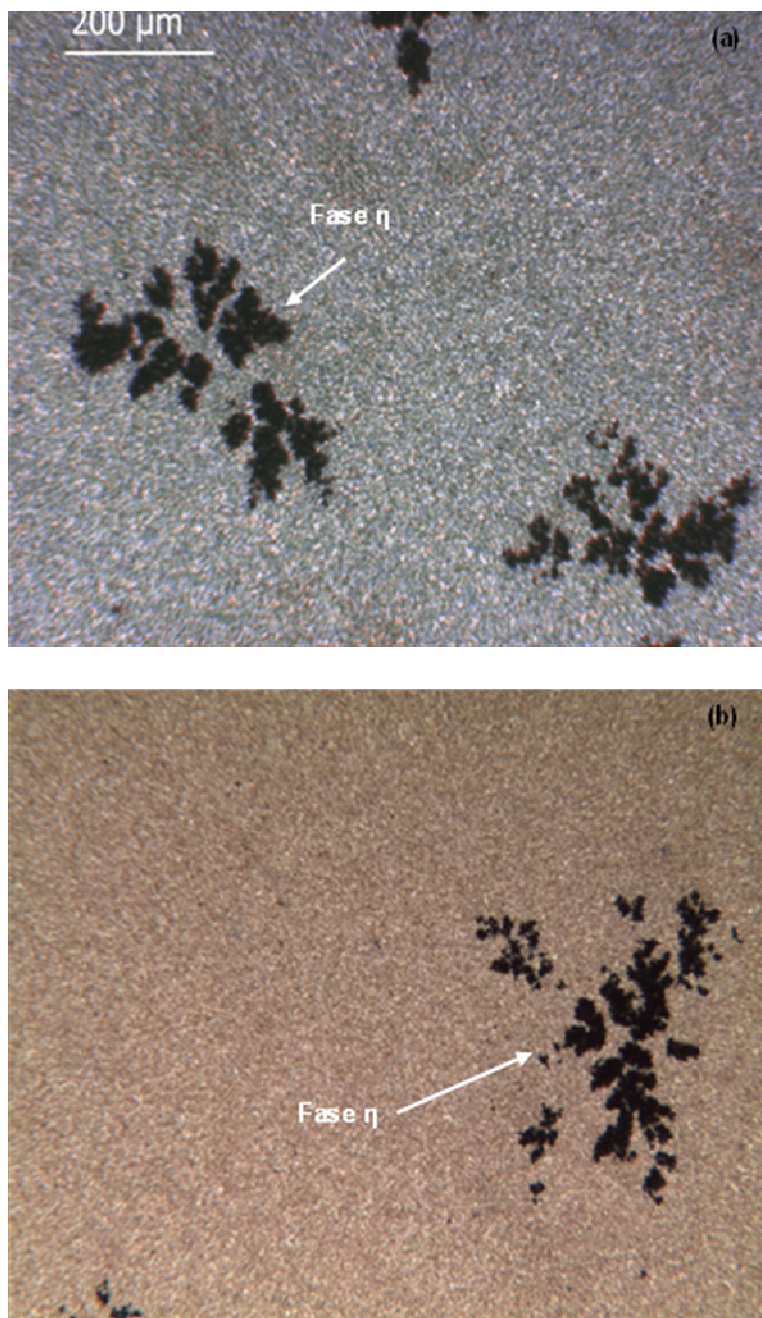


Figura 42 - Identificação da fase η para uma mistura durante 48 horas: (a) hexano/álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).

Para a mistura durante 60 horas, identifica-se uma distribuição mais uniforme das partículas (Figura 43), eliminando a incidência de formação de lagos de cobalto (regiões claras). Porém para a dispersão no meio utilizando o álcool puro como solvente, ainda foi identificado uma pequena incidência da formação desse defeito. Já a deficiência de carbono detectada na análise das amostras para a mistura durante 48 horas, foi suprida ao ser adicionado 15 gramas de carbono antes do retorno ao moinho, onde não foi identificada a presença da fase η .

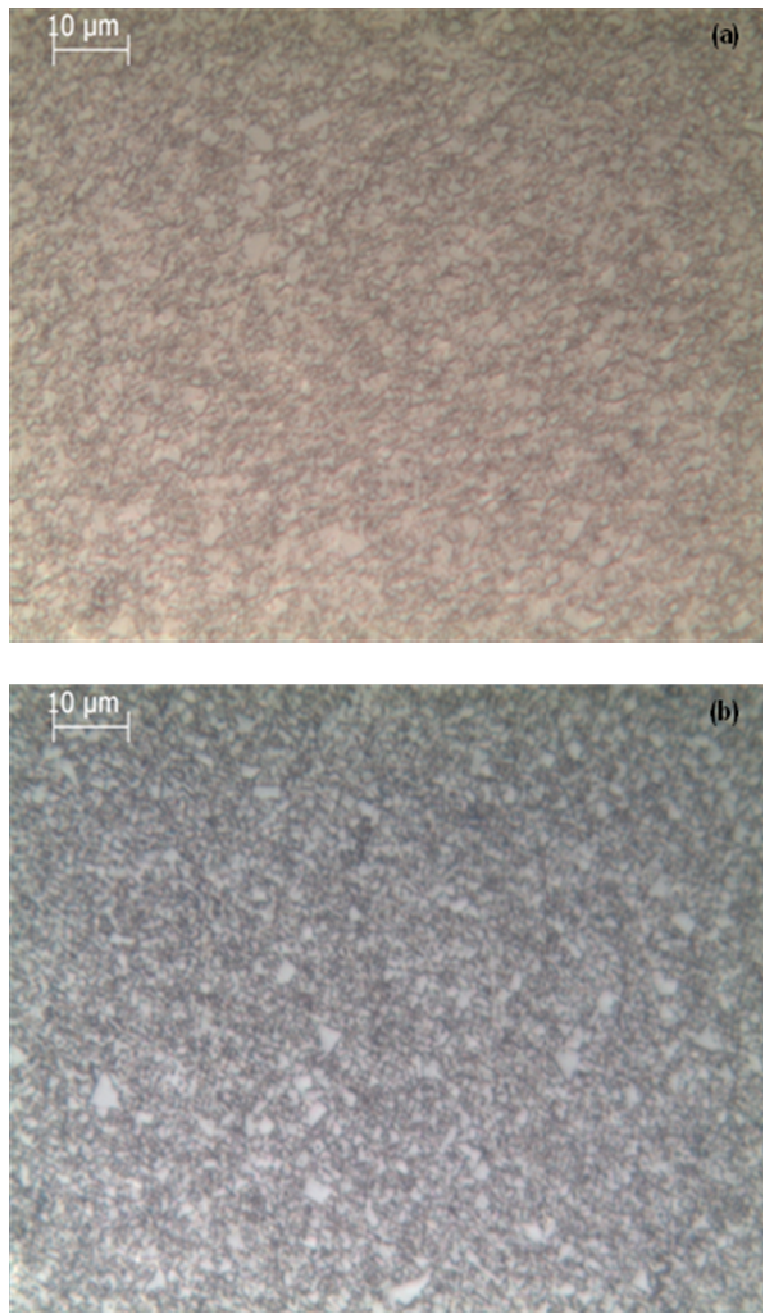


Figura 43 - Microestrutura para uma mistura durante 60 horas: (a) Hexano/Álcool e (b) Álcool (ampliação 1000X).

4.2.2 Propriedades Magnéticas

4.2.2.1 Coercitividade (H_c)

A Figura 44 mostra a resposta magnética da coercividade com o aumento do tempo de moagem para os dois meios de dispersão (hexano/álcool e álcool). Foi identificado um crescimento da coercividade com o aumento do tempo de moagem para os dois meios de dispersão (hexano/álcool e álcool) até 48 horas, porém de forma mais expressiva para a dispersão em álcool. Um fator importante que pode explicar esse aumento da coercividade é a presença da fase η . A deficiência de carbono na mistura resulta numa maior dissolução de WC na fase ligante durante a sinterização, o que implica numa diminuição de cobalto (material ferromagnético) na fase ligante e conseqüentemente um aumento da quantidade da fase η (paramagnética), fazendo com que aconteça um decréscimo na saturação magnética e um acréscimo na força coerciva (FRIAS, 2002 citado por LOPES, 2007).

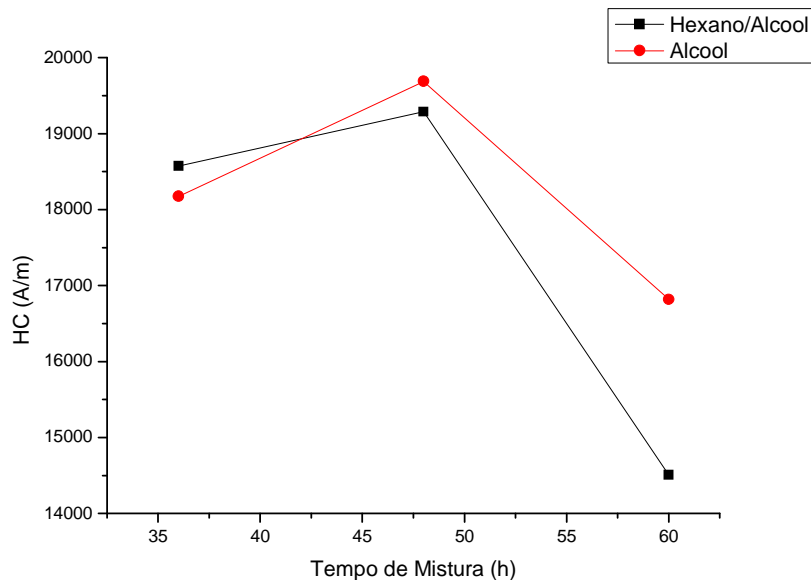


Figura 44 - Curvas para o campo coercivo para a dispersão em hexano/álcool e álcool.

A propriedade magnética de coercividade é muito utilizada para a identificação da presença da fase η após a sinterização. Para a mistura durante 60 horas, após a adição de carbono, identifica-se uma diminuição na força

coerciva, confirmando o desaparecimento da fase η . O crescimento da coercividade é também diretamente influenciado pelo tamanho de grão de WC ou qualquer variação da microestrutura. Com isso, por meio da Equação 6 foi calculada o tamanho de grão para cada tempo em análise. Identificou-se um crescimento da coercividade em relação ao decréscimo do tamanho de grão (TOPIÉ *et al*, 2006), conforme pode ser observado na Figura 45.

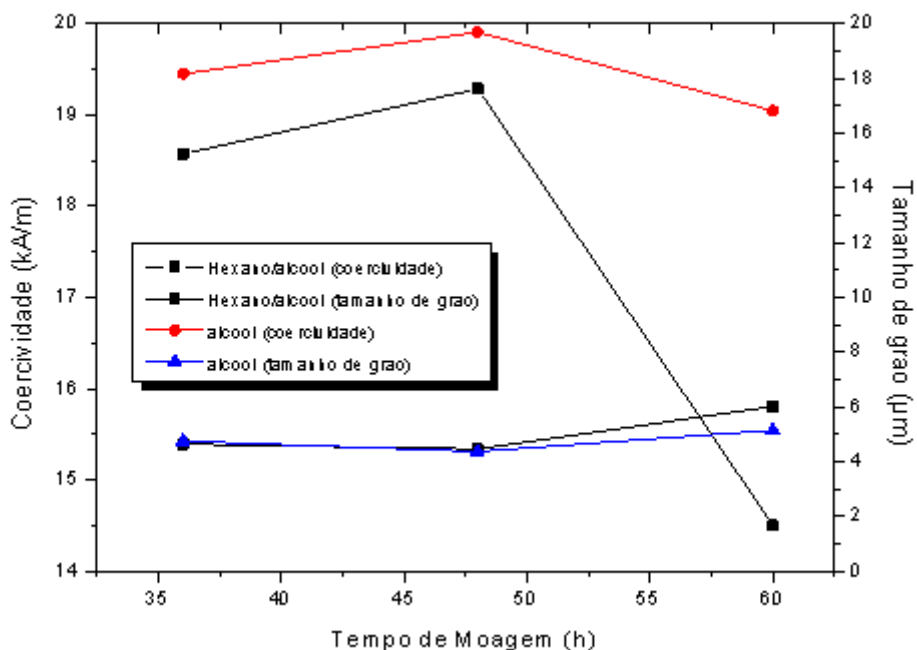


Figura 45 - Influência do tamanho de grão na coercividade.

4.2.2.2 Saturação Magnética

A Figura 46 mostra o efeito do tempo de moagem para os dois meios de dispersão em relação à magnetização do compósito WC-Co. Verificamos um decréscimo da saturação magnética de amostras sinterizadas com o aumento do tempo de moagem para a dispersão em hexano/álcool. Isso está relacionado ao decréscimo de cobalto livre nos compósitos, bem como as variações da estrutura cristalina. Para a dispersão nos dois solventes observou-se um acréscimo da magnetização para um tempo de 60 horas de moagem. Segundo BROOKES (1998) no compósito WC-Co a magnetização de

saturação depende, além do elemento ferromagnético cobalto, da dissolução do cobalto na fase do tungstênio e/ou da presença de outras fases.

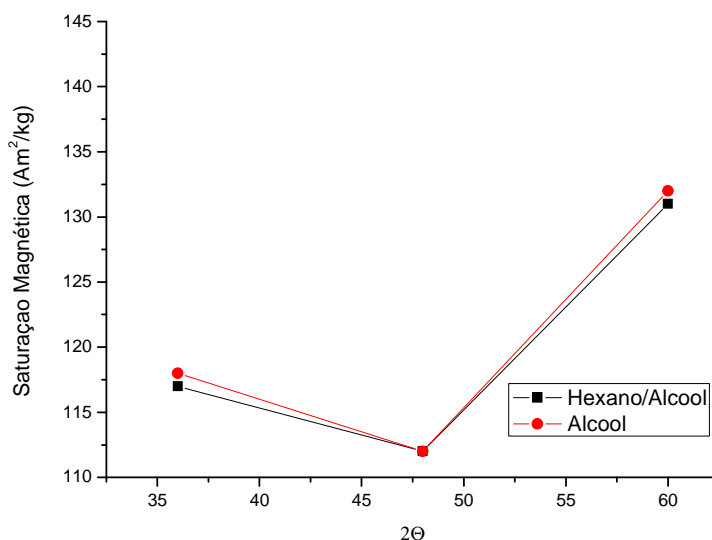


Figura 46 - Saturação magnética em relação ao tempo de moagem para os dois meios de dispersão.

4.2.3 Propriedades Físicas

4.2.3.1 Densidade

A Figura 47 apresenta as curvas de densidade em relação ao tempo de mistura para os dois meios de dispersão em análise. Verificou-se uma variação significativa para as duas misturas (hexano/álcool e álcool), onde com o aumento do tempo de mistura, observou-se um aumento da densidade, porém para a mistura de 60 horas, houve um decréscimo desse valor. Segundo TOPIÉ et al (2006), a densidade é sensível a variação de carbono na mistura, onde para o tempo de 60 horas foi adicionado uma quantidade de carbono para suprir a deficiência da mistura (formação da fase η), ocorrendo assim um decréscimo do valor de densidade mesmo que a moagem tenha sido realizada a um tempo maior, conforme mencionado na discussão das microestruturas da Figura 43.

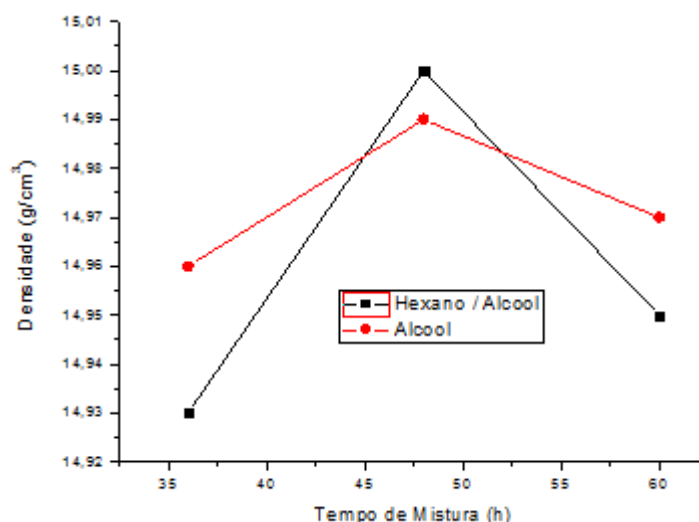


Figura 47 - Curvas para densidade da dispersão em hexano/álcool e álcool.

A partir dos valores das densidades obtidas para os dois meios de dispersão, foi estimada a porcentagem de porosidade residual, conforme pode ser observado na Figura 48. Observa-se que a porosidade tende a diminuir com o aumento do tempo de moagem para os dois meios de dispersão. Para o tempo de 60 horas é identificado um crescimento na estimativa da pureza devido o acréscimo de carbono na mistura. Segundo MANUEL (2008), a redução da porosidade traduz num pequeno aumento da densidade, conforme as Figuras de 37 a 39.

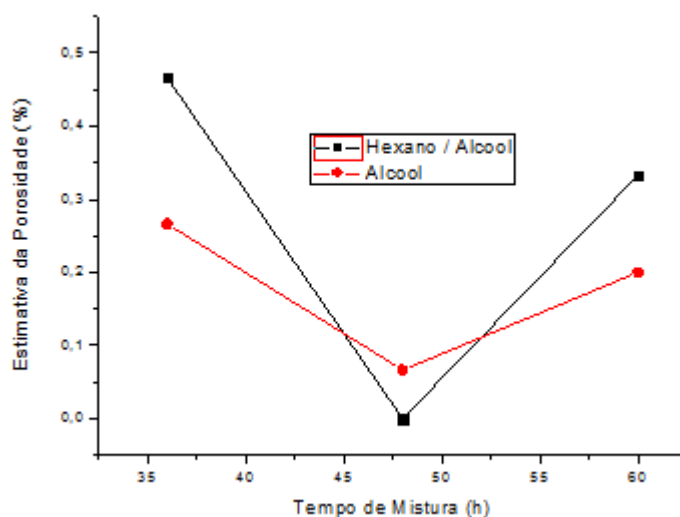


Figura 48 - Curvas para a estimativa de porosidade relativa residual das misturas em hexano/álcool e álcool.

4.2.3.2 Dureza

O tempo de moagem proporcionou a redução do tamanho de partícula e dos aglomerados conforme apresentado nas micrografias de MEV (ver Figuras 26, 27 e 28), mas esta redução não melhorou a dureza do compósito. A Figura 49 apresenta a resposta da dureza em relação ao tempo de moagem, onde observa-se um acréscimo da dureza para os dois meios de dispersão (hexano/álcool e Álcool) durante 48, sendo mais acentuado para a dispersão em álcool. O acréscimo da dureza esta relacionado com a presença da fase η , deficiência de carbono no compósito (PINTO, 2008).

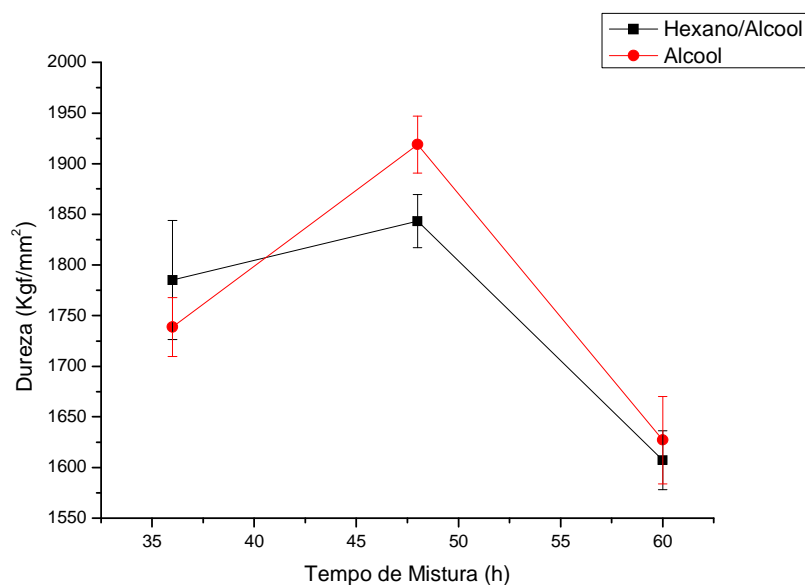


Figura 49 - Dureza em relação ao tempo de moagem para os dois meios de dispersão.

4.2.4 Propriedades Mecânicas

4.2.4.1 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura do metal duro varia com a dureza de modo inversamente proporcional (LOPES, 2007). Para determinar qual método seria

utilizado para o cálculo da tenacidade à fratura, foi realizado um polimento da indentação realizada para determinação da dureza. O polimento mostrou claramente uma redução das dimensões das diagonais de indentação, conforme observa-se na Figura 50, mostrando assim que o metal duro em análise trata-se um material com característica tenaz e dessa forma comprovando a aplicabilidade do modelo de Palmqvist (BERNS & FRANCO, 2007).

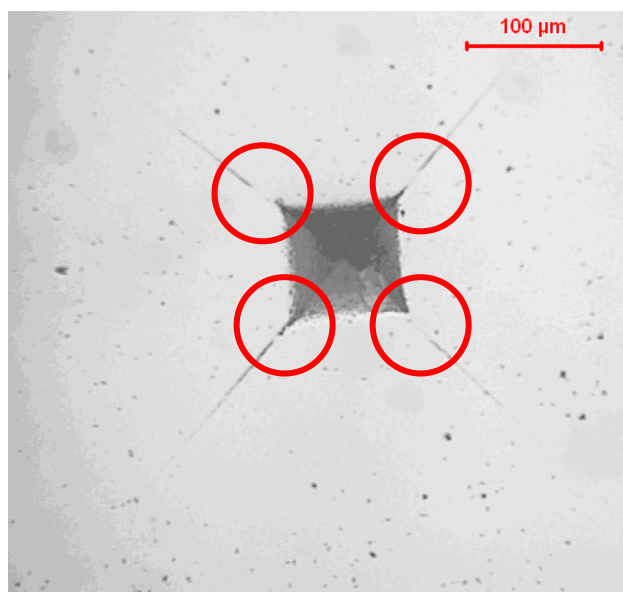


Figura 50 - Separação das fendas da indentação após o polimento, comprovando a aplicabilidade do modelo de Palmqvist (ampliação 100X).

Para tal, foi medido, para cada indentação, o comprimento de cada uma das 4 fendas com origem nos seus vértices, e calculado o seu somatório. A Tabela 13 apresenta os valores encontrados a partir do cálculo da tenacidade à fratura a partir dos valores obtidos para o ensaio de dureza. Para melhor visualização os dados da Tabela 13 foram dispostos na forma de gráfico conforme pode ser observado na Figura 51.

Tabela 13 - Resultados de dureza e tenacidade à fratura com relação ao tempo de mistura para os dois meios de dispersão.

Amostras	Dureza (kgf/mm ²)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
Hexano/Álcool – 36hs	1785 ± 58	9,7 ± 0,4
Hexano/Álcool – 48hs	1843 ± 26	9,9 ± 0,3
Hexano/Álcool – 60hs	1607 ± 29	9,2 ± 0,3
Álcool – 36hs	1738 ± 29	9,6 ± 0,3
Álcool – 48hs	1918 ± 28	10,1 ± 0,3
Álcool – 60hs	1627 ± 43	9,3 ± 0,4

Observa-se que com o aumento do tempo ocorre um ligeiro aumento da resistência do metal duro. Esse fenômeno acontece devido à ocorrência de defeitos na estrutura do material. Conforme apresentado na discussão das microestruturas encontradas, após 48 horas de moagem, para os dois meios de dispersão, observou-se a presença da fase η , caracterizando a ausência de carbono na estrutura (Figura 42). Para 60 horas, após suprir a ausência de carbono, observa-se um ligeiro aumento da resistência.

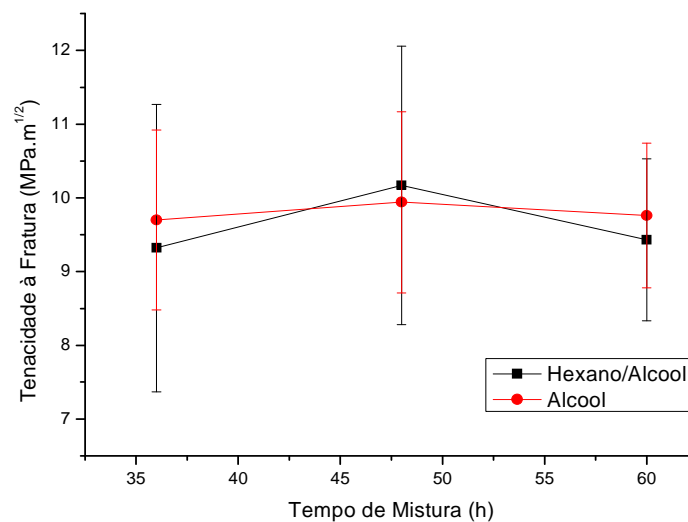


Figura 51 - Tenacidade à Fratura em relação ao tempo de mistura para os dois meios de dispersão.

Segundo LOPES (2007), a resistência mecânica de um metal duro é função da quantidade e da dimensão dos defeitos presentes na microestrutura do material. Quanto menores forem as dimensões dos defeitos e menores for a ocorrência dos mesmos, maior será a resistência mecânica do metal duro. Fato que identificar para a análise do grau de metal duro WC-10%Co desta pesquisa. As ocorrências de defeitos proporcionaram menor resistência mecânica ao material.

4.3 Mapeamento do Fluxo de Valor

As Figuras 52 e 53, apresentam os mapeamentos do fluxo de valor para o estado atual (hexano/álcool etílico) e futuro (álcool etílico) respectivamente. O estado atual apresenta características utilizadas no processo de produção atual utilizado pela empresa onde foi desenvolvida a pesquisa. Já o estado futuro apresenta características desenvolvidas experimentalmente na pesquisa.

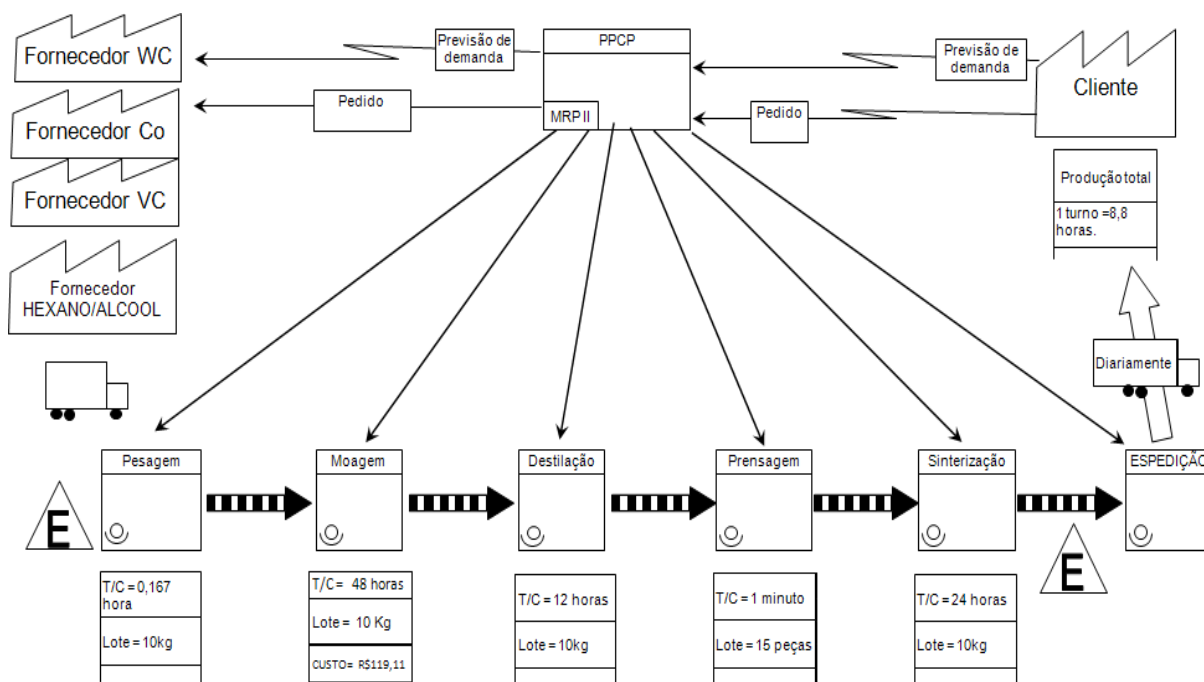


Figura 52 - Mapeamento do Fluxo de valor para dispersão em Hexano/Álcool.

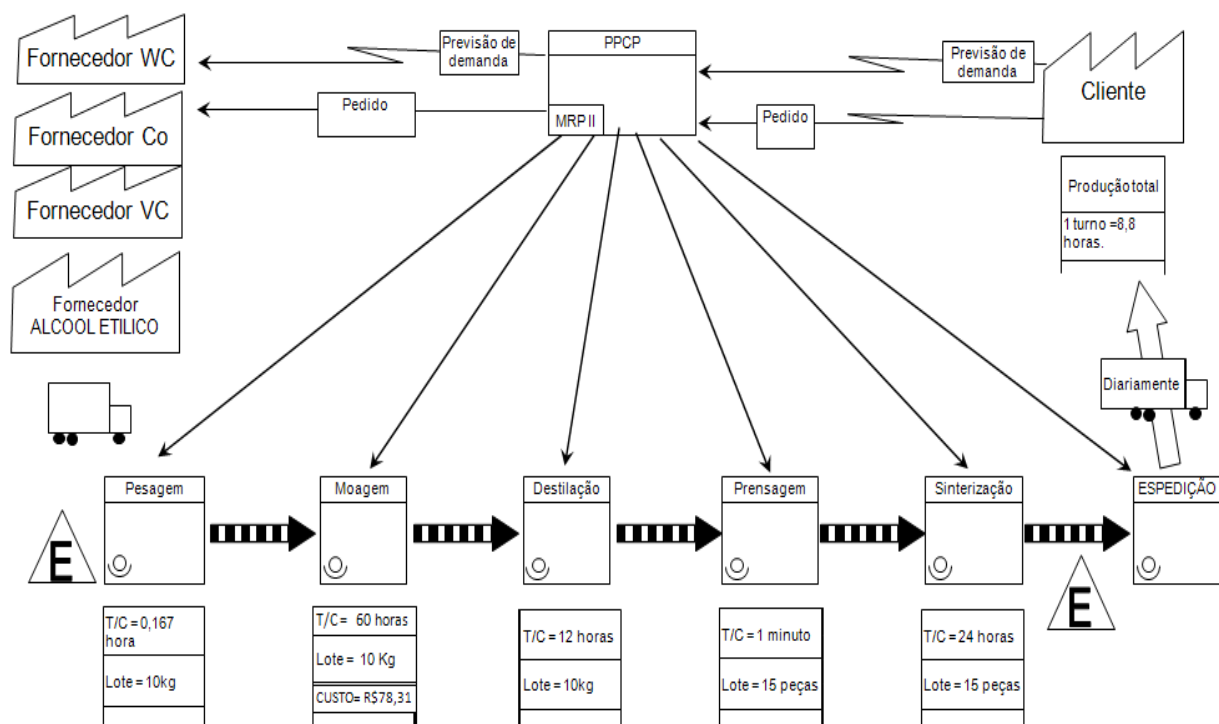


Figura 53 – Mapeamento do Fluxo de valor para a dispersão em Álcool etílico.

4.4 Avaliação de viabilidade

Fazendo uma comparação entre o mapeamento de fluxo de valor para hexano/álcool e o mapeamento para álcool etílico nota-se que apenas a etapa de moagem tem seu tempo de ciclo modificado com a substituição do solvente. Todas as outras etapas não têm seus tempos de ciclo influenciados pela modificação do solvente.

Para composição do custo foi considerado apenas o valor do solvente e o custo energético para moagem, tendo em vista que todos os outros custos são iguais para ambos solventes como: hora-homens utilizados, depreciação de equipamentos e custos de resfriamento de processo. Devido à confidencialidade de algumas informações, além dos fatores apresentados acima apenas os custos de moagem e dos solventes serão avaliados e apresentados. Custos ligados a questões de segurança intrínsecas a manipulação do hexano também não foram mensurados.

A Tabela 14 apresenta um comparativo de custos entre os dois sistemas de dispersão. Analisando o mesmo, percebe-se que o processo com álcool

etílico apresenta um maior custo de moagem. Entretanto, este apresenta menor custo da matéria prima quando comparado ao sistema Hexano/álcool, tornado o processo com álcool etílico viável do ponto de vista econômico. A Tabela 15 apresenta valores e considerações utilizadas para composição deste custo.

Tabela 14- Comparativo de custos entre os processos entre Hexano/Álcool e álcool etílico.

Comparativos de custos			
Solvente	Custo de moagem	Custo de Solventes	Custo Total
75% de Hexano + 25% de álcool etílico	R\$ 9,12	R\$ 109,99	R\$ 119,11
100 % Álcool etílico	R\$ 11,40	R\$ 66,91	R\$ 78,31

Tabela 15 - Valores utilizados para composição de custos.

Considerações para calculo de custo		
Item	Valor	Fonte
Potência do moinho	1 Kw	Manual do fabricante
Preço Kw/hora	R\$ 0,19 Fora da ponta úmida	Coelba 05/03/2012
Preço do litro de HEXANO	R\$ 38,86	O ₂ Cientifica 27/02/2012
Preço litro do Álcool etílico	R\$ 20,91	O ₂ Cientifica 27/02/2012

Avaliando os mapeamentos do estado atual (hexano/álcool) e estado futuro (álcool etílico), verifica-se que apenas a mudança do solvente utilizado não modifica o fluxo de valor do processo, há apenas o aumento do tempo de ciclo para o processo de moagem para o estado futuro (álcool etílico). Entretanto, ao serem analisados os custos dos solventes envolvidos, é possível que a implantação do estado futuro, uso do álcool etílico como solvente, é viável do ponto de vista dos custos diretos de processo.

CAPÍTULO 5

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram estudados os efeitos do tempo e da mudança do ambiente de moagem no processamento do compósito WC-10%Co. Todas as etapas de processamento foram cuidadosamente avaliadas e caracterizadas desde etapas de homogeneização, secagem, compactação até a sinterização das amostras. Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, é possível apresenta as seguintes conclusões:

- O tempo de moagem tem grande efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados. As imagens de MEV permitiram visualizar os efeitos do processamento de moagem, como a alteração de partículas e o seu refinamento, além da formação de aglomerados do compósito. A contaminação por algumas impurezas (ferro) a partir de 48 horas de moagem são provenientes do desgaste provocado pelo atrito do compósito e das bolas dentro do moinho. Os difratogramas de raios X mostram a eficiência da incorporação da fase ligante no carboneto de tungstênio quando se tem um tempo de moagem de 60 horas. Para a moagem em álcool puro foi identificado uma maior eficiência na formação de aglomerados do compósito (WC-Co);
- A porosidade dos corpos de prova sinterizados apresentou uma diminuição com o aumento do tempo de moagem, principalmente para a moagem realizada em álcool puro, pois o mesmo tende a facilitar a formação de aglomerados, atingindo os parâmetros de porosidade de $<A_{02} <B_{02} <C_{02}$ exigido pela indústria. Para as amostras preparadas após 48 horas de moagem foi identificada a fase η , a qual contribuiu

para a variação das propriedades físicas e magnéticas do compósito. Os compósitos apresentaram mudanças significativas em sua microestrutura tais como: refinamento de grãos, distribuição homogênea e eficiente distribuição da fase ligante (cobalto);

- A diminuição de dureza após o tempo de 48 horas de moagem aconteceu devido à variação de carbono na estrutura, apesar dessa diminuição os compósitos apresentaram a dureza exigida pela indústria de metal duro (1600 HV). A tenacidade à fratura apresentou uma variação com o aumento do tempo de moagem para os dois meios, onde para o tempo de 60 horas e com a dispersão em álcool obteve uma maior resistência mecânica.
- Para uma maior eficiência na substituição do solvente (hexano por álcool), sem que tenha modificações nas propriedades, é necessária a utilização de um maior tempo de moagem, pelo menos 60 horas de moagem, evitando dessa forma uma possível contaminação.
- Em relação ao custo de produção, com a modificação do processo, onde ocorre um aumento do tempo de moagem (60 horas), utilizando a mudança de solvente, conclui-se que o processo é viável economicamente. Mesmo com o aumento do tempo, onde envolvem custos de energia, a substituição do solvente apresentou um menor custo de processo em relação ao mapeamento de fluxo de valor do processo atual.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as condições adequadas de sinterização para pós nanométricos de WC – 10%Co e correlacionar as propriedades mecânicas com os parâmetros microestruturais;
- Estudar diferentes composições do sistema WC-Co e observar o comportamento destas composições;
- Estudar a substituição do solvente hexano por água para a produção de metal duro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSSON, K. M., **Aqueous Processing of WC-Co Powders**, 2004. Doctoral Thesis – Royal Institute of Technology (Department of Chemistry), Stockholm – Sweden.

BERNS, H. & FRANCO, S. D., Caracterização *in situ* de Propriedades Mecânicas de Materiais resistentes ao Desgaste Abrasivo Usando o Método da Indentação. **Cerâmica** V. 43, p. 127-131, 1997.

BROOKES, A. J. K., **Hard Metals and Other Hard Materials**. Third edition, publisher by International Carbide Data, United Kingdom, 1998.

BRUNDLE, C. R., JUNIOR, C. A. F., WILSON, S., **Encyclopedia of Materials Characterization**, Butterworth-Heinemann, Printed in the United States of America, 1992.

CARVALHO, W. M., **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de pós compósitos WC-Cu**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

CARRARO, R. V., **Avaliação de um processo de implantação da mentalidade enxuta e seu desempenho no fluxo de valor: um estudo de caso**, 2005. Dissertação de mestrado: Universidade de Taubaté, Taubaté – SP.

CHIAVERINI, V., **Metalurgia do Pó**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2001.

DELANOE A., LAY S., Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: effect of C content. Int. **Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, 2009.

DIAS, A. M. S., GODOY, G. C., MODENESI, P. J., **Análise numérica do ensaio**

de indentação em materiais com comportamento frágil. Revista Matéria, v. 15, n. 1, 2010.

FERNANDES, C. M. S., **Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungstênio revestidos com aço inoxidável**, 2002. Dissertação de Mestrado; Universidade de Aveiro – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro.

FISPQ – **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**, versão 2. Petrobras Distribuidora S.A., 2005.

FORNO, A. J. D., **Aplicação e análise das ferramentas Benchmarking enxuto e mapeamento do fluxo de valor: estudo de caso em três empresas catarinenses**, 2008. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

FREITAS, S. P., SILVA, O. F., MIRANDA, I. C., COELHO, M. A. Z.. **Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-brasil com etanol.** Ciência Tecnologia Alimentos, v. 10, 2007.

GERMAN, R. M., **Powder Metallurgy Science.** Princeton, NJ, Metal Powder Industries Federation, 1994.

GOMES, U. U., **Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Editora Universitária, Natal – RN, Brasil, 1995.

HEWITT, S. A. & KIBBLE, K. A., **Effects ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC-Co composites.** Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, V. 27, 2009.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 3326: **Hardmetals – Determination of (the magnetization) coercivity**, 1975 (E).

INTERNATIONAL STANDARD ISO 3369: **Impermeable sintered metal materials and hadmetals – Determination of density**, 1975 (E).

INTERNATIONAL STANDARD ISO 3878: **Hardmetals – Vickers hardness test**, 1983 (E).

INTERNATIONAL STANDARD ISO 4505: **Hardmetals – Metallographic determination of porosity and uncombined carbon**, 1978 (E).

INTERNATIONAL STANDARD ISO 4499: **Hardmetals – Metallographic determination of microstructure**, 1978 (E).

KANG, K. Y., ROEMER, J. G., GHOSH, D., Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques. **Powder Technology**, v. 108, 2000.

KULOV, A., GUSEV, A., **Phase Equilibria in the W-C System and Tungsten Carbides**. J. Phys. Cs., v. 75, 2006.

LEAN INSTITUTE BRASIL disponível em: <<http://www.lean.org.br>> acesso em: 03 de março de 2012.

LOPES, A. C. T., **Sinterização de um grau de metal duro submicrométrico com 3,5% de cobalto usando pressões de argon, e sua caracterização física, metalúrgica e mecânica**, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

MANUEL, J. B., **Efeito da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC – 10%p.Co**, 2008. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

MARQUES, B. J. J., **O aço inoxidável como ligante no metal duro**, 2010.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Portugal.

PINTO, G. B., **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

PIZZOE, W. A. e MAESTRELLI, N. C., **Uma proposta de aplicação do mapeamento do fluxo de valor a uma nova família de produtos**. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2004.

REN, J., WANG, W., LU, S., SHEN, J., TANG, F., Characteristics of dispersion behavior of fine particles in different liquid media. **Powder Technology** v. 137. 2003.

REZENDE, M. C., Factografia de compósitos estruturais, **Polímeros** v. 17 nº 3 – São Carlos, 2007.

RODRIGUES, W. C., MARTINS, V., SCHAEFFER, L., **Influência da Temperatura de Sinterização nas Propriedades do Compósito WC-6%Co**. 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte – MG, 2009.

ROTHER, M.; SHOOK, J. **Aprendendo a enxergar: Mapeamento do fluxo de valor para agregar valor e eliminar o desperdício**. Prefácio em português de José Ferro. São Paulo: Lean Institute, 2003.

SÁNCHEZ J. M., ORDÓÑEZ A., GONZÁLEZ R., **Hip after sintering of ultrafine WC-Co hardmetals**. Inter. Journal of Refractory metals & Hard materials 23, 2005.

SILVA, A. G. P. & ALVES, C., Teoria da Sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica** v. 44 nº289 – São Paulo, 2008.

SIVAPRAHASAM, D., CHANDRASEKAR, S. B., SUNDARESAN, R., Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC – 12Co consolidated by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials** V.25, 2007.

SMITH, L. N., MIDHA, P. S., GRAHAM, A. D., Simulation of Metal powder Compaction, for Development of Knowledge based Powder Metallurgy Process Advisor. **Journal of Material Processing Technology**, n. 79, 1998.

SOARES, E., MALHEIROS, L. F., SACRAMENTO, J., VALENTE, M. A., OLIVEIRA, F. J., Ethanol and Water Processing of Submicrometer Cemented Carbide Powders. **Journal American Ceramic Society** - 2010.

SUNDIN, S. & HAGLUND, S., A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 18 (2000).

SURYANARAYANA, C., Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, 2001.

TOPIÉ, I., SOCKEL, H. G., WILLMANN, P., GOKEN, M., **The Influence of Microstructure on the Magnetic Properties of WC/Co Hardmetals**. General Materials Properties, Institute os Materials Science, Martensstrasse. 5, D-91058, Erlangen, Germany, 2006.

TORRES, C. S., **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni**, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

UPADHYAYA, G. S., **Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing**. Indian Institute of Technology, Kanpur, India, 1998.

WESTWOOD, **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides – Properties, Characteristics, Processing and Applications**. New Jersey, U.S.A. – 1996.

WILLIAMS B., **Key Powder Metallurgy Figures 2010**. European Powder Metallurgy association, n° 15, 2010.

ZHANG, D. L., Processing of advanced materials using high-mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, 2004.

7 ANEXOS



Certificate of analysis

Delivery number Date
8000025 / 000020 03.01.2011

Order Date
 2202000034 / 000011 22.12.2010
 Your reference Date
 PRD3051737

End user 1006294
 DURIT-METALURGIA PORTUGESA
 DO TUNGSTENIO
 Zona Industrial-Apartado 24
 P-3850 ALBERGARIA-A-VELHA

Client 1006294
 DURIT-METALURGIA PORTUGESA
 DO TUNGSTENIO
 Zona Industrial-Apartado 24
 P-3850 ALBERGARIA-A-VELHA

Material 29150171 Umicore cobalt extraline powder - 20 L - 25 kg metallic drums
 Lotnr. 3005467 Client reference: CO/394.1170.
 Weight kg 1.000,000

Chemical Analysis

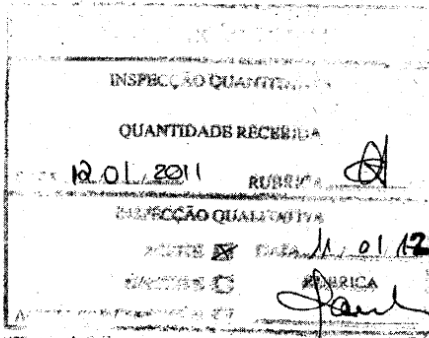
CO	%	99,8000
NI	%	< 0,0030
FE	%	0,0011
MN	%	< 0,0010
CU	%	< 0,0010
ZN	%	< 0,0010
CA	%	< 0,0010
PB	%	< 0,0010
SI	%	< 0,0015
S	%	< 0,0010
C	%	0,0180

Physical Analysis

FISHER	µm	1,4100
APP. DENSITY	g/cm3	1,0200
TAP DENSITY	g/cm3	2,0500

Others

O2	%	0,4100
----	---	--------



Co analysis: oxygen content not included

Umicore Advanced Materials
 Waterloosiraat 35 B-2250 Olen - Belgium
 Tel: +32 (0)3 44 78 688 Fax: +32 (0)3 44 78 57 96

n.v. UMICORE s.a.
 Rue du Magas 11 Breechamps
 B-1060 Brussels - Belgium
 Tel: +32 (0) 227 79 30 Fax: +32 (0) 227 79 30

INSPECTION CERTIFICATE B

DIN 10 204-3.1B

To: **Durit**

Material No./Description: **5344002 VC 100 fine**

Date: **14.01.2010**

Lot: **L30537**

Quantity: **50,0 KG**

Specification: **P-45-VC R1 (TPM 04/2001 VC fine)**

Delivery No./Pos.: **1080000205/000010**

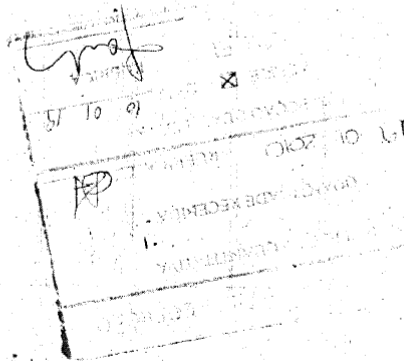
Customer Order No.: **110000109**

Treibacher Order No./Pos.: **1000000149/000010**

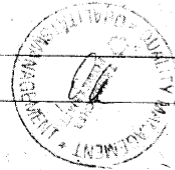
Characteristic	Unit	Value	Lower Limit	Upper Limit
FSSS	µm	1,02	0,90	1,40
Al	%	< 0,01	-	0,01
C-free	%	0,76	-	1,50
C-total	%	17,67	17,20	18,20
Ca	%	< 0,0100	-	0,0100
Fe	%	< 0,03	-	0,03
N	%	< 0,10	-	0,10
O	%	0,23	-	0,80
S	%	< 0,0080	-	0,0080
Si	%	< 0,01	-	0,01

Lote PPOL

DURIT
APROVADO
21/01/11
Bousa



This material described above has been tested and meets the specification.



Address:
TREIBACHER INDUSTRIE AG
Auen von Weiskirchen Straße
9100 Albstadt - Sigmaringen
Tel: +49 (0) 73 42 393-2
treibacher@treibacher.com

Branch:
RAYAS BSK AG Kasselberg
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
WE USZ 11111111111111111111

Branch:
BKS Bank AG Kasselberg
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111

Branch:
Kalksteinwerke Kalkstein AG
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111

Branch:
Kalksteinwerke Kalkstein AG
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111
EUREBAN ATZS 11111111111111111111





INSPECTION CERTIFICATE B

DIN 10 204-3.1B

To: **Durit**

Material No./Description: **5322252 WC SD 25 D**

Date: **10.02.2011**

Delivery No./Pos.: **1180001010/000040**

Lot: **L33681**

Customer Order No.: **110003747**

Quantity: **3.000,0 KG**

Treibacher Order No./Pos.: **1000004838/000040**

Specification: **Durit 12.7.06 (WC 25 NbC doped)**

Characteristic	Unit	Value	Lower Limit	Upper Limit
FSSS	µm	2,43	2,30	2,70
Al	%	< 0,0010	-	0,0010
C-free	%	0,02	-	0,05
C-total	%	6,12	6,10	6,16
Ca	%	< 0,0020	-	0,0020
Cr	%	< 0,0020	-	0,0020
Cu	%	< 0,0010	-	0,0010
Fe	%	< 0,0150	-	0,0150
K	%	< 0,0015	-	0,0015
Mo	%	< 0,01	-	0,01
Na	%	< 0,0015	-	0,0015
NbC	%	0,10	0,08	0,12
Ni	%	< 0,0010	-	0,0010
O	%	0,05	-	0,10
Si	%	< 0,0020	-	0,0020

*Lot - PPO1
WC 2,5 µm*

Handwritten signature

11.02.11

Handwritten signature

This material described above has been tested and meets the specification.

TREIBACHER INDUSTRIE AG
 Auen am Zandlgraben 1
 9330 Abtenau, Austria
 Tel: +43 (0) 32 62 31 0
 treibacher@treibacher.at

RAVAG G. P. Ankerstr. 1
 1100 Wien, Austria
 P. O. Box 107
 1100 Wien, Austria
 ravag@ravag.at

AKKREDITIERUNG
 FÜR CHEMIEANALYSEN
 UND METALLOGRAFIE
 UND METALLOGRAFIE
 UND METALLOGRAFIE

© 2011 Treibacher Industrie AG
 Alle Rechte vorbehalten
 Treibacher Industrie AG
 Auen am Zandlgraben 1
 9330 Abtenau, Austria
 Tel: +43 (0) 32 62 31 0
 treibacher@treibacher.at

