



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# Novas aproximações para o fabrico por via aditiva de componentes multimaterial

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

## Additive Manufacturing of Multimaterial components: a new approach

Autor

**Bernardo da Silva Alves**

Orientadores

**Maria Teresa Freire Vieira**

**Ana Maria de Oliveira de Rocha Senos**

Júri

Presidente **Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de  
Carvalho**

**Professor Catedrático da Universidade de Coimbra**

Orientador **Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**  
**Professora Catedrática da Universidade de Coimbra**

Vogais **Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes**  
**Palbit**

### Colaboração Institucional



universidade  
de aveiro



Coimbra, Outubro de 2018

“Gaudeamus igitur  
Iuvenes dum sumus.  
Post iucundam iuventutem  
Post molestam senectutem  
Nos habebit humus.”

## Agradecimentos

Aos meus pais e irmã, por tudo o que me deram durante toda a minha vida, todas as oportunidades, ensinamentos e discussões. Sem eles, nunca estaria aqui.

À minha orientadora, Prof. Dra. Teresa Vieira, por me ter acompanhado durante esta etapa, assim como aos meus colegas do laboratório de materiais, sem os quais a dissertação teria sido infinitamente mais aborrecida.

À Prof. Dra. Ana Senos e ao João Pedro, pela excelente recepção na Universidade de Aveiro, bem como por toda a ajuda prestada.

À Filipa, por todas as vezes que me tentou pôr no caminho certo, pelas zangas, pelas viagens, mas acima tudo pelo sorriso e braços abertos com que presenteaste durante este percurso.

Aos meus amigos de sempre, Rita, João Janela, João Marta, Henrique, Afonso, José Queiroz, Alexandre, João Vieira, João Miguel, e outros que eventualmente não mencionei, por todos os anos que passei convosco e por todos os bons momentos que passámos juntos, que me ajudaram a manter a cabeça erguida.

À Tuna Académica da Universidade de Coimbra, pelas excelentes pessoas que tive oportunidade de conhecer, em especial ao Ricardo Peres, por todas as horas que passámos a discutir o futuro da Academia.

E, por fim, ao Orfeon Académico de Coimbra, em especial ao Maestro Artur Pinho Maria, por me ter proporcionado uma vida académica tão cheia de música, mas também de amigos, lições de vida, conhecimento e algumas dores de cabeça. Por ti Orfeon, sinto-me honrado de acabar o meu percurso académico e poder dizer a ti, e a todos os outros que me ajudaram:

ÁMEN



## Resumo

Inovar não é apenas criar algo novo, é também apresentar alterações e novos pontos de vista àquilo que já existe. A utilização do processo de Moagem de Alta Energia como método de preparação de mistura de dois tipos de pós para uso no fabrico aditivo, permite recorrer à possibilidade de criar um gradiente composicional, que permita a coexistência de dois materiais distintos sem necessidade de usar processos de ligação como a brasagem.

A produção de ferramentas de corte, constituídas na sua grande maioria por carboneto de tungsténio designado vulgarmente por metal duro obriga a um suporte normalmente em aço ferramenta brasado. Criar uma interface entre o carboneto de tungsténio e o aço ferramenta (H13) por um processo único - processo aditivo-, é obrigatório para atingir o objetivo.

A síntese mecânica permite a distribuição homogénea dos materiais, garantindo também uma diminuição dos defeitos durante o processo de Fusão Seletiva por Laser (SLM). Após seleção dos parâmetros adequados para o Processo de Moagem de Alta Energia (moinho de bolas planetário), várias misturas com teores diferentes de cada material em jogo foram sujeitas ao processo de moagem. Como a escoabilidade dos pós é um parâmetro fundamental para o SLM particular atenção foi dada a esta característica. Contrariamente ao previsto, para determinadas quantidades de pó, os parâmetros de moagem induziram a dissociação de WC. Com objetivo de inibir a dissociação do WC pelo efeito do H13 martensítico na destruição do Co existente como aditivo do WC foi adicionado Ni. Contudo, a presença de Ni tornou o comportamento da mistura aleatório, pois para teores similares de Ni ocorria ora soldadura entre os diversos pós, ora tinha um comportamento de acordo com o previsto. Em consequência, com o intuito de analisar em detalhe as consequências desta ocorrência há a necessidade de compreender este comportamento. Para tal foram processadas estas misturas não por SLM, mas por prensagem uniaxial, seguida de sinterização.

Em consequência, poder-se-á concluir que para os teores de WC+Co e H13 estudados há sempre aplicação na pulverotecnologia - processos aditivos (para misturas de baixo teor em H13 e sem níquel) e processo replicativos (para misturas de maiores teores de H13 e Níquel).

**Palavras-chave:** Moagem de Alta Energia, WC+Co, Tool Steel, Fusão Seletiva por Laser, Soldadura a frio, Escoabilidade.



## Abstract

Innovating isn't simply the act of creating something new, but also to bring change and different points of view. That said, taking a new approach of the High Energy Ball Milling process by viewing it as a preparation method for Additive Manufacturing creates the possibility to form a compositional gradient, allowing two inherently different materials to coexist, without the need of conventional processes such as brazing.

The production of cutting tools, the big majority being made of Tungsten Carbide, also known as Hard Metal, obligates the junction with a steel tool usually through the process of brazing. Therefore, The production of an interface between Hardmetal and H13 Tool Steel using a single method – Additive Manufacturing – is the main goal.

The Mechanical Alloying process allows for a homogeneous distribution of the elements, lessening the defects of the Selective Laser Melting process. After studying the most adequate parameters for the High Energy Ball Milling Process, several sets of mixtures with different %wt of each material were subdued to the process. Afterwards, their flowability was assessed, since it is an extremely important characteristic to the SLM process. However, unlike it was predicted, some of the different mixtures with the selected ball milling parameters led to mechanisms of dissociation during milling turning WC into W+C due to the high friction within the chamber. Aiming to lessen the effects of dissociation, Ni was added to the mixture, since it has similar properties to Co as a binder. The addition on Ni proved unsuccessful, due to its aleatory behavior: it produced usable powder for SLM as well as agglomerated powder, strengthening too much the effects of cold welding. With these unexpected results, the SLM process is put aside due to poor conditions of the powder, and, in order to understand the causes of this behavior, the samples were uniaxially pressed, sintered and analysed in order to determine their density and hardness. These samples, after sintering, showed values of density and hardness within the norm.

In conclusion, the several grades of WC+Co and H13 used always have an application within pulverotechnology: either through additive manufacturing (for low grades of H13) and through replicative processes (for higher grades of H13 and Ni).

**Keywords** High Energy Ball Milling, Hardmetal, H13, Selective Laser Melting, Cold Welding, Flowability





# Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia	xiii
Siglas	xiii
INTRODUÇÃO	1
1. Revisão bibliográfica	3
1.1. Materiais	3
1.1.1. Carboneto de Tungstênio	3
a) Estrutura, características e propriedades	3
b) Diagramas de fase	6
1.1.2. Aço Ferramenta H13	10
1.2. Técnicas de processamento de pós	11
1.2.1. O processo de Moagem de Alta Energia	11
1.2.2. Tipo de Moinho	14
1.2.3. Atmosfera de moagem	15
1.2.4. O meio de moagem	15
1.2.5. Relação bolas-pó (BPR)	16
1.2.6. Velocidade de rotação	16
1.2.7. O tempo de moagem	17
1.2.8. Espaço vazio do vaso	17
1.2.9. Agentes Controladores de Processo	17
1.2.10. Temperatura de moagem	18
1.3. Sinterização	19
1.3.1. Sinterização no estado sólido	19
1.3.2. Sinterização em estado líquido	19
1.3.3. Técnica de Sinterização	21
2. Métodos e processos	22
2.1. Caracterização dos pós	22
2.2. Processamento dos pós:	23
2.2.1. Moagem de Alta Energia	23
2.2.2. Análise microestrutural da mistura	24
2.2.3. Escoabilidade	24
2.2.4. Compactação dos pós:	26

2.2.5. Sinterização	26
2.2.6. Avaliação após sinterização	28
3. Resultados e discussão	30
3.1. Moagem de Alta Energia	30
3.2. Escoabilidade	35
3.3. Avaliação da densidade e da microdureza após sinterização	36
3.3.1. Efeito da carga na prensagem uniaxial	39
a) tempo de moagem	40
b) agentes controladores do processo (PCA)	41
Conclusões	43
Trabalhos Futuros	44
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
5. ANEXO A	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação dos átomos de Tungstênio (mais claros) e Carbono (mais escuros) na estrutura cristalina hexagonal do WC [8].	5
Figura 1.2. Diagrama de fases de W-C [9].	5
Figura 1.3. Equilíbrio esquemático da fase metálica [10].	7
Figura 1.4. Diagrama de fases de WC-ligante, com ligantes de Ferro, Cobalto ou Níquel [10]. HM indica a composição de Metal duro comercial (HardMetal).	7
Figura 1.5. Representa o diagrama de fases calculado pelo método CALPHAD de W-C-Co com 10%wt de Cobalto. Os pontos “a” e “b” definem, respectivamente, a quantidade mínima e máxima de carbono na liga de modo a que esta se encontre num domínio bifásico (Co (CFC)+WC) imediatamente após a solidificação em equilíbrio. O ponto no eixo das coordenadas representa a composição estequiométrica [14].	8
Figura 1.6. Secção vertical dos diagramas de fase W-C-Co-Ni calculados com 10%(%pond.) (Co+Ni) e com uma relação %(%pond.) Co:Ni = 1:1 e 4:1, respetivamente [14].	9
Figura 1.7. Secção vertical do diagrama de fase W-C-Co-Fe calculado com 10% (Co+Fe) e com uma relação %(%pond.) Co:Fe = 1:1 [14].	9
Figura 1.8. Secção vertical do diagrama de fases W-C-Co-Fe-Ni calculado com 10%(%pond.) (Co+Fe+Ni), com 5%(%pond.) Fe e com uma relação %(%pond.) Co:Ni = 1:1 [14].	10
Figura 1.9. Representação da colisão entre duas bolas no processo de MAE [2].	12
Figura 1.10. Representação do movimento do moinho durante a MAE [2].	15
Figura 1.11. Variação do tamanho de partícula com a quantidade de PCA [26].	18
Figura 1.12. Representação gráfica dos três estados de ensificação de ligas WC-Co, com diferentes quantidades de Cobalto como ligante [28].	20
Figura 1.13. Sinterização convencional (a) vs Sinterização em duas fases (b). A linha vermelha representa o ponto de fusão do ligante [13].	21
Figura 2.1. Imagem do equipamento de moagem Pulverisette 6 da Fritsch [34].	24
Figura 2.2. Imagem representativa do equipamento de análise do coeficiente de escoabilidade [40].	26
Figura 2.3. Imagem do forno utilizado para a sinterização [41].	27
Figura 2.4. Gráfico representativo do processo de sinterização [13].	28
Figura 3.1. Distribuição granulométrica de A3.	32
Figura 3.2. Análise por difração raios X da amostra A5.	32
Figura 3.3. Micrografias de B4 com amplificação de 125x (a) e B1 com amplificação de 250x (b) (SEM); B4 foi sujeita a apenas 6 horas e a B1 a 12 horas de moagem.	34
Figura 3.4. Gráfico de dispersão que relaciona a dureza com a densidade aparente.	37

Figura 3.5. Relação entre a dureza média e a % Ni (% pond.) das misturas sinterizadas não prensadas .....	38
Figura 3.6. Relação da densidade aparente (a) e da dureza (b) com a carga (misturas sinterizadas A3 e B1). .....	40
Figura 3.7. Relação da densidade (a) e da dureza (b) com o tempo de moagem das amostras B5 e B6. ....	41
Figura 3.8. Relação da densidade aparente (a) e da dureza (b) com a % etanol (pond.) das misturas B8 e B9. ....	42

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades e Características do WC [9].....	4
Tabela 2.1. Caracterização dos pós de WC e H13.....	22
Tabela 2.2. Composição dos pós de WC e H13. ....	22
Tabela 2.3. Parâmetros utilizados na Moagem de Alta Energia.....	23
Tabela 2.4. Tabela representativa da avaliação visual proposta por [39].....	25
Tabela 2.5. Condições de Sinterização.....	27
Tabela 3.1. Misturas função do teor em H13 e Ni.....	31
Tabela 3.2. Análise da Escoabilidade das misturas. ....	35
Tabela 3.3. Avaliação da Densidade Aparente e Dureza. ....	36



## **SIMBOLOGIA E SIGLAS**

### **Simbologia**

*%pond.* – percentagem ponderal

*WC* – Carboneto de Tungsténio

*WC + Co* – Carboneto de Tungsténio com 8% de Cobalto

### **Siglas**

MAE – Moagem de Alta Energia

PCA – Process Control Agent

MA – Mechanical Alloying

RPM – Rotações Por Minuto





## INTRODUÇÃO

A engenharia é uma área que se encontra em constante desenvolvimento. A procura de melhores, mais rápidos e mais eficientes processos leva a que, num Mundo tão competitivo, a inovação e o progresso tomem o leme. Mas a inovação não é apenas o novo. Inovar é também olhar as coisas de uma perspetiva diferente e progredir é também melhorar o que já existe, não necessariamente criar algo inteiramente novo. Durante centenas de anos o Homem utilizou técnicas que permanecem até aos dias de hoje, tendo sido melhoradas ao longo dos tempos, da mesma forma que idealizou novas formas de realizar tarefas e obter resultados. Assim, é crucial avaliar de uma forma constante os processos em vigor, da mesma forma que é importante trazer novas ideias e conjugá-las com a tecnologia já existente.

A Moagem é uma técnica milenar, que inicialmente fazia uso de mós para moer cereais e deles produzir um pó fino denominado de farinha. Durante o século XX, o processo de moagem foi alvo de novo olhar. Novos meios de moagem apareceram, como é o caso de bolas como agentes de moagem, e novas potencialidades, tais como o processo usado para unir/criar diferentes materiais, em vez de apenas reduzir o seu tamanho. Ewan C. MacQueen, advogado da International Nickel Company (INCO) patenteou, na década de 60, o processo desenvolvido por John Benjamin e que ficaria mundialmente conhecido como “Mechanical Alloying”, em português síntese mecânica [1]. Desde então, o processo tem sido ampla mente utilizado para sintetizar fases estáveis e metaestáveis, tais como soluções sólidas sobressaturadas, fases intermédias cristalinas e quasi-cristalinas, e ligas amorfas [2].

Por outro lado, o carboneto de tungsténio é um material que tem vindo a ser alvo de investigação ao longo das últimas décadas. Composto simplesmente por Carboneto de Tungsténio (WC) e um ligante metálico, geralmente Cobalto, tem sido sujeito a experimentação para a sua substituição enquanto ligante por o aço e o níquel, já que o Co é um elemento é tóxico para o ser humano e tem elevado valor no mercado [3], [4].

Na indústria das ferramentas de corte, recorre-se ainda a processos convencionais de brasagem e ligação mecânica por parafuso para a ligação da ferramenta (WC+Co) com o suporte (H13), o que leva a propriedades mecânicas e desempenhos aquém do desejado numa indústria que se pretende eficaz.

Uma das respostas a este problema poderá passar pela utilização do fabrico aditivo (Additive Manufacturing), com recurso à Fusão Seletiva por Laser (Selective Laser Melting/SLM), que é um processo rápido para eliminar a brasagem. A Fusão Seletiva por Laser, devido à deposição camada a camada, apresenta excelente potencial na produção de componentes multimaterial, podendo ser uma possível alternativa ao processo convencional de brasagem.

No entanto, há ainda várias implicações a ter em conta. A primeira e possivelmente mais importante está relacionada com a ligação metal-cerâmico. Devido à elevada diferença entre os seus coeficientes de dilatação, os materiais quando sujeitos a variações de temperatura que podem implicar a ocorrência de defeitos [5]. Outro grande problema é a existência de tensões residuais, que possam reduzir a resistência da ligação e causar falhas na interface ou na sua vizinhança [6]. Uma das soluções para este problema poderá passar pela construção de um gradiente químico, no qual uma há uma transição lenta do material cerâmico (WC) para o metálico, que potencialmente eliminará os problemas mencionados anteriormente.

Desta forma, a presente Dissertação tem como objetivo avaliar e otimizar o processo de Moagem de Alta Energia como método de ligação entre materiais suportado na formação de gradientes de concentração química, para produção por SLM de peças de Carboneto de Tungsténio com Aço Ferramenta H13. O trabalho realizado está dividido em três capítulos: Revisão Bibliográfica, Métodos e Processos, Resultados e Discussão seguidos de Conclusões e Trabalhos Futuros. Na Revisão Bibliográfica serão analisadas as propriedades dos materiais em questão em função do processamento; nos Métodos e Processos serão caracterizados os materiais e equipamentos em questão, assim como as técnicas utilizadas; nos Resultados e Discussão serão apresentados e discutidos os principais resultados, comparando-os com casos análogos e com a bibliografia em questão; por fim são apresentadas as conclusões do trabalho realizado e serão propostos trabalhos futuros, com base no que foi desenvolvido e demonstrado neste trabalho.

## **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será realizada uma contextualização dos materiais e processos utilizados neste trabalho. Em primeiro lugar será efetuada a revisão das propriedades dos materiais que serão usados no estudo, seguida de uma abordagem aprofundada sobre o processo de Moagem de Alta Energia, mais concretamente para o caso da moagem em moinho planetário de bolas, que é utilizado no presente estudo. Finalmente, será revisto o processo de sinterização dos materiais em análise.

### **1.1. Materiais**

#### **1.1.1. Carboneto de Tungsténio**

##### **a) Estrutura, características e propriedades**

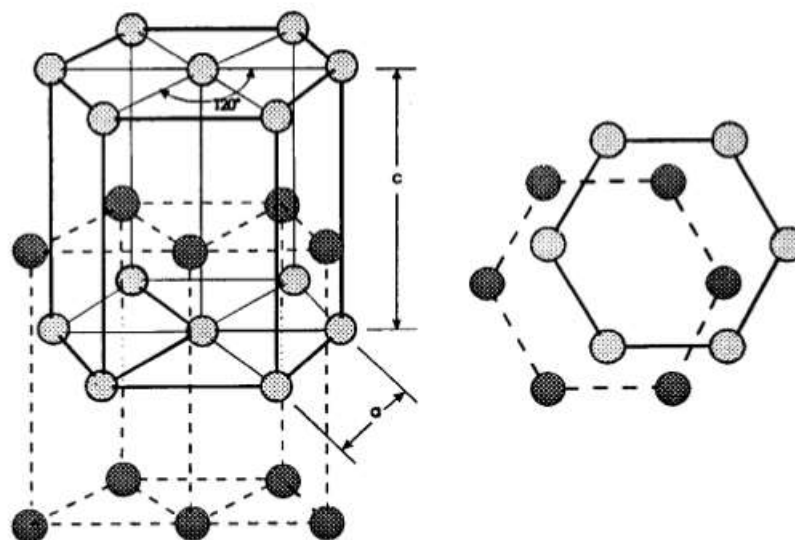
O foco principal deste subcapítulo é o carboneto de tungsténio e o modo como os diferentes processos irão influenciar as suas propriedades finais. Já há mais de um século que a indústria está familiarizada com a utilização de carbonetos de tungsténio

O carboneto de tungsténio, WC, tem ligação química preferencialmente metálica, um ponto de fusão elevado ( $>2500^{\circ}\text{C}$ ), mas uma energia de formação próxima de zero. A sua aplicação é essencialmente em ferramentas de corte. A sua descoberta é atribuída a Henri Moissan, da Universidade de Paris, que em 1896 produziu primeiramente a fase  $\text{W}_2\text{C}$  e, dois anos depois, no mesmo laboratório, P. Williams a fase WC [7]. As suas principais propriedades estão apresentadas na tabela 1.1..

**Tabela 1.1.** Propriedades e Características do WC [8].

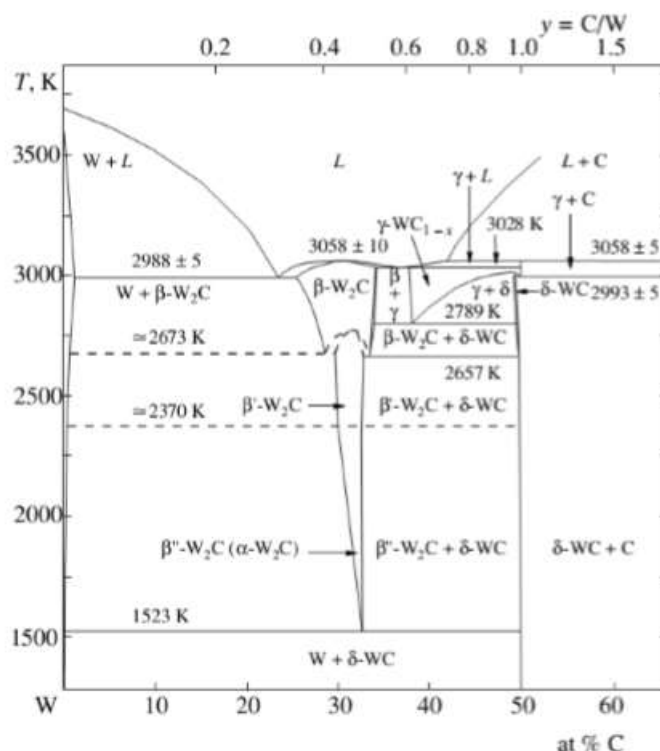
Fases	WC (ou $\delta$ -WC) W <sub>2</sub> C (ou $\beta$ -WC) $\gamma$ -WC <sub>1-x</sub> (instável, forma-se apenas acima dos 2510°C)
Estrutura cristalina e parâmetros de malha	WC: hexagonal simples, a = 0.2907, c = 0.2837, c/a = 0.976 W <sub>2</sub> C: hexagonal simples, a = 0.3001, c = 0.4736, c/a = 1.578
Composição	Homogéneo num pequeno intervalo $\delta$ -WC <sub>0.98</sub> -WC <sub>1.00</sub>
Peso Molecular	WC: 195.86 g/mol W <sub>2</sub> C: 379.71 g/mol
Cor	WC: cinzento
Densidade Raios X	WC: 15.8 g/cm <sup>3</sup> W <sub>2</sub> C: 17.2 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	WC: 2785°C W <sub>2</sub> C: 2715°C
Calor Específico	WC: 39.8 J/mol K
Entalpia de formação	WC: 37.7 kJ/g-atom a 298 K
Coeficiente de Dilatação	WC: a = 5.2 × 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> , c = 7.3 × 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Dureza Vickers	WC: 22 GPa
Módulo de Young	WC: 620-720 GPa
Coeficiente de Poisson	WC: 0.18
Resistência à oxidação	WC: Oxidação em ar atmosférico inicia a 500-600°C
Resistência Química	WC é resistente a ácidos e não é atacado à temperatura ambiente por ácidos como o ácido fluorídrico (HF) e o ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ), mas é atacado quando aquecido. Ainda é atacado pelo cloro e pelo fluor quando acima dos 400°C. Estável em hidrogénio seco até ao ponto de fusão.
Temperatura de testes é 20°C a não ser que estipulado em contrário	

Este carboneto, WC, apresenta uma estrutura cristalina hexagonal simples (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Representação dos átomos de Tungstênio (mais claros) e Carbono (mais escuros) na estrutura cristalina hexagonal do WC [8].

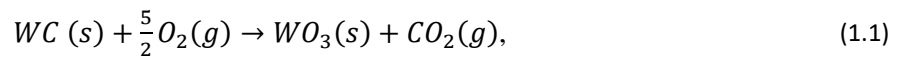
A figura 1.2 apresenta o diagrama de fases de W-C, no qual se destaca a fase  $\delta$ -WC, a única fase estável à temperatura ambiente, atribuindo-lhe portanto a maior importância para o presente estudo.



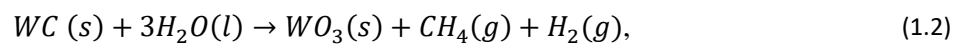
**Figura 1.2.** Diagrama de fases de W-C [9].

Possui ainda boa resistência à oxidação a temperatura ambiente, no entanto, a temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$  é formada uma camada de óxido, que pode ser de dois compostos

distintos,  $WO_2$  e  $WO_3$ , sendo o último o mais estável a baixas temperaturas e pressão atmosférica formando-se segundo a seguinte equação [10], [11]:



No que toca à oxidação em meio aquoso, o WC apresenta boa resistência à oxidação, em que o produto principal da reação de oxidação é novamente o  $WO_3$ , segundo a seguinte equação [10]:



O carboneto de tungsténio também conhecido Metal Duro, (em inglês “HardMetal”). Quando processado com um metal, como facilitador do processamento, é designado por Cermeto e representa “uma combinação heterogénea de metais ou ligas metálicas com uma ou mais fases cerâmicas e na qual existe uma solubilidade relativamente baixa entre as fases cerâmica e metálica à temperatura de preparação” (traduzido do Inglês) [10]. Lexicalmente, “Cermeto” é uma adaptação da palavra inglesa “Cermet”, que por sua vez é uma justaposição de duas outras palavras “Ceramic” e “Metal”, aludindo à sua origem, a união de um material cerâmico a um material metálico [12]. Estes consistem em partículas de pó de WC ligadas com Co, e cujas percentagens, em geral, variam de 3 a 13 % (%pond.) para ferramentas de corte e até 30% para componentes de elevada resistência ao desgaste [10].

O carboneto de tungsténio com um metal pode ser considerado também um compósito com uma fase cerâmica dominante (matriz), onde a ligação dos seus pós é conseguida pela adição de 5 a 20% de uma fase metálica dúctil, normalmente Co ou Ni, originando uma sinterização em fase líquida.

## **b) Diagramas de fase**

De maneira a possibilitar uma previsão adequada da(s) temperatura(s) de sinterização, bem como das fases presentes, é necessário conhecer o diagrama de fases do WC-Co. O equilíbrio de fases do WC é então caracterizado pela existência de uma região bifásica de carboneto e o ligante metálico (Figura 1.3, região a cinzento), de onde surgirão as melhores propriedades

[10]. A possibilidade de reação entre WC e o ligante metálico, com formação de fase  $\eta$  deve ser minimizada devido às suas propriedades inadequadas para suportar esforços mecânicos.

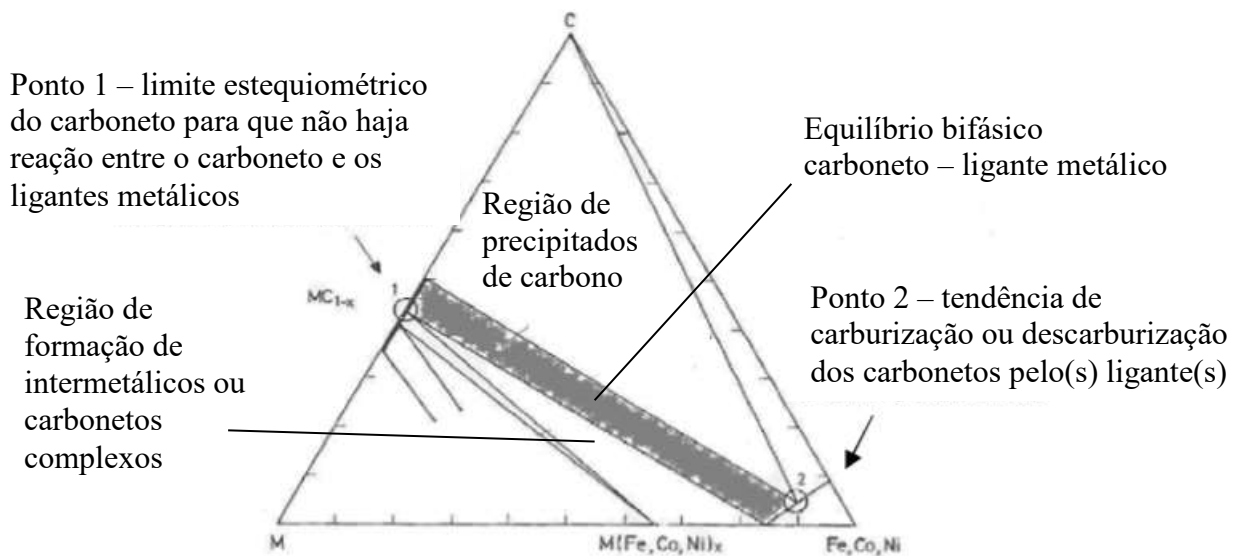


Figura 1.3. Equilíbrio esquemático da fase metálica [10].

De acordo com Fernandes, C. et al. 2008 [10], “a temperatura de sinterização do Metal Duro é superior à sua temperatura de reação eutética e o seu elevado teor em carbonetos na solução leva a uma boa densificação por processos de precipitação e contribui para a obtenção da microestrutura desejada” (traduzido do inglês). Ainda é necessário ter em consideração que esta temperatura de sinterização terá que ser suficientemente elevada de maneira a que pelo menos uma das fases se encontre no estado líquido, melhorando a difusão e conseqüentemente a densificação. Desta forma, a temperatura mínima de sinterização deve ser da ordem dos 1400°C, como demonstra o diagrama de fases em baixo:

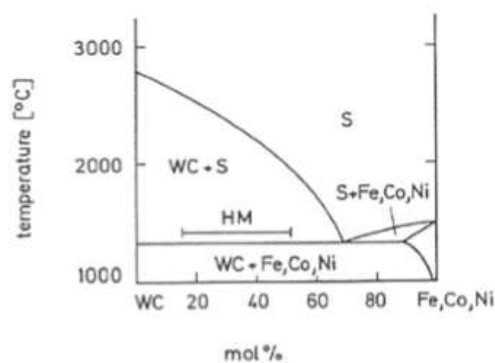
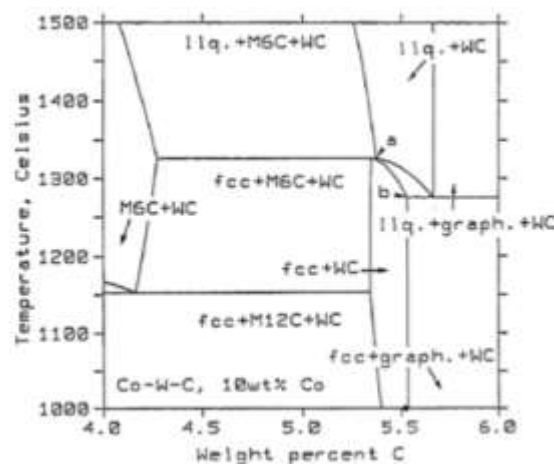


Figura 1.4. Diagrama de fases de WC-ligante, com ligantes de Ferro, Cobalto ou Níquel [10]. HM indica a composição de Metal duro comercial (HardMetal).

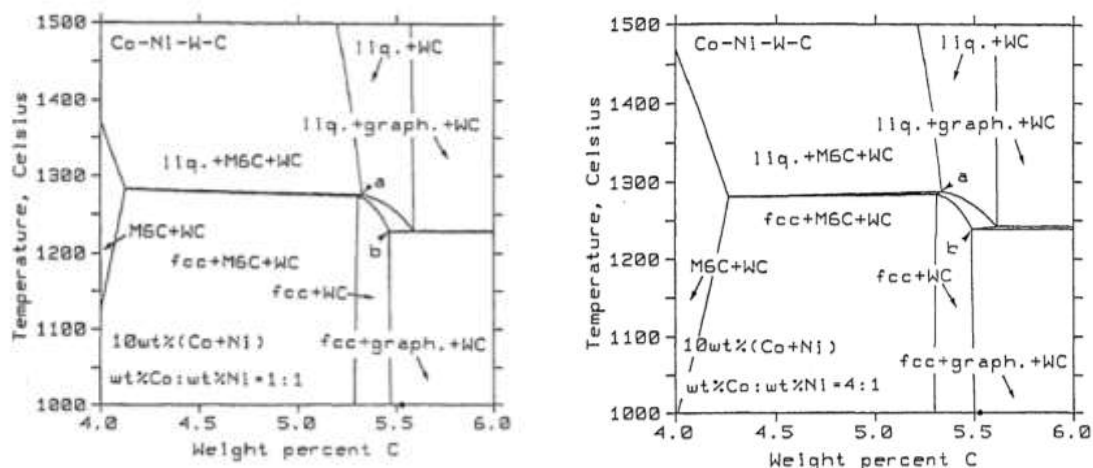
Apesar da toxicidade e elevado valor comercial do Cobalto nas últimas décadas, mais de 90% de todo o carboneto utiliza Co como ligante [7]. Têm sido levadas a cabo várias tentativas para se proceder à substituição do cobalto como ligante principal por elementos como o níquel (já vastamente estudado) ou o aço (em estudos mais recentes [13], como forma de reduzir o custo e o perigo para o ser humano. Um dos trabalhos de maior destaque foi realizado por Guillermet A., em 1989, no qual há uma interpretação termodinâmica dos diagramas Co-Fe-Ni-W-C utilizando o método CALPHAD (“CALculation of PHase Diagrams), um método que se baseia na modelação das energias de Gibbs de cada fase [14]. As figuras 1.5 a 1.7 reúnem os diagramas de fase de W-C-Co, W-C-Co-Ni, W-C-Co-Fe e W-C-Co-Ni-Fe, que são os de maior relevância no presente estudo, tendo em conta que em todos os casos a percentagem em peso (% pond.) do ligante perfaz um total de 10% [14].



**Figura 1.5.** Representa o diagrama de fases calculado pelo método CALPHAD de W-C-Co com 10%wt de Cobalto. Os pontos “a” e “b” definem, respectivamente, a quantidade mínima e máxima de carbono na liga de modo a que esta se encontre num domínio bifásico (Co (CFC)+WC) imediatamente após a solidificação em equilíbrio. O ponto no eixo das coordenadas representa a composição estequiométrica [14].

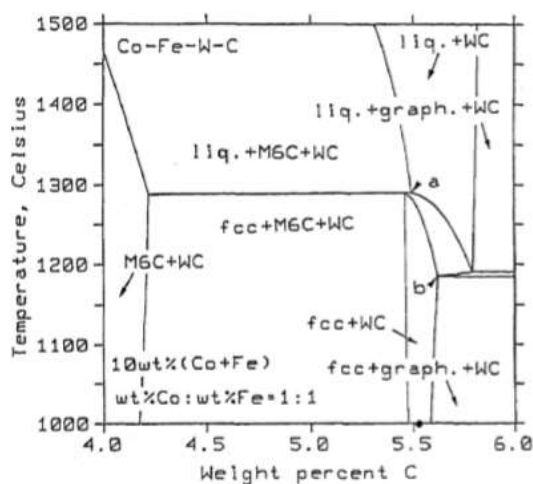
Através da análise do diagrama (figura 1.5) pode ser concluído que a quantidade ótima de carbono localiza-se entre os pontos a e b. Uma vez que para uma quantidade menor de carbono, ocorre formação da fase  $M_{12}C$ , que se irá traduzir numa perda de propriedades mecânicas. A fase  $M_{12}C$ , também conhecida como fase  $\eta$  (eta), também pode surgir sob a forma de  $M_6C$  é um composto ternário, de elevada fragilidade, tal que  $W_xCo_yC$  no qual  $x+y=6$  para o  $M_6C$  ou 12 para o  $M_{12}C$  [15]. A fase  $\eta$  resulta de reações de descarburização durante o processo de sinterização e ocorre a partir dos 1470 K [16]. Quanto menor for a sua distribuição na matriz, melhor a dureza e resistência ao desgaste do conjunto, sem implicar elevada fragilidade [15], [17].





**Figura 1.6.** Secção vertical dos diagramas de fase W-C-Co-Ni calculados com 10%(%pond.) (Co+Ni) e com uma relação %(%pond.) Co:Ni = 1:1 e 4:1, respetivamente [14].

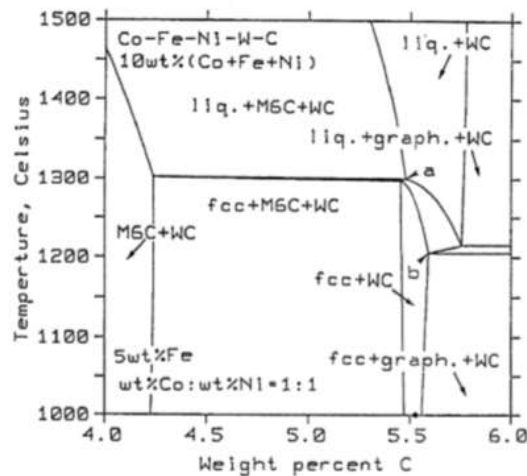
Com a adição do níquel, a característica que mais se destaca é o desaparecimento do domínio Co(CFC)+M<sub>12</sub>C+WC e também uma diminuição da temperatura mínima da linha sólido-líquido. No entanto, apesar do espaço entre os pontos a e b se manter praticamente inalterado, o ponto que representa a composição estequiométrica da mistura encontra-se fora do domínio óptimo.



**Figura 1.7.** Secção vertical do diagrama de fase W-C-Co-Fe calculado com 10% (Co+Fe) e com uma relação %(%pond.) Co:Fe = 1:1 [14].

A substituição do níquel pelo ferro leva a uma diminuição do domínio entre os pontos a e b, e à continuação inexistência da fase Co (CFC) + M<sub>12</sub>C+WC. E contribui, à semelhança do

níquel, para uma diminuição da temperatura da linha sólido-líquido e uma centralidade da composição estequiométrica na zona ótima.



**Figura 1.8.** Seção vertical do diagrama de fases W-C-Co-Fe-Ni calculado com 10%(%pond.) (Co+Fe+Ni), com 5%(%pond.) Fe e com uma relação (%(pond.) Co:Ni = 1:1 [14].

A adição do ferro resultou numa redução da zona ótima de cerca de 30% em relação ao W-C-Co; e ainda provocou um aumento da linha sólido-líquido.

### 1.1.2. Aço Ferramenta H13

O aço ferramenta H13 é um aço comum na indústria metalomecânica. O teor de C é de cerca 0,35% e os principais elementos de liga são o Crómio (5%), o Molibdénio (2%) e o Vanádio (1%). A sua composição pode incluir ainda elementos de liga como o Manganês e o Silício. Este aço é passível de tempera e revenido, podendo atingir valores de dureza de cerca 500 HV.

Para além disso, apresenta excelente tenacidade e resistência ao choque, fazendo com que este tipo de liga seja utilizado em aplicações como suporte de pastilhas de corte [18].

## 1.2. Técnicas de processamento de pós

### 1.2.1. O processo de Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia consiste no processamento de pós para formar uma liga mecânica através da utilização de um moinho e de um meio de moagem [2]. O processo foi desenvolvido na década de 60, no Paul D. Merica Research Laboratory, por uma equipa liderada por John Benjamin, cujo objetivo seria o de produzir uma superliga à base de Níquel para aplicação em turbinas de gás.

Este processo de “Mechanical Alloying” (MA), em português Síntese Mecânica que envolve a transferência de material para obter uma mistura homogénea [2], tem sido amplamente investigado e mantém como base a premissa de que as partículas metálicas podem ser fraturadas quando sujeitas a grandes valores de deformação plástica. Ainda foi John Benjamin que produziu partículas compósitas de pó partindo de quatro princípios básicos de ligação mecânica pelo processo de Moagem de Alta Energia [2]:

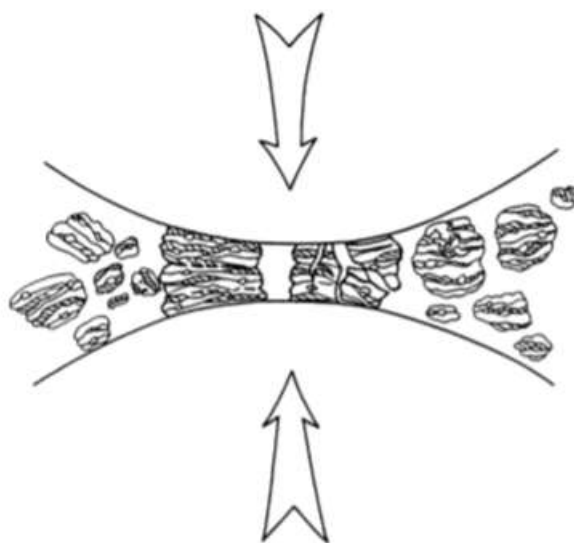
- a utilização do processo de Moagem de Alta Energia favorece a deformação plástica necessária ao processo de Soldadura a Frio e reduz o tempo de processamento;
- a utilização de uma mistura constituída por um elemento de liga principal e outros compostos em menor quantidade, de forma a reduzir a atividade do elemento, já que numa liga ou composto a sua reatividade é menor do que em metal puro;
- a erradicação do uso de “agente de superfície ativa” que iriam produzir pós suscetíveis de entrar em combustão em contacto com o ar;
- a conjugação dos processos de soldadura a frio e fratura pode produzir uma liga com uma estrutura interna refinada, típica de pós com tamanhos de partícula finos; no entanto, com um tamanho de partícula em geral grosseiro e estável.

Comparativamente ao processo de “Mechanical Alloying”, o “Mechanical Milling”, ou seja, a Moagem Mecânica define o tipo de moagem para o qual não ocorre transferência de material para a formação de uma mistura homogénea, na qual são moídos pós de composição uniforme ou em quantidades estequiométricas, como é o caso dos metais puros, intermetálicos, ou pós pré-ligados. A vantagem do “Mechanical Milling” face ao “Mechanical Alloying” é devido aos pós já estarem previamente ligados e ser apenas necessária uma redução do tamanho de partícula para atingir a homogeneidade. Quer os tempos de processamento quer as velocidades de rotação são, regra geral, menores.

Apesar do “Mechanical Alloying” e o “Mechanical Milling” serem os termos mais comuns no que toca a processos de ligação mecânica, existem ainda outros processos, dentro destes dois grandes grupos, que vale a pena referir. É o caso do “Reaction Milling” que se refere a um

processo de ligação mecânica que envolve a moagem de pós metálicos na presença de sólidos, líquidos ou gases extremamente reativos, favorecendo a reação química. Esta técnica é utilizada para sintetizar óxidos metálicos, nitretos e carbonetos, como é o exemplo da Alumina ( $Al_2O_3$ ) ou do Carboneto de Alumínio ( $Al_4C_3$ ) [2], [19]. É ainda relevante referir o processo de “Cryomilling”, no qual é utilizado um meio criogénico, como o Nitrogénio líquido, que poderá reduzir o tamanho médio de partícula para a designação de nanométrico. No entanto, caso não haja um correto controlo dos parâmetros, pode originar redução da qualidade do pó, devido à perda por via da evaporação do nitrogénio ou congelamento do dispositivo [2]. Ainda existem outras técnicas que combinam o processo de moagem com tratamentos térmicos, como é o caso do “Mechanically Activated Annealing”, do “Double Mechanical Alloying” ou do “Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis”.

Contudo, o processo de Mechanical Alloying será o usado no presente estudo. Este inicia com a colocação do(s) pó(s) a misturar no vaso de moagem, juntamente com o meio de moagem. Posteriormente, são ajustados os parâmetros de tempo, velocidade de rotação e em câmara de atmosfera controlada. É dentro do vaso que as repetidas colisões entre as bolas e o pó levam à sua fratura e à formação de novas ligações. Sempre que duas bolas colidem, uma pequena quantidade de pó, de cerca de 1000 partículas, fica “presa” entre as bolas, como demonstra a figura 1.9.



**Figura 1.9.** Representação da colisão entre duas bolas no processo de MAE [2].

Durante este processo ocorre severa deformação plástica das partículas, levando a encruamento e fratura. Inicialmente há tendência para ocorrer um aumento do tamanho de

partícula, devido ao fenómeno de soldadura a frio, mas com o decorrer do processo, as sucessivas colisões provocam encruamento e acabam por as fraturar, através de fenómenos de fadiga e fratura frágil, diminuindo o tamanho de partícula e refinando a sua estrutura. Eventualmente é atingido um equilíbrio entre a soldadura a frio e a fratura frágil, no qual a distribuição de tamanhos de partícula é estreita. Esta severa deformação plástica leva não só à refinação da estrutura cristalina, como pode também aumentar a solubilidade sólida da mistura [20]. De forma a atingir este equilíbrio necessário à produção de uma mistura homogénea, há que ajustar os parâmetros de moagem. O tipo de moinho, o meio de moagem, a velocidade de rotação, o espaço vazio do vaso, o tempo de moagem, a razão bolas-pó (BPR), a atmosfera de moagem, a temperatura de moagem, os Process Control Agents e os materiais a moer são os principais parâmetros que foram tidos em conta neste estudo [2].

Os materiais a ligar serão, naturalmente, de extrema importância para o presente estudo. No diz respeito a restrições de utilização, estas apenas têm de apresentar um tamanho de partícula inferior ao diâmetro das bolas a utilizar. Aquando do início da utilização da técnica, cerca de 15% de um material dúctil atuava como ligante. No entanto, são atualmente sujeitos a moagem com sucesso, misturas de pós totalmente frágeis, pelo que a utilização de um ligante não é, atualmente, estritamente necessária [21].

Existem três grandes tipos de combinações de pós [2]:

- mistura frágil-frágil;
- mistura frágil-dúctil;
- mistura dúctil-dúctil.

Portanto, é importante perceber os mecanismos inerentes à moagem de cada combinação de metais e ligas. No que toca a uma mistura frágil-frágil, este seria, teoricamente, a mistura cuja homogeneidade seria mais difícil de atingir, devido à natureza frágil de ambos os elementos, dificultando o processo de soldadura a frio. No entanto, quando as partículas atingem tamanhos muito pequenos, estas comportam-se de maneira semelhante a um material dúctil, impedindo a redução do tamanho de partícula a partir de um determinado tamanho, e facilitando o processo de soldadura a frio. Este tipo de mistura pode ainda produzir fases amorfas [22]. Por outro lado, uma mistura dúctil-dúctil é aquela que mais favorece o processo de soldadura a frio, representando a combinação ideal de materiais para o MA. Nesta, as partículas ficam espalmadas devido à colisão entre as bolas e à sua natureza dúctil, ficando algumas delas soldadas à superfície das bolas, diminuindo a contaminação. As restantes “placas” de partículas irão, com o tempo de moagem, se soldar a frio e formar uma estrutura lamelar, onde se pode observar um aumento do tamanho de partícula. Com o passar do tempo

de moagem, as camadas vão sendo desfeitas, e através solução sólida, intermetálicos e possibilidade de fases amorfas, é formada a ligação entre os materiais.

No entanto, é à mistura frágil-dúctil a que se deve dar mais importância na presente dissertação, estando perante uma fase frágil no carboneto de tungsténio, e fases dúcteis com o Cobalto, o Níquel e o Aço H13. Este tipo de mistura conjuga as condições das misturas anteriores, sendo que numa primeira fase da moagem o pó metálico dúctil é espalmado e o pó cerâmico frágil é fragmentado, no qual o pó fragmentado é retido dentro das lamelas formadas por partículas dúcteis, formando um revestimento por lamelas. Numa fase seguinte, à semelhança do descrito anteriormente, a fase dúctil irá sofrer encruamento e as lamelas irão ser refinadas, pelo que o espaço entre estas diminui, e, caso haja solubilidade entre as fases, ocorrerá ligação e estabilidade química. Caso contrário, a fase frágil irá dispersar-se uniformemente entre as lamelas. O processo de ligação neste tipo de misturas também depende da solubilidade sólida do componente frágil no dúctil. Caso seja baixa, o processo de ligação pode não ocorrer, como é o caso, por exemplo, do Boro no Ferro. Assim, para ocorrer ligação numa mistura frágil-dúctil é necessário não só ocorrer fragmentação do componente frágil para ocorrer difusão, mas também uma solubilidade sólida no componente dúctil [2].

### **1.2.2. Tipo de Moinho**

Existem vários tipos de moinhos que diferem em respeito à velocidade de moagem, controlo de temperatura e capacidade. Nesta dissertação o foco será no moinho planetário distribuído pela Fritsch e cujo modelo é o Pulverisette 6. O termo planetário refere-se ao tipo de movimento do vaso, já que apresenta um movimento de translação, em torno do centro da máquina, e um movimento de rotação em torno dele próprio. Estes movimentos permitem que as bolas se mexam livremente dentro do vaso e colidam entre elas e com as paredes (figura 1.10).

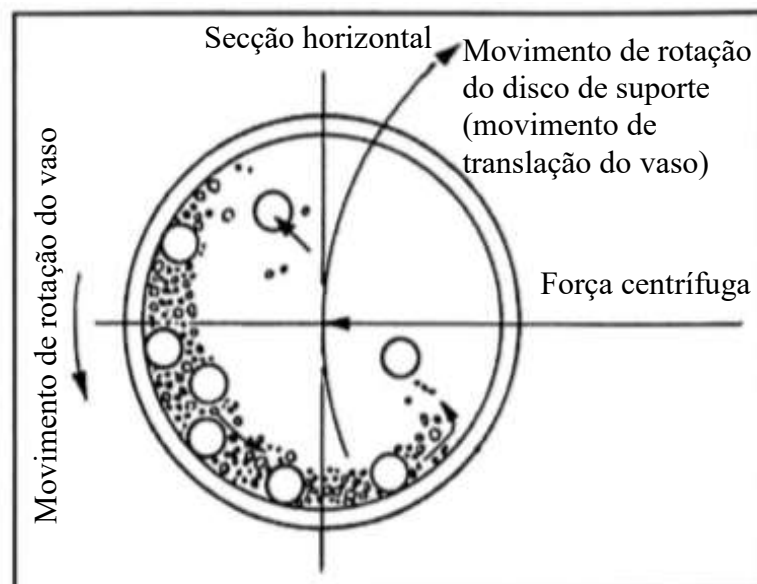


Figura 1.10. Representação do movimento do moinho durante a MAE [2].

### 1.2.3. Atmosfera de moagem

A utilização de uma atmosfera controlada no processo de moagem tem como objectivo impedir a contaminação dos pós e a formação de óxidos. Tendo em conta que no processo de moagem os pós atingem tamanhos de partícula reduzidos e têm altos índices de área de superfície, estes possuem uma reactividade elevada, não só para com o  $O_2$ , mas também para com gases como o Nitrogénio e o Hidrogénio. Os gases inertes mais comuns são o Árgon e o Hélio sendo o primeiro o seleccionado para o presente trabalho.

### 1.2.4. O meio de moagem

Como já referido anteriormente, será utilizado um moinho de bolas planetário. Desta forma, o meio de moagem serão bolas, cujo impacto no processo irá variar conforme o seu material e tamanho. Aço inoxidável, aço ferramenta, aço endurecido, aço temperado, WC-Co e aço cromado endurecido são os materiais mais comuns que constituem as bolas.

Na presente dissertação, para o meio de moagem foram utilizadas bolas de Carboneto de Tungsténio com 9% de Cobalto (WC-9Co), de forma a reduzir a contaminação. Isto porque durante a moagem de alta energia, devido às elevadas velocidades aplicadas no processo, gera-se um desgaste muito grande nas bolas, havendo mistura com o material que se solta da superfície das bolas. Geralmente são utilizadas bolas de aço inoxidável, mas como o trabalho se foca na moagem de pós de WC+Co, e este é mais duro que o aço, foram utilizadas bolas de WC-9Co, de modo a que mesmo que haja contaminação, esta não terá grande influência na

mistura final, já que será da mesma natureza dos pós inicialmente sujeitos à moagem, não havendo alterações significativas. Esta hipótese é confirmada pela experimentação levada a cabo por Joel Puga, que, utilizando as mesmas bolas que na presente dissertação, não detetou contaminação dos pós até 20 horas de moagem [13].

O tamanho das bolas é também um parâmetro que deve ser tido em conta. Bolas maiores irão produzir impactos mais fortes devido ao seu maior peso, transferindo uma maior quantidade de energia no impacto. No entanto, a utilização de bolas de baixo diâmetro favorece a formação de uma fase amorfa em misturas dúctil-frágil. Por sua vez, a utilização de diferentes tamanhos de bolas, para além de aumentar a aleatoriedade do processo, minimiza a soldadura a frio e a quantidade de pó que fica aderente à superfície das bolas.

#### **1.2.5. Relação bolas-pó (BPR)**

A relação bolas-pó, ou BPR (do inglês “ball-to-powder weight ratio”) é um parâmetro que influencia principalmente o tempo de moagem. Isto é, quanto maior o BPR, menor o tempo de moagem necessário para se atingir um determinado objetivo. Um aumento na proporção de peso das bolas gera também um aumento de colisões por unidade de tempo, acelerando o processo.

#### **1.2.6. Velocidade de rotação**

De uma forma aproximada quanto maior a velocidade de rotação, maior a energia libertada no processo de moagem. No entanto, esta relação não é linear, visto que a partir de um determinado patamar de velocidade, as bolas perderão o seu movimento livre no vaso para se encostarem às paredes e percorrerem apenas esse trajeto, diminuindo em grande parte as colisões que levam à constante soldadura a frio e fratura frágil, como referido anteriormente. Desta forma, a velocidade deve ser inferior a este patamar de modo a se conseguir maximizar as colisões [2]. Ainda, é necessário ter em conta que nem toda a energia libertada será útil, ou seja, haverá, para além da energia transmitida pelas colisões, dissipação de energia sob a forma de calor, resultando num aquecimento do pó, do meio de moagem e do vaso. Este aumento de temperatura pode ser, ou não, benéfico, dependendo da mistura com que se trabalha.

Um aumento de temperatura pode levar também a um incremento da ductilidade do material constituinte dos pós e por sua vez a um aumento da influência do fenómeno de soldadura a



frio. Durante o processo de moagem pode ainda ocorrer um fenômeno denominado de recristalização dinâmica. Este fenômeno provoca a formação de uma nova estrutura cristalina através de deformação plástica a elevada temperatura [23]. Com o aumento da velocidade de rotação, aumenta a energia libertada e conseqüentemente a temperatura no vaso, favorecendo este fenômeno, que pode levar a um aumento do tamanho do grão e a uma diminuição das tensões internas [24]

### **1.2.7. O tempo de moagem**

O tempo de moagem é também um dos parâmetros principais do processo, uma boa seleção do tempo de moagem permitirá balancear o processo de fratura frágil com o da soldadura a frio, para obter a melhor homogeneização possível. É necessário ter ainda em conta que quanto maior o tempo de moagem, mais suscetível à contaminação estará o pó.

Para além disso, quanto maior o tempo de moagem, mais fino será o pó resultante, seguindo uma razão exponencial inversa, tal que a taxa de redução do tamanho de partícula diminui com o tempo, sendo possível atingir estruturas nanocristalinas utilizando tempos de moagem da ordem das 100 horas [25].

### **1.2.8. Espaço vazio do vaso**

Apesar de não ser um dos parâmetros que mais influencia o resultado final da moagem, é necessário garantir que existe espaço suficiente no vaso para que haja movimento livre das bolas e do pó, de modo a que seja libertada a maior energia possível no impacto. Caso não seja garantido este espaço e esta liberdade de movimento, há restrição do processo através da redução da energia total libertada. Apesar de não haver uma otimização deste volume livre, através da repetição e da experiência, é comum deixar cerca de 50% do volume do vaso livre [2].

### **1.2.9. Agentes Controladores de Processo**

Os Agentes Controladores de Processo, ou, do inglês, Process Control Agents (PCA) são, tal como o nome indica, substâncias que são adicionadas ao processo de moagem para controlar a soldadura a frio. Podem também ser denominados de lubrificantes e podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, e, fisicamente, a sua função é envolver a superfície das partículas inibindo desta forma a sua aglomeração e retardando o efeito da soldadura a frio.

Geralmente, são e compostos orgânicos, como o etanol, o metanol, o ácido esteárico e o hexano, representando entre 1 e 5% em peso da carga total de pó. Segundo Suryanarayana et. al [2], a utilização de um PCA não é necessária quando os materiais são frágeis, já que não

irá induzir uma redução no tamanho de partícula, ao contrário do que acontece com os materiais dúcteis, em que a utilização de uma quantidade considerável de PCA (até 5%), pode reduzir o tamanho de partícula até cerca de três ordens de grandeza, como se pode comprovar na figura 1.11, onde se utilizou ácido esteárico como PCA [26]. No entanto, isto apenas acontece caso o PCA utilizado esteja acima de um valor crítico, caso contrário o tamanho de partícula aumenta devido ao fator predominante de soldadura a frio.

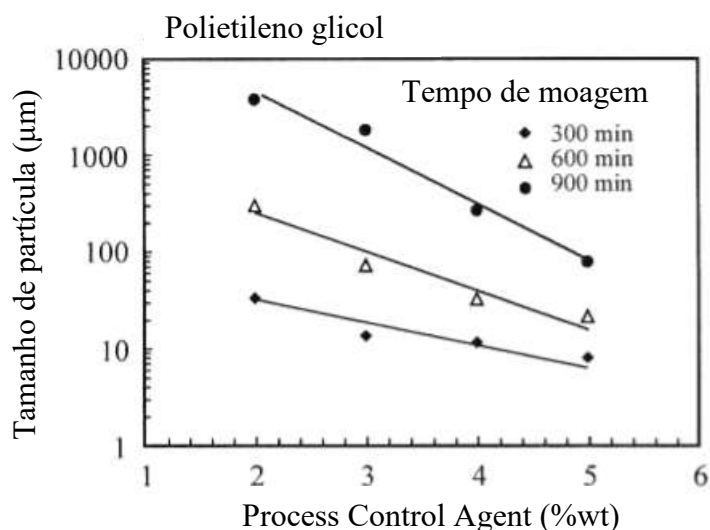


Figura 1.11. Variação do tamanho de partícula com a quantidade de PCA [26].

Para além de compostos orgânicos, o nitrogénio líquido é também utilizado de forma a criar um arrefecimento criogénico. Este arrefecimento, ou “Cryomilling” como referido anteriormente, diminui o tamanho de partícula, visto que favorece em grande parte a fratura frágil ao invés da soldadura a frio, podendo mesmo o tamanho de partícula ser reduzido até atingir valores inferiores a 100 nm.

### 1.2.10. Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é um parâmetro que é necessário ter em conta durante o processo de moagem, devido à existência de processos de difusão. Apesar de ser o parâmetro mais difícil de controlar é necessário saber de que forma outros irão influenciar a variação de temperatura. Apesar de não haver muita informação acerca deste tema, foram realizados estudos que relacionaram a variação de temperatura com a variação solubilidade sólida de pós metálicos, concluindo que um aumento de temperatura induz uma diminuição da solubilidade sólida. Por exemplo, durante a moagem de uma mistura de pós de Cobre e Prata (Cu-

37at%Ag) num moinho planetário foram obtidas fases amorfas e cristalinas (soluções sólidas sobressaturadas) à temperatura ambiente. No entanto, ao aumentar a temperatura para 200°C apenas foi obtida uma solução sólida com 8% do total de prata, representando uma diminuição significativa da solubilidade [27].

### **1.3. Sinterização**

Através dos diagramas de fase, facilmente se conclui que é necessária uma temperatura mínima de sinterização da ordem de 1400°C, de forma a ocorrer sinterização em estado líquido. No entanto, não é apenas esta que irá conduzir à consolidação da mistura. Existe ainda sinterização em estado sólido, que ocorre quando a temperatura é ligeiramente inferior à linha sólido-líquido, e na qual há mecanismos de difusão que é preciso ter em conta – sinterização em fase sólida e líquida.

#### **1.3.1. Sinterização no estado sólido**

Segundo Meredith e Milner, et al. [28], existem três fases principais no processo de sinterização em estado sólido. É importante ainda salientar que o mecanismo de sinterização em estado sólido não ocorre isoladamente, não sendo possível analisá-lo de per si sem a influência da sinterização em estado líquido, e, conseqüentemente, a conjugação de ambos os fenómenos. A densificação inicial, deve-se à difusão interpartículas. Nas fronteiras das partículas de WC ocorrem em regiões ricas em cobalto, induzindo uma densificação localizada ou a uma agregação das partículas. O tamanho destes agregados depende do tamanho e distribuição do cobalto. Posteriormente, numa segunda fase, ocorre o colapso e enchimento dos espaços à temperatura eutética, quando o cobalto se dissolve nos carbonetos e forma líquido eutético que flui para os espaços vazios. Finalmente, numa terceira fase, há difusão que leva à densificação dos agregados formados na primeira fase, provocando uma sinterização mais lenta [1], [7], [28].

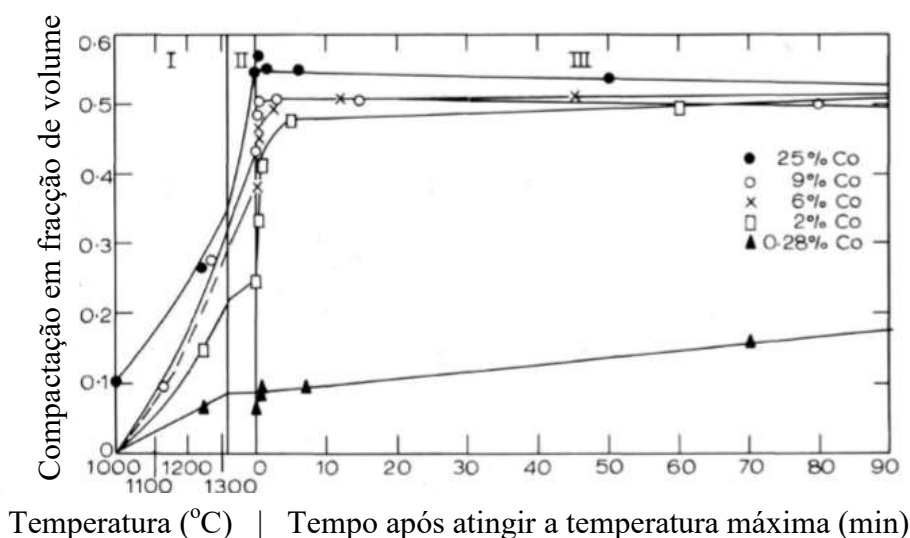
#### **1.3.2. Sinterização em estado líquido**

A sinterização em estado líquido ocorre quando a temperatura de sinterização ultrapassa a linha eutética, provocando a fusão parcial e criando uma fase líquida. Esta fase irá facilitar o transporte de material e a difusão, levando a uma melhor densificação. Durante a sinterização em estado líquido a fase líquida rica em cobalto flui de regiões com mais cobalto ou tamanhos de grão menores para zonas com menos cobalto ou tamanhos de grão mais grosseiros. Quer o tungsténio quer o carbono estabilizam a fase CFC do cobalto, que se forma a alta temperatura,

[10]. Assim que a fase líquida penetra os limites da partícula, é desenvolvida uma força capilar que leva a um reposicionamento das partículas de modo a ocorrer agregação na presença da fase líquida. Apesar da reprecipitação da fase sólida ocorrer em conjunto com a agregação, os efeitos desta predominam durante a fase de densificação (início da sinterização em estado líquido). De maneira a ocorrer desenvolvimento de uma estrutura de carbonetos mais uniforme e com melhor distribuição de ligante é necessário manter a temperatura acima do nível da linha eutética. Esta microestrutura irá apresentar um maior crescimento de grão quando comparada com o tamanho de partícula do pó original. Este crescimento de grão é dependente do tempo de sinterização e da temperatura, sendo necessário prevenir os efeitos do “oversintering” e do “undersintering”, isto é, quando o tempo de sinterização é demasiado ou insuficiente, respetivamente. Desta forma, é necessário garantir que o tempo seja suficiente para que haja densificação, mas deve ser o mínimo possível de modo a limitar o crescimento do grão, que irá ter um efeito negativo nas propriedades mecânicas [29].

De forma a atingir a densificação completa por sinterização em fase líquida é necessário cumprir três requisitos: a existência de uma quantidade apreciável de fase líquida, a solubilidade do sólido no líquido, e elevada molhabilidade [30].

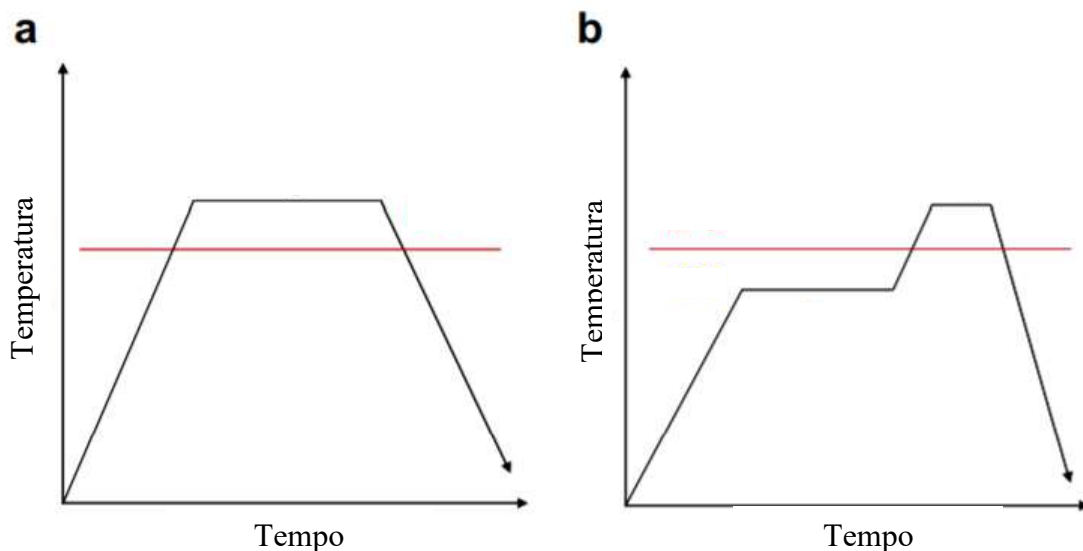
A figura 1.12 representa os estados de densificação do WC-Co com diferentes quantidades de cobalto, dividindo o processo em 3 fases: a primeira enquanto a temperatura se encontra inferior à linha eutética, uma segunda fase que representa densificação quando a temperatura se encontra na linha eutética e uma terceira fase quando a temperatura ultrapassa a linha eutética [28].



**Figura 1.12.** Representação gráfica dos três estados de ensifcação de ligas WC-Co, com diferentes quantidades de Cobalto como ligante [28].

### 1.3.3. Técnica de Sinterização

Como já foi referido anteriormente, é necessário controlar o tempo e a temperatura de sinterização de modo a que não ocorra um crescimento excessivo do tamanho de grão. Desta forma, é comum utilizarem-se técnicas de sinterização como a sinterização em duas fases. Esta é uma técnica na qual o tempo necessário para atingir densificação completa durante a Sinterização em fase líquida é reduzido através do aumento da densidade de compactação durante a sinterização em fase sólida [13]. Estes efeitos traduzem-se num aumento do tempo de sinterização a uma temperatura inferior à da linha eutética face ao tempo no qual a amostra está sujeita a uma temperatura superior à da linha eutética e que irá desencadear o mecanismo de sinterização em estado líquido, garantindo uma maior densificação antes de este mecanismo ter efeito, tal como demonstra a figura em baixo [31]:



**Figura 1.13.** Sinterização convencional (a) vs Sinterização em duas fases (b). A linha vermelha representa o ponto de fusão do ligante [13].

De acordo com Yang et.al [31], esta técnica permite atingir 99% de densificação mantendo a temperatura acima da linha eutética apenas durante meia hora, impedindo assim o crescimento descontrolado do grão.

## 2. MÉTODOS E PROCESSOS

O presente estudo está dividido em dois grandes grupos: a preparação dos pós e a sua consolidação. Para a preparação dos pós o processo eleito foi a moagem de alta energia, que foi devidamente parametrizada, os pós foram caracterizados antes e após o processo de moagem. A consolidação dos pós, realizada por sinterização após a moagem, será também devidamente caracterizada.

Desta forma, este capítulo descreve em pormenor a composição dos pós (WC e H13); os parâmetros MAE; a escoabilidade dos pós; os parâmetros sinterização; a caracterização das amostras consolidadas; e os processos utilizados nesta mesma consolidação.

### 2.1. Caracterização dos pós

Como já foi referido anteriormente, o foco da dissertação será o processamento de pós de WC e H13. Para tal, é necessário conhecer a sua composição, densidade (obtida por picnometria de hélio) e granulometria (Tabelas 2.1 e 2.2)

**Tabela 2.1.** Caracterização dos pós de WC e H13.

Pó	Fornecedor	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Densidade ( $\text{kg/m}^3$ )
WC-8Co	Palbit	5.52	16200
H13	SLM Solutions	32.1	7900
Ni	OSPrey	40.0	8900

**Tabela 2.2.** Composição dos pós de WC e H13 [32].

Composição (%pond.)	Fe	C	Cr	Mn	Mo	Si	V	W	Co
H13	Restante	0.410	5.000	0.420	1.340	1.060	0.990	-	-
WC-8Co	-	6.15	-	-	-	-	-	Restante	8

## 2.2. Processamento dos pós:

O processamento dos pós ocorreu em duas fases distintas: a moagem de alta energia, (prensagem uniaxial) e a sinterização.

### 2.2.1. Moagem de Alta Energia

Com base no trabalho de Joel Puga et.al [13], foi efetuada a parametrização da moagem. Desta forma, os parâmetros utilizados estão compilados na tabela 2.3. Outros estudos sugerem também a utilização de parâmetros semelhantes em misturas de WC e níquel, embora não esteja presente o Cobalto na mistura [33],

**Tabela 2.3.** Parâmetros utilizados na Moagem de Alta Energia

Parâmetros de Moagem	
Velocidade	350 rpm
Tempo	6, 8 e 12 horas
Atmosfera	Árgon, a 0,2 Pa com purga prévia durante 2 min.
PCA	Etanol 0-5% (%pond.)
BPR	10:1
Modelo	FRITSCH Pulverisette 6
Espaço do vaso livre	50%

Todas as moagens efetuadas continham entre 80 a 120 g de pó, e o BPR manteve-se sempre constante. O modelo utilizado para a moagem está representado na figura 2.1. Apesar da literatura referir o ácido esteárico como um dos PCAs mais utilizados, optou-se por usar o etanol devido à dificuldade de eliminar o ácido esteárico durante o processo de sinterização, podendo este contaminar os pós/consolidado e, devido à elevada temperatura necessária para retirar o ácido, há risco de ocorrer difusão de carbono durante o processo, favorecendo a formação de grafite. Desta forma, o etanol que é extremamente volátil e não representa perigo de contaminação, assumiu um papel de PCA.



**Figura 2.1.** Imagem do equipamento de moagem Pulverisette 6 da Fritsch [34].

### **2.2.2. Análise microestrutural da mistura**

Após a moagem, os pós foram sujeitos a difração raios X (XRD), num equipamento da PANalytical X'Pert PRO, e a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), num equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM, de forma a averiguar as fases e a microestrutura após mistura (MAE).

### **2.2.3. escoabilidade**

Tendo em vista o fabrico aditivo a escoabilidade dos pós torna-se um fator fundamental para o sucesso do processo. Isto porque num processo aditivo é necessário garantir a deposição homogénea das camadas, que são formadas através da utilização de um distribuidor de pós (recoater) que alinha a camada de acordo com um medidor [35]. Caso não haja escoabilidade suficiente dos pós a depositar, a camada não fica homogénea, levando a defeitos no processo. Dado que o presente estudo visa a otimização de misturas em gradiente para produção por SLM, é importante conhecer de que maneira se pode corretamente estudar e avaliar a escoabilidade dos pós, já que uma avaliação tendo apenas em conta o tamanho de partícula e a sua morfologia pode revelar-se insuficiente [36].



Apesar da importância da escoabilidade para o processo de SLM, que tem vindo a ganhar importância nas últimas décadas, não existe uma medida generalizada para a escoabilidade nem um método único para a avaliar. Para além disso, diferentes métodos podem estimar diferentes valores de escoabilidade, fazendo com que dois materiais A e B possam alternadamente ter a melhor escoabilidade, dependendo do método utilizado para a avaliação [37]. Desta forma, optou-se por recorrer a dois tipos de avaliação: uma avaliação visual, auxiliada por uma escala de 1 a 4 e proposta por Spierings et.al 2015 [38], que avalia directamente a agregação dos pós segundo a escala presente na tabela 2.4; e uma avaliação através do método Flodex, que determina um índice de escoabilidade através do diâmetro mínimo do buraco através do qual o pó consegue fluir livremente. O equipamento, concebido pela Hanson Research que está representado na figura 2.2, apresenta-nos um método simples que se baseia no facto de, para haver queda do pó pelo efeito da gravidade, é necessário que o seu peso seja superior à fricção entre as partículas, que se traduz pela seguinte equação [39]:

$$\pi r^2 h d g \geq 2 \pi r h k, \quad (2.1)$$

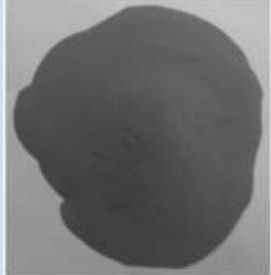


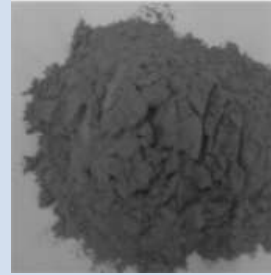
Na qual:

*h* = altura do cilindro  
 $\pi r^2 h$  = volume do cilindro  
*g* = aceleração da gravidade (980 cm/s<sup>2</sup>)  
*d* = densidade do pó não batido  
 $2 \pi r h$  = área de superfície do cilindro  
*k* = coeficiente de fricção  
*r* = raio do buraco

Simplificando a equação obtemos:

$$k \leq 490rd, \quad (2.2)$$

**Tabela 2.4.** Tabela representativa da avaliação visual proposta por [38].

$\phi=1$ – excelente escoabilidade; sem formação de aglomerados	$\phi=2$ – escoabilidade suficiente; formação de pequenos aglomerados	$\phi=3$ – escoabilidade crítica/mínima; formação de aglomerados maiores e de forma mais comum	$\phi=4$ – escoabilidade insuficiente para Processos Aditivos; grande parte do pó forma aglomerados
			



**Figura 2.2.** Imagem representativa do equipamento de análise do coeficiente de escoabilidade [40].

#### **2.2.4. Compactação dos pós:**

Para se proceder à compactação dos pós utilizou-se uma prensa uniaxial do Instituto Pedro Nunes (IPN), utilizando pressões de 87 e 125 MPa e mantendo esta pressão durante 1 minuto, de modo a se poder comparar e avaliar a pressão mais correta para este tipo de misturas. O molde utilizado é de aço inox e tem 25 mm de diâmetro.

#### **2.2.5. Sinterização**

Para a sinterização dos pós optou-se por uma sinterização em duas fases, de forma a inibir o crescimento de grão, através da manutenção da temperatura de sinterização abaixo da linha eutética do diagrama de fases do WC durante um longo período de tempo. O forno de sinterização utilizado encontra-se no IPN e é um equipamento modificado de forma a ser possível a usar uma atmosfera controlada com Árgon e com temperatura máxima é 1800°C. A figura 2.3 mostra o equipamento utilizado e a tabela 2.5 as condições de sinterização.



Figura 2.3. Imagem do forno utilizado para a sinterização [41].

Tabela 2.5. Condições de Sinterização

Temperatura máxima	1450 °C
Tempo total	1505 min
Atmosfera	Árgon (Ar)
Taxa de aquecimento	5 °C/min
Taxa de arrefecimento	10 °C/min

A figura 2.4 permite uma melhor compreensão do ciclo térmico do processo de sinterização, assim como de cada uma das suas etapas. As siglas LPS e SSS referem-se aos fenómenos de sinterização no estado líquido (*Liquid Phase Sintering*) e sinterização em estado sólido (*Solid State Sintering*).

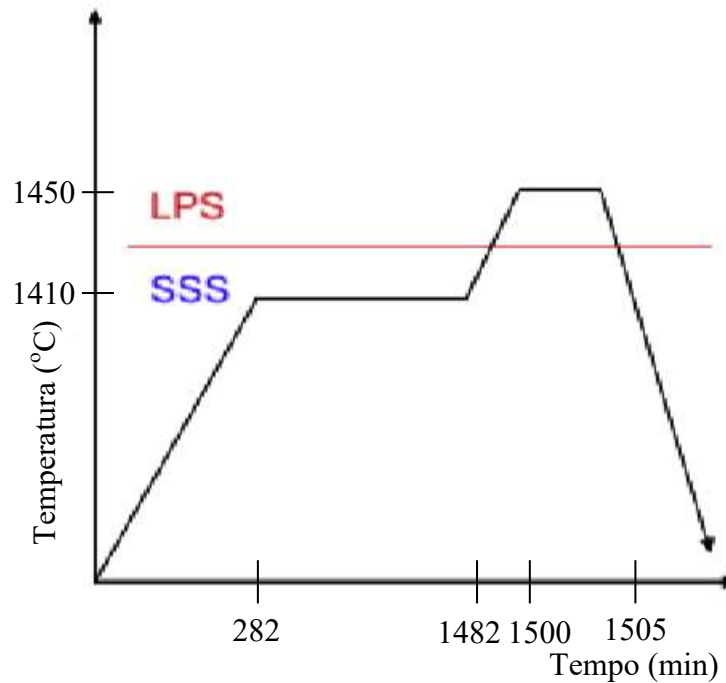


Figura 2.4. Gráfico representativo do processo de sinterização [13].

### 2.2.6. Avaliação após sinterização

A densidade após sinterização foi avaliada pelo método de Arquimedes, partindo da premissa de que o volume da amostra é igual ao volume de água deslocado. A medição das massas foi efetuada através de uma balança digital com precisão até à décima de miligrama. Para a obtenção destes valores, foi utilizada a seguinte equação:

$$\rho_a = \frac{m_a}{\frac{m_a - m_{a,H_2O}}{\rho_{H_2O}} - \frac{m_v}{\rho_v}} \quad (2.3)$$

Onde,

$\rho_a = \text{densidade da amostra}$

$m_a = \text{massa da amostra sem verniz}$

$m_{a,H_2O} = \text{massa da amostra com verniz em água}$

$\rho_{H_2O} = \text{densidade da água à temperatura ambiente}$

$m_v = \text{massa do verniz}$

$\rho_v = \text{densidade do verniz à temperatura ambiente}$

De forma a comparar as misturas sinterizadas, procedeu-se à avaliação não só da densidade como também da microdureza. Neste caso, com o auxílio de um microdurómetro Vickers que permite a obtenção do valor de dureza Vickers (HV). A carga utilizada foi de 10 N (HV1) e o tempo de manutenção da carga de 15 s. As amostras que não foram sujeitas a Prensagem Uniaxial foram montadas em resina de modo a existir uma base de apoio fixa. Todas as amostras foram posteriormente polidas, assegurando a existência de uma face horizontal e polida. Cada mistura foi sujeita a 5 indentações. tabela 2.4

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Moagem de Alta Energia**

Para a primeira fase do estudo os pós foram sujeitos ao processo de Moagem de Alta Energia (MAE). Para tal, é necessário recorrer a uma preparação prévia dos pós, com as diferentes composições a serem estudadas. A tabela 3.1 apresenta todas as composições de pós preparadas e sujeitas ao processo de moagem, de acordo com os parâmetros apresentados anteriormente. As composições podem ser divididas em dois grupos, cuja distinção se fundamenta na presença ou não do elemento Níquel (Ni). Foi sempre tida em conta a relação em peso de H13 versus WC+Co ou (WC+Co)+Ni, até um máximo de 30% de H13 martensítico. De ora em diante far-se-á referência às misturas através da combinação do grupo (A ou B) e o número do ensaio (N<sup>o</sup>y).

**Tabela 3.1.** Misturas função do teor em H13 e Ni.

Grupo	Ensaio	WC (gr)	H13 (gr)	Ni (gr)	Total de pó (gr)	% pond. de H13	Etanol (%pond .)	Tempo (h)
<b>A</b>	1	72	8	0	80	10	0	6
	2	90	10	0	100	10	5	6
	3	108	12	0	120	10	3	6
	4	85	15	0	100	15	5	6
	5	80	20	0	100	20	5	6
	6	80	20	0	100	20	5	6
	7	75	25	0	100	25	5	6
	8	70	30	0	100	30	5	6
<b>B</b>	1	85	10	5	100	10	0	12 (6Ni+6 H13)
	2	80	15	5	100	15	0	8
	3	80	0	4	84	0	0	6
	4	80	0	5	85	0	0	6
	5	85	0	5	90	0	0	6 (Ni)
	6	85	0	5	90	0	0	12
	7	85	0	5	90	0	5	6
	8	90	10	2	102	9.8	0	6
	9	90	10	2	102	9.8	5	6

No grupo A, onde as moagens foram realizadas sem níquel, diferentes misturas (WC+Co)+H13 foram sujeitas a MAE e analisado o seu comportamento após moagem.

Os pós A1, A2 e o A3 foram caracterizados, no que concerne os 2Ss relacionados com o tamanho de partícula, ficando demonstrado que o d50 da mistura é micrométrico (1,54 µm), e já bastante inferior mesmo ao do WC+Co de partida, ou seja que o mecanismo de fratura prevaleceu sobre o de soldadura. Além disso, apresenta uma percentagem elevada de partículas de pó submicrométricas. Há que realçar que a área da superfície específica do pó sofreu um aumento significativo.

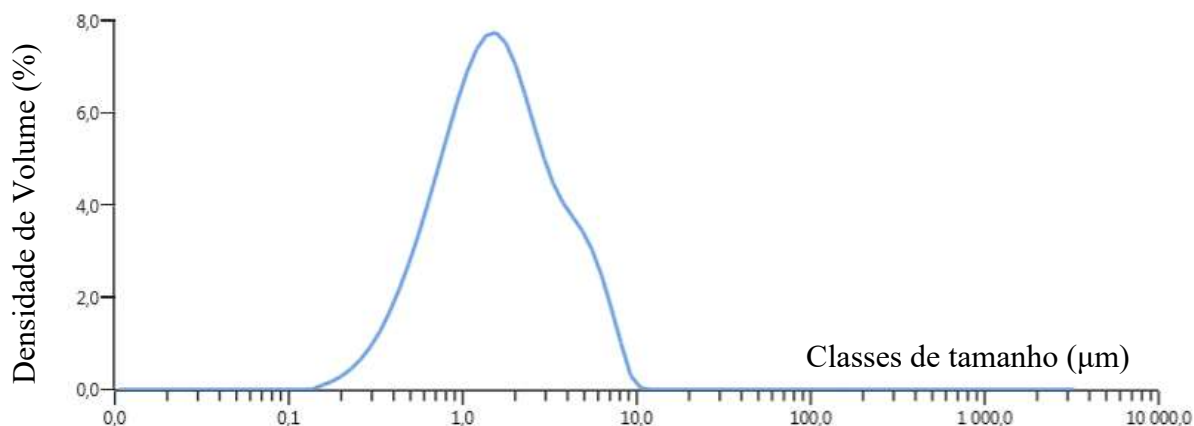


Figura 3.1. Distribuição granulométrica de A3.

A partir dos 10% de H13 o processo de moagem não foi bem-sucedido. Durante o processo de remoção do pó, este reagiu com o  $O_2$  presente na atmosfera e deu lugar a uma reação exotérmica, ou seja, a uma combustão. Para ocorrer este tipo de reação é necessário que haja a dissociação do WC em W+C, libertando o carbono. Esta hipótese é suportada pela análise do difractograma de raios X, que mostra a formação de compostos como o óxido de tungsténio,  $WO_3$  e o óxido de tungsténio e cobalto,  $CoWO_4$ , ou seja, compostos que se formaram por perda de C em benefício do oxigénio.

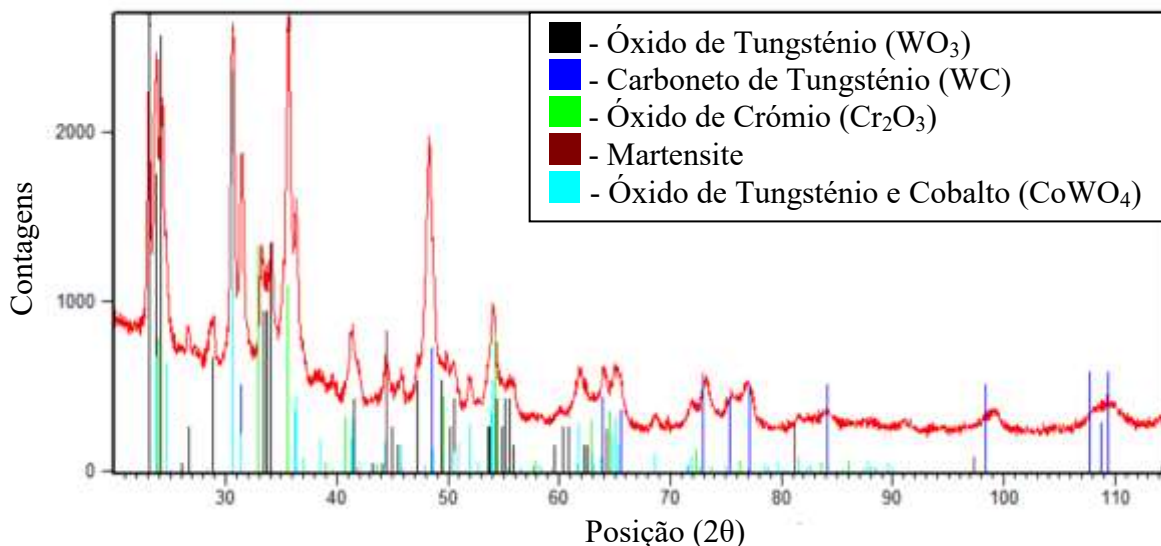


Figura 3.2. Análise por difração raios X da amostra A5.



A dissociação pode ser devida, a dois fatores concomitantes. Por um lado, à remoção do cobalto resultante da pré mistura entre o WC e Co, que se distribui preferencialmente na superfície do WC, como foi constatado por outros autores, mesmo para tempos curtos de mistura [42]. Por outro, e a um elevado coeficiente de atrito entre as partículas, motivado pela eventual remoção parcial ou total do Co da superfície do WC pelos pós de H13 martensíticos (540 HV), com uma dureza muito mais elevada que a do cobalto (253 HV). Em consequência, há um aumento de temperatura dentro do vaso, que age a favor da dissociação do WC, que possui uma energia de dissociação baixa (37,7 kJ/gr.atom.) e a formação do óxido de tungstênio,  $WO_3$ . Este coeficiente de atrito aumenta com a superfície específica do pó.

No entanto, a remoção do Co para teores da ordem de 10% pode não ter sido significativo e o calor libertado pelo atrito interparticular não suficiente para a decomposição do WC. Contudo, durante moagem do WC+Co para teores mais elevados de aço H13 na mistura, será expectável que o pó sofra não só uma fratura mais significativa do que para menores teores de aço, mas também uma maior decomposição do WC, tal como o observado.

Em conclusão, no grupo A as misturas com menores teores em H13 não contribuíram para a decomposição do carboneto de tungstênio, logo não ocorre a sua oxidação.

Do comportamento observado, poder-se-á inferir que é o % de aço H13, influi significativamente na decomposição do WC durante o MAE.

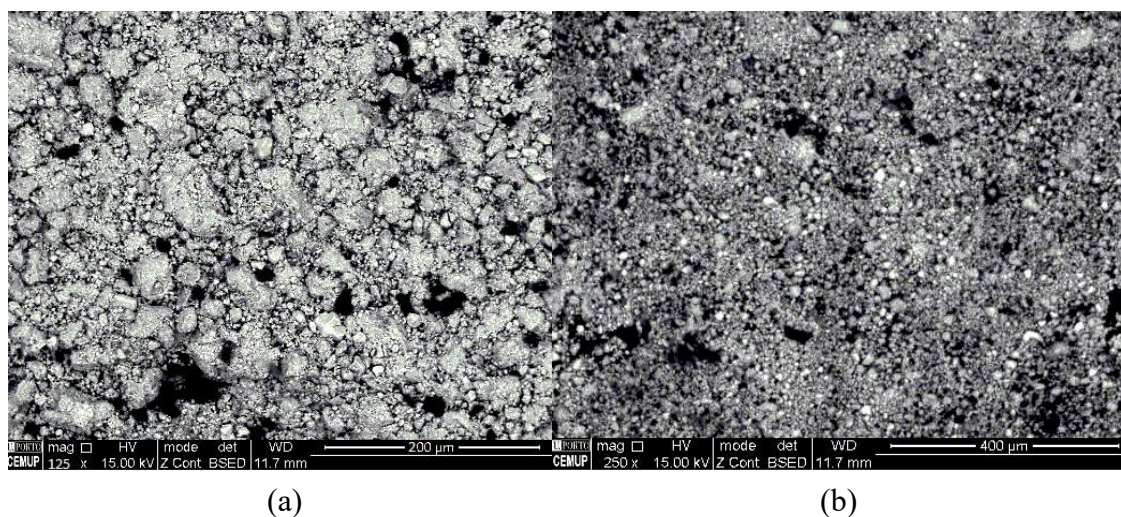
De forma a ajudar a combater o processo de dissociação, para teores mais elevados de H13 na mistura, foi introduzido um novo elemento: o níquel. Elemento que é considerado como uma boa alternativa ou reforço ao cobalto, ligante típico do carboneto de tungstênio. Assim, seria esperado que este elemento tivesse um comportamento mais afável com o WC, na medida em que favorecesse um melhor revestimento do WC, logo uma melhor proteção contra a dissociação deste composto pela presença de teores mais elevados de H13 na mistura. De notar que foi demonstrado, como se constará em seguida, que a presença do Ni em misturas com WC+ Co contribui para o aumento da sua escoabilidade, ou seja, diminui o coeficiente de atrito e a tendência para a aglomeração dos pós. Por outro lado, o níquel até tem um efeito positivo durante a sinterização, já que pode diminuir a formação de polimorfos associados fase eta.

O efeito da adição de níquel de 5% (%pond.), foi analisada inicialmente para dois teores de H13, um onde a decomposição significativa do WC não ocorre (A1) e outro onde tal foi visível (A4). A adição de Níquel (mistura B2) provou ser bem-sucedida, já que impediu a dissociação e o processo de combustão que ocorria na A4. No entanto, acabou por induzir um

novo problema, que impossibilita novamente a sua utilização como pó no processo de SLM. Na verdade, o fenómeno de soldadura a frio prevaleceu sobre a fratura frágil, fazendo com que o resultado da moagem fosse pó aglomerado com Ni, que revestiu o vaso do moinho. Na verdade, o Ni decresce a remoção de Co, para o mesmo teor de aço, funciona como se fosse adicionado ao WC uma maior quantidade de ligante dúctil, logo propenso para a ligação ao vaso de moagem. Tal ocorreu mesmo para as moagens B8 e B9 (onde a relação WC+Co/ H13 era semelhante às que não induziam decomposição do WC+Co).

Como referido anteriormente, para o processo de moagem ser bem-sucedido é necessário haver um equilíbrio entre o fenómeno de soldadura a frio dos pós e sua fratura frágil. A utilização de materiais mais dúcteis na mistura irá diminuir os efeitos da fratura frágil, fazendo com que prevaleça a soldadura a frio. No caso em estudo, a soldadura a frio induziu uma consolidação dos pós.

O efeito da presença de 10% H13 com tempo de moagem (12 h = 6 h após adição de Ni e 6 h após adição de H13) é fundamental para o tamanho final de partícula e de pó como está patente na figura 3.3. B4 foi sujeita a apenas 6 horas e a B1 a 12 horas de moagem.



**Figura 3.3.** Micrografias de B4 com amplificação de 125x (a) e B1 com amplificação de 250x (b) (SEM); B4 foi sujeita a apenas 6 horas e a B1 a 12 horas de moagem.

Para melhor compreender o efeito da adição do Ni as moagens do grupo B podem ainda ser divididas em outras duas categorias: de mistura binária e ternária. As moagens de mistura ternária são compostas pela mistura dos três materiais sujeitos a um único processo de moagem, enquanto que as de mistura binária são moagens faseadas, isto é, o pó de WC+Co

foi inicialmente sujeito a moagem apenas com o pó de níquel, com o objetivo de criar um revestimento, de forma a diminuir o atrito, para esta mistura ser sujeita a uma segunda moagem, com parâmetros iguais, com o pó de H13.

Inicialmente, o processo faseado de mistura aparentemente pareceu resolver o problema da mistura com Ni, já que a mistura B1 demonstrou uma moagem bem-sucedida, cujo produto final foi pó e não um aglomerado. Esta abordagem foi a única que resultou em pó.

Na verdade, a realização de novas misturas binárias com diferentes quantidades de níquel demonstrou-se infrutífera, já que resultou novamente em soldadura/aglomeração dos pós.

Em consequência, a ligação interpós está diretamente relacionada com o teor Co+Ni, mas há que demonstrar a reprodutibilidade do mistura/processo.

### 3.2. Escoabilidade

De todas as moagens realizadas, apenas duas delas resultaram em pó passível de ser sujeito a SLM, sem demonstrar consolidação: foram elas as amostras A3 e B1. De forma a estudar a sua aplicabilidade no processo de Fusão Seletiva por Laser, é necessário avaliar a sua escoabilidade, e compará-la com os pós originais, antes de sujeitos ao processo de moagem, que servirão como grupos de controlo.

Após a avaliação pelo método Flodex e por análise visual, segundo a escala apresentada no capítulo Métodos e Processos, os resultados foram compilados na tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Análise da Escoabilidade das misturas.

Mistura	Escoabilidade Visual ( $\phi$ )	Coefficiente de atrito interna, $k$ ( $\text{g}/\text{cm}^*\text{s}^2$ )
WC-8Co	3	3171
H13	1	467
Ni	1	490
A3	3	2481
B1	3	2724

Através da análise da tabela 3.2. é visível que os pós sujeitos ao processo de MAE (A3 e B1), devido aos seus reduzidos tamanhos de partícula e, conseqüentemente, valores elevados de superfície específica, apresentam uma escoabilidade não indicada para processos de Fusão Seletiva por Laser, já que não irão formar uma camada homogénea de pó, levando a defeitos

críticos na peça. Apesar de insuficiente, há uma redução do valor do coeficiente de atrito interna com o processo de MA.

Além disso, a escoabilidade visual nem sempre é uma aproximação viável à escoabilidade, o que é expectável, tendo em consideração a escala ser muito grosseira, já que o pó original de WC-8Co aparenta ter melhor escoabilidade que as amostras moídas.

Com base o trabalho realizado por Gonçalo Oliveira et.al 2017 [35], os valores mostrados na tabela 3.2 antevêm uma extrema dificuldade na deposição da camada de pó pelo distribuidor (recoater) do SLM, levando a que a camada de pó não fique homogénea resultando em defeitos significativos na peça final. Desta forma, e considerando também que apenas duas misturas estariam aptas, nenhuma destas foi sujeita ao processamento por Fusão Seletiva por Laser.

### 3.3. Avaliação da densidade e da microdureza após sinterização

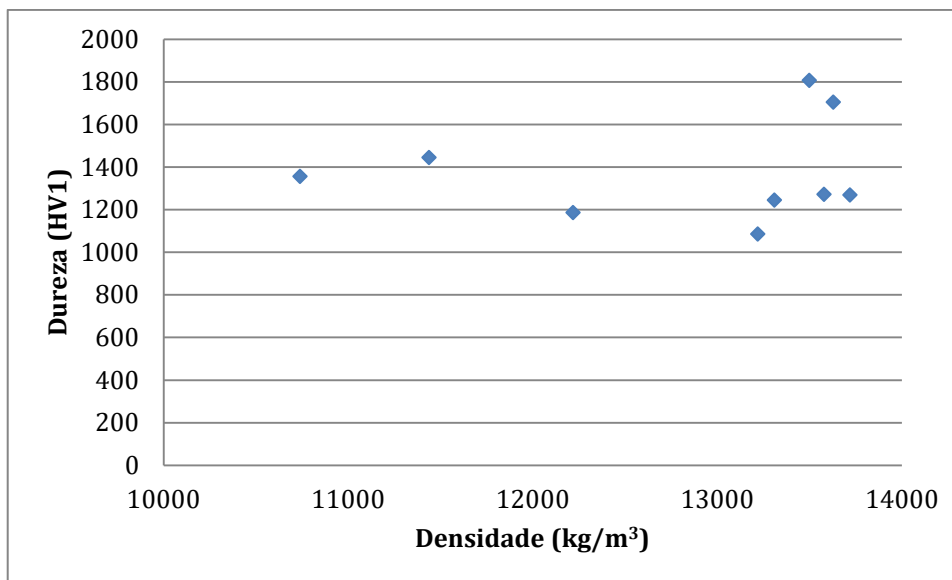
Apesar do processo de moagem não produzir os resultados esperados para a aplicação desejada, é necessário estudar e compreender o efeito do MAE para os materiais estudados, nas propriedades após sinterização. Assim, as misturas que permaneceram sob a forma de pó (A3 e B1) foram primeiramente sujeitas a prensagem, com os parâmetros já definidos no capítulo 2 (Métodos e Processos), seguida de sinterização; enquanto que as misturas que sofreram soldadura/aglomeração em prol da fissuração, durante o processo MAE, foram sujeitas diretamente ao processo de sinterização (B3, B5, B6, B8 e B9).

A densidade aparente e a dureza após sinterização das diversas misturas, estão compiladas na tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Avaliação da Densidade Aparente e Dureza.

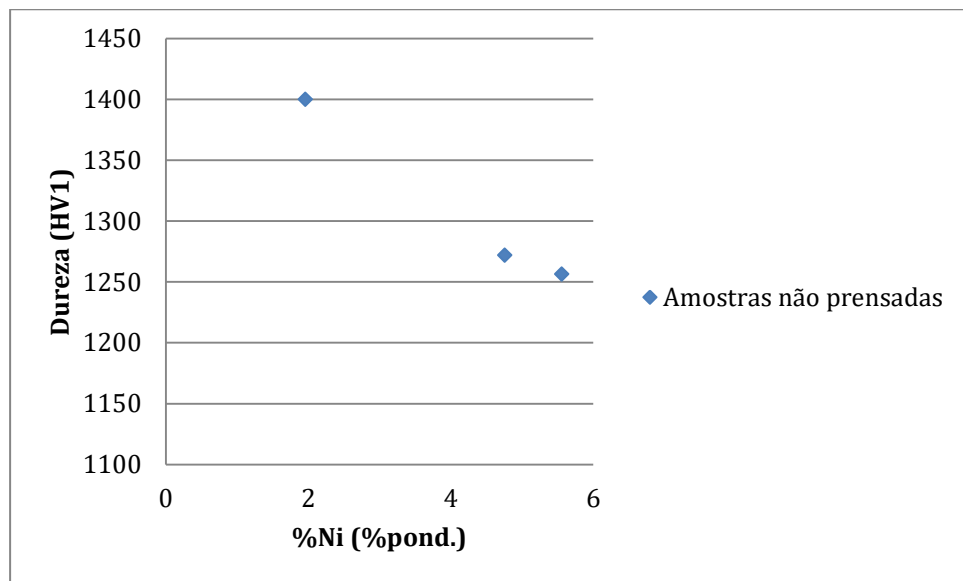
Mistura	Prensagem (MPa)	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Dureza	
			Média	Desvio-padrão
A3	450	13630	1704	118
A3	640	13500	1806	43
B1	450	13220	1186	59
B1	640	12220	1085	30
B3	-	13580	1272	205
B5	-	13310	1244	228
B6	.	13720	1269	66
B8	-	10930	1355	35
B9	-	11440	1445	61

Para ter uma melhor referência visual, os valores apresentados na tabela anterior foram organizados num gráfico que correlaciona a dureza com a densidade aparente. Aparentemente, não parece existir uma relação entre a dureza e a densidade aparente.



**Figura 3.4.** Gráfico de dispersão que relaciona a dureza com a densidade aparente.

É de destacar que a mistura sinterizada A3, única sem níquel, tem uma dureza significativamente superior às restantes. De facto, ao relacionar a dureza média das restantes misturas sinterizadas (B3, B5, B8 e B9) com a sua % ponderal de níquel, há uma diminuição da dureza com o aumento deste elemento.



**Figura 3.5.** Relação entre a dureza média e a % Ni (% pond.) das misturas sinterizadas não prensadas

No gráfico anterior não estão, no entanto, consideradas as misturas B1, que foram consolidadas através de prensagem uniaxial. Estas, apesar de conterem uma relação de 5% de níquel (%pond.), apresentam um valor de dureza significativamente mais baixo, face às restantes amostras com maior teor de níquel. Portanto, deve existir outro fator a ter em conta no que diz respeito à dureza das peças: a aglomeração dos pós. Aparentemente, o fenómeno de soldadura a frio, parece contribuir para valores de dureza mais elevados que as misturas sujeitas a prensagem uniaxial.

Para suportar este argumento surge ainda a influência do teor de H13. Previsivelmente, face ao níquel, a presença do H13 na mistura traduzir-se-ia num aumento da dureza. Esta afirmação é corroborada pelas misturas de maior dureza, após sinterização (A3), que não possuem níquel, bem como as de dureza imediatamente inferior (B8 e B9), que também possuem 10% (%pond.) de H13. No entanto, e contrariando a lógica da presença do H13, as amostras B1 apresentaram valores de dureza bastante reduzidos, suportando o argumento que a soldadura a frio interpôs contribui, após sinterização, face à prensagem uniaxial, para se atingirem maiores valores de dureza.

Assim, tecem-se duas considerações principais, no que diz respeito, à composição e processo de consolidação das misturas:

- a) A presença do Níquel tem um efeito negativo na dureza face aos outros elementos;

- b) O fenómeno de soldadura a frio aparenta ser mais benéfico para a dureza do que a prensagem uniaxial.

Infelizmente, devido a limitações do processo, não é possível comparar diretamente a consolidação da amostra A3 por prensagem uniaxial com o fenómeno de soldadura a frio, mas é previsível que poderia ainda haver um aumento da dureza.

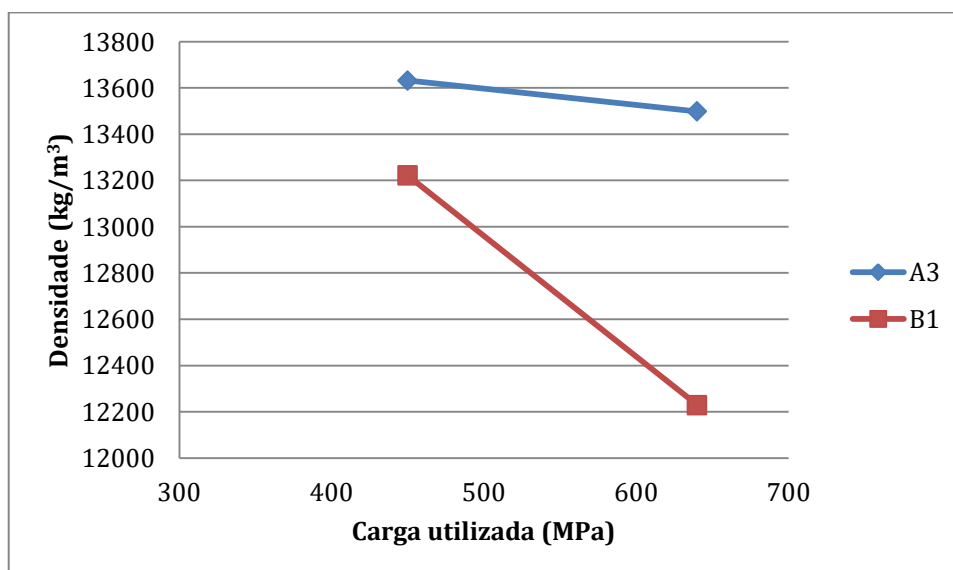
### 3.3.1. Efeito da carga na prensagem uniaxial

Por sua vez, é possível também isolar a prensagem uniaxial e analisá-la com base nas cargas aplicadas. Para as moagens A3 e B1 foram realizadas duas prensagens por moagem, resultando em quatro misturas no total, com cargas distintas.

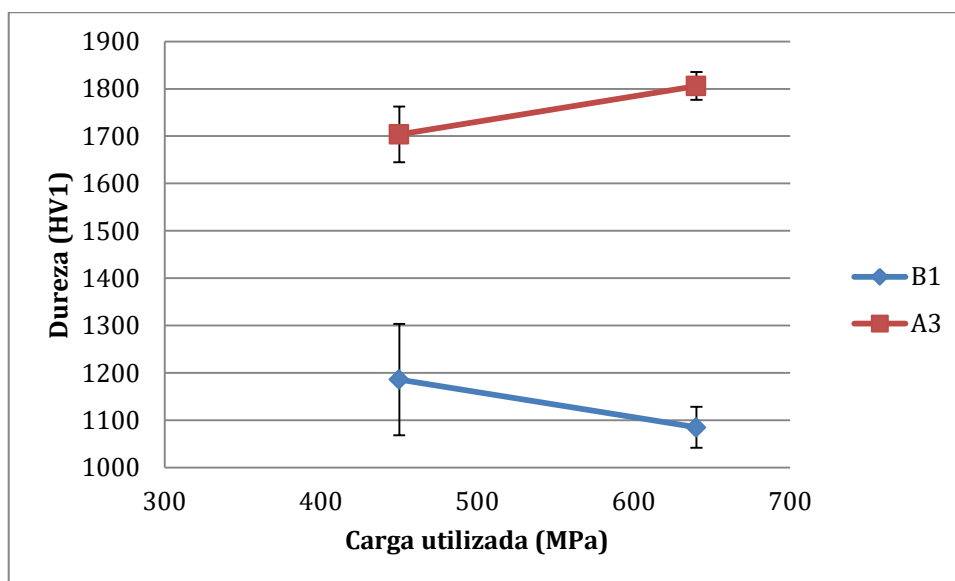
A prensagem uniaxial apresenta uma relação inversa com as densidades. Tal indicia que existirá um valor ótimo de carga axial para a prensagem da mistura dos pós.

No que diz respeito à dureza seria de prever que um aumento da carga levaria a um aumento desta propriedade devido a uma compactação superior, como acontece com a amostra A3. No entanto, o mesmo não sucedeu para a amostra B1, cuja dureza decresce em cerca de 8,5% com um aumento de 190 MPa de pressão.

De forma a melhorar o valor encontrado, ter-se-á de proceder ao estudo detalhado da carga usada na prensagem uniaxial para este tipo de misturas, aplicando uma gama de cargas mais próxima do valor utilizado, com intervalos menores, e posteriormente avaliar as suas propriedades mecânicas induzidas por estas cargas de prensagem.



(a)



(b)

**Figura 3.6.** Relação da densidade aparente (a) e da dureza (b) com a carga (misturas sinterizadas A3 e B1).

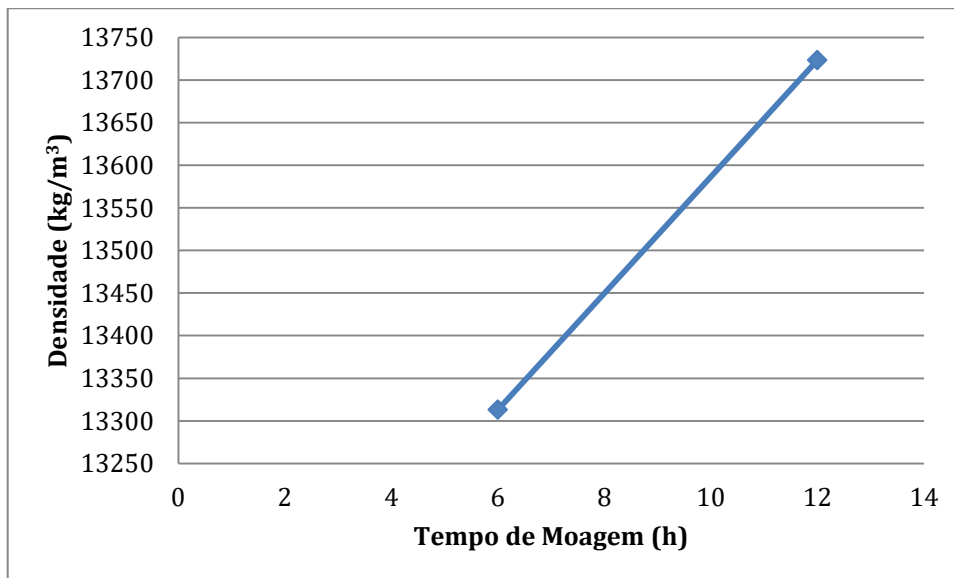
Para além do já enunciado há dois parâmetros do processo de moagem que também podem influenciar as propriedades do sinterizado, em particular na densidade e dureza – tempo de moagem e efeito do PCA

#### a) tempo de moagem

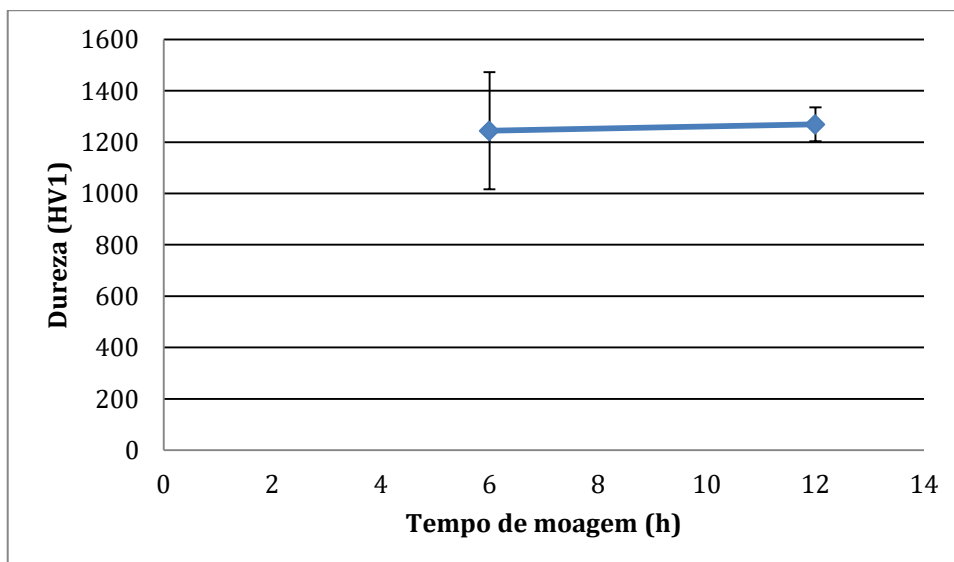
Tomando como referência as misturas B5 e B6, cuja diferença assenta apenas na variação do tempo de moagem, há um aumento da dureza com o tempo de moagem. No entanto, um aumento de 100% no tempo de moagem provocou apenas um aumento de cerca de 2% na dureza. Será de prever que tempos de moagem superiores induzirão durezas superiores, que poderão ser atribuídas a um decréscimo do tamanho de grão do sinterizado, e quiçá a ocorrência mesmo de nanocristalinidade como é afirmado por alguns autores [29].

O tempo de moagem afeta de forma semelhante a dureza a densidade, isto é, um aumento do tempo de moagem traduz-se num aumento da densidade aparente.





(a)



(b)

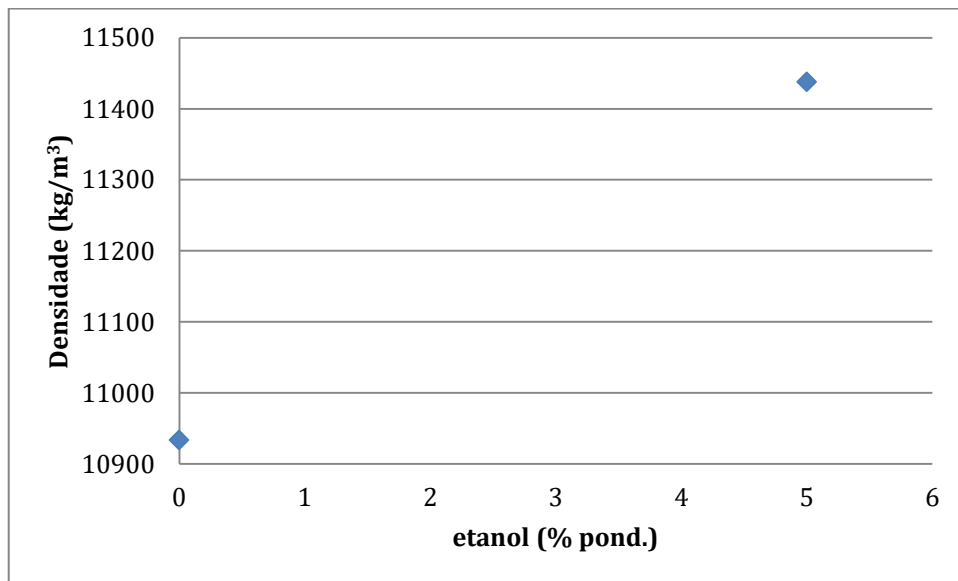
**Figura 3.7.** Relação da densidade (a) e da dureza (b) com o tempo de moagem das amostras B5 e B6.

### **b) agentes controladores do processo (PCA)**

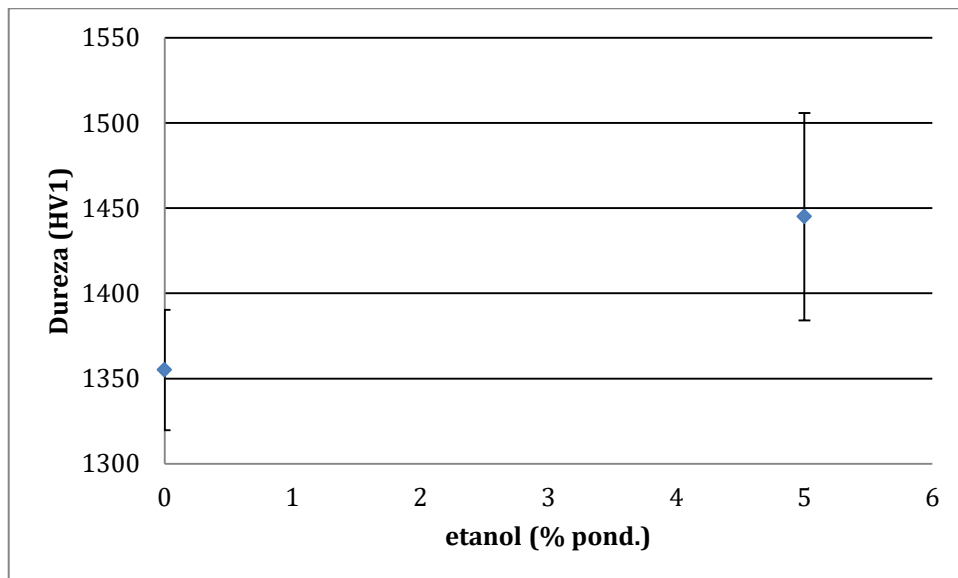
O PCA deverá ter um efeito regulador no processo, tendo sido utilizado no presente estudo o etanol, com vista a promover o fenómeno de fratura frágil, resultando em pós menos aglomerados, logo reduzindo o efeito da soldadura a frio. Após o processo de moagem, e tendo como base de comparação o par B8+B9, apresentou uma consolidação mais reduzida na moagem com maior % pond. de PCA. Entende-se por consolidação mais reduzida um maior número de aglomerados mais pequenos, aparentando que a fratura frágil surtiu mais efeito, embora insuficiente para gerar pó solto.

Visto que o par B8+B9 não foi sujeito a prensagem uniaxial, a mistura que tivesse menor % (pond.) de PCA seria a que teria maior dureza, já que aparentava estar mais consolidada.

No entanto, não foi o que se detetou. A mistura que apresentava um maior número de aglomerados mais pequenos foi a que possuía maior dureza, podendo este efeito ser devido a fenómenos de encruamento.



(a)



(b)

**Figura 3.8.** Relação da densidade aparente (a) e da dureza (b) com a % etanol (pond.) das misturas B8 e B9.

## CONCLUSÕES

A Moagem de Alta Energia realizada num moinho de bolas planetário não é um processo adequado de preparação de pós para um processo aditivo como o SLM. Esta conclusão advém de dois fortíssimos argumentos. Em primeiro lugar, o facto de ocorrer dissociação do WC em W+C será devido ao atrito ser demasiado elevado dentro do vaso de moagem. Neste caso, a adição de H13 aos pós WC+Co provocou um aumento no atrito, levando à dissociação deste carboneto. Este efeito pode ser controlado através da adição de outros elementos que provoquem uma diminuição do atrito, como foi o caso do níquel; no entanto, mesmo negando o efeito da dissociação, e já descartando o fenómeno de soldadura a frio, os pós que resultaram da moagem apresentam uma escoabilidade demasiado baixa para a sua aplicação num processo de SLM. Deste modo, concluímos que a produção por Fusão Seletiva por Laser de multimateriais pré-preparados por Moagem de Alta Energia através de um moinho planetário não é, por enquanto, viável.

No entanto, é importante olhar para os resultados através de outra lente. Inicialmente, e como referido no Cap.1 (Revisão bibliográfica), a Moagem de Alta Energia só é bem-sucedida, se forem equilibrados os efeitos da fratura frágil e de soldadura a frio, de modo a que a primeira prevalecesse sobre a segunda, e os aglomerados que se formarem durante a moagem forem sucessivamente fraturados, fazendo com que o produto final seja pó. Quando o efeito de soldadura a frio prevalece pode ser atribuído por um lado à elevada ductilidade dos materiais introduzidos sob a forma de pós para diminuir o atrito (caso da adição de níquel). Por outro, à temperatura elevada dentro do vaso, que favorece a soldadura a frio; e também à seleção indevida do agente controlador de processo.

Na mistura estudada, para se poder aplicar com sucesso o processo de moagem para elevadas quantidades de H13, é necessário diminuir o atrito no vaso. Já que a adição de materiais mais dúcteis não se revelou frutífero, a alteração à mistura que se poderá realizar implica a possível alteração do Agente Controlador de Processo, pois tende a ter um impacto redutor na soldadura a frio se adequado.

Como referido anteriormente, o Níquel aparenta induzir uma diminuição das propriedades mecânicas, apesar do fenómeno de soldadura a frio poder ser benéfico.

Os valores densidade e de dureza das misturas sinterizadas aparentam estar dentro de limites aceitáveis para misturas de WC com teores similares de metal Co+Ni [43].

A Moagem de Alta Energia convencional não é uma opção viável para misturas com vista à produção de peças por SLM, quando o objetivo é criar um gradiente de composição entre dois materiais diferentes, uma vez que a mistura para determinadas composições é inviável, impedindo a criação do gradiente desejado.

## **Trabalhos Futuros**

.A utilização do processo de Plasma Assisted Milling, que já provou conseguir produzir pós cujas partículas são esferas quase perfeitas, pode ser uma solução [44], [45]. Em primeiro lugar, a esfericidade das partículas vai ter uma grande influência no coeficiente de atrito, conferindo uma melhor escoabilidade ao pó. Por outro lado, o plasma que se forma durante o processo pode atuar de forma análoga a um PCA, na medida em que diminui a ocorrência de soldadura a frio, fazendo desta uma excelente alternativa, passível de ser estudada.

Por outro lado, o fenómeno de soldadura a frio deverá ser alvo de estudo para tentar controlar o processo utilizando os princípios da síntese mecânica. Tem de haver uma mudança de perspetiva, ou seja, tentar potenciar a soldadura a frio para obter melhores valores de densidade e de dureza, e comparar estes resultados com os obtidos quer por processos convencionais, quer por outros métodos como o revestimento de pós [46], [47]. No entanto, é de salientar que com base no processo de Moagem de Alta Energia, uma das grandes dificuldades a ultrapassar será controlar o formato da peça final.

## 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. S. Benjamin, "Mechanical Alloying - A Perspective," *Met. Powder Rep.*, vol. 45, no. 2, pp. 122–127, 1990.
- [2] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [3] J. M. Castanho, M. T. Vieira, C. M. Fernandes, A. M. R. Senos, and M. Matos, "Coated WC powders by sputtered nanostructured Ni and stainless steel," vol. 82, pp. 1404–1406, 2008.
- [4] C. M. Fernandes *et al.*, "WC-stainless steel hardmetals," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2018.
- [5] by IoT NORTHROP, "The joining of tungsten carbide hardmetal to steel," vol. 87, no. 5, pp. 125–135, 1987.
- [6] U. M. Basheer and A. M. Noor, "Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal," no. October, 2016.
- [7] Z. Yao, J. J. Stiglich, and T. S. Sudarshan, "Nano - grained Tungsten Carbide - Cobalt (WC/Co)." p. 27, 1999.
- [8] H. Pierson, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides - Properties, Characteristics, Processing and Applications," *Noyes Publ.*, 1996.
- [9] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, "Tungsten Carbides and W – C Phase Diagram," no. December, 2014.
- [10] E. Cer, "Cristina Maria da Silva A pulverização catódica na produção de compósitos de carboneto de tungstênio Fernandes Cristina Maria da Silva Sputtering on the production of tungsten carbide based composites Fernandes," 2008.
- [11] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, "Phase equilibria in the W–C system and tungsten carbides," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 75, no. 7, pp. 617–636, 2006.
- [12] K. Tsuda, "History of development of cemented carbides and cermet," *SEI Tech. Rev.*, no. 82, pp. 16–20, 2016.
- [13] J. B. Puga, "Compositos de WC – (Cu, Fe, Cr, Ni) obtidos por mecano – síntese," *Tese Mestr.*, 2013.
- [14] A. Guillermet, "The Co-Fe-Ni-W-C Phase Diagram : A Thermodynamic Description and Calculated Sections for ( Co-Fe-Ni ) -Bonded Cemented WC Tools," no. February 1989, 2015.
- [15] A. Formisano, F. Capece Minutolo, A. Caraviello, L. Carrino, M. Durante, and A. Langella, "Influence of Eta-Phase on Wear Behavior of WC-Co Carbides," *Adv. Tribol.*, vol. 2016, 2016.
- [16] L. Akesson, "An Experimental and Thermodynamic study of the Co-W-C system in the temperatura range 1470-1700K.," *Sci. Hard Mater.*, pp. 71–82, 1983.
- [17] V. Bonache, E. Ray??n, M. D. Salvador, and D. Busquets, "Nanoindentation study of WC-12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 12, pp. 2935–2941, 2010.
- [18] P. M. Novotny and C. T. Corporation, "Tool and Die Steels \$," no. July 2015, pp. 1–8,

- 2016.
- [19] G. Jangg, F. Kuttner, and G. Korb, *Alluminium*. 1975.
- [20] A. Patra, S. K. Karak, and S. Pal, "Effects of mechanical alloying on solid solubility," vol. 15, pp. 17–24, 2016.
- [21] M. Schutze, "Corrosion and Environmental Degradation," *Materials Science and Technology*, vol. 19. pp. 192–194, 2000.
- [22] P. Y. Lee and C. C. Koch, "Formation of amorphous NiZr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds Ni<sub>1</sub>1Zr<sub>9</sub> and NiZr<sub>2</sub>," vol. 1578, no. 1987, 1988.
- [23] K. Huang and R. E. Logé, "A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials," *JMADE*, vol. 111, pp. 548–574, 2016.
- [24] C. Kuhrt, S. H., L. Schultz, and E. Arxt, "Mechanical Alloying for Structural Applications," *Mater. Park*, 1993.
- [25] V. Bonache, M. D. Salvador, D. Busquets, and E. F. Segovia, "Fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC–Co mixtures by planetary milling and subsequent consolidations," *Powder Metall.*, vol. 54, no. 3, pp. 214–221, 2011.
- [26] L. Lü and M. O. Lai, *Mechanical Alloying*. 1998.
- [27] Y. Qin, L. Chen, and H. Shen, "In-situ X-ray diffraction examination of nanocrystalHne Ag<sub>37</sub>Cu<sub>63</sub> powders synthesized by mechanical alloying," vol. 256, pp. 230–233, 1997.
- [28] B. Meredith and D. R. Milner, "in the tungsten carbide-cobalt system," vol. 2.
- [29] K. Buss, "HIGH TEMPERATURE DEFORMATION MECHANISMS OF CEMENTED CARBIDES AND CERMETS PAR," vol. 3095, 2004.
- [30] "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory," vol. 301, 1959.
- [31] D. Yang and S. L. Kang, "Int . Journal of Refractory Metals & Hard Materials Suppression of abnormal grain growth in WC – Co via pre-sintering treatment," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 90–94, 2009.
- [32] SLM Solutions, "The range of our standard metal powders 3D METALS," 2018.
- [33] C. dos S. Torres and L. Schaeffer, "Effect of high energy milling on the microstruture and properties of wc-ni composite," *Mater. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 293–298, 2010.
- [34] "Fritsch Pulverisette 6 Planetary Mills Classic line." [Online]. Available: <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/>.
- [35] G. Oliveira and M. T. Vieira, "Fusão Selectiva por Laser ( SLM ) como processo de eleição para a produção de componentes multimaterial."
- [36] S. Hatami, O. Lyckfeldt, L. Tönnäng, and K. Fransson, "Flow properties of tool steel powders for selective laser melting – influence of thermal and mechanical powder treatments," vol. 5899, no. August, 2017.
- [37] M. K. Taylor, J. Ginsburg, A. J. Hickey, and F. Gheyas, "Composite Method to Quantify Powder Flow as a Screening Method in Early Tablet or Capsule Formulation Development," vol. 1, no. 3, 2000.
- [38] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, and K. Wegener, "Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing,"

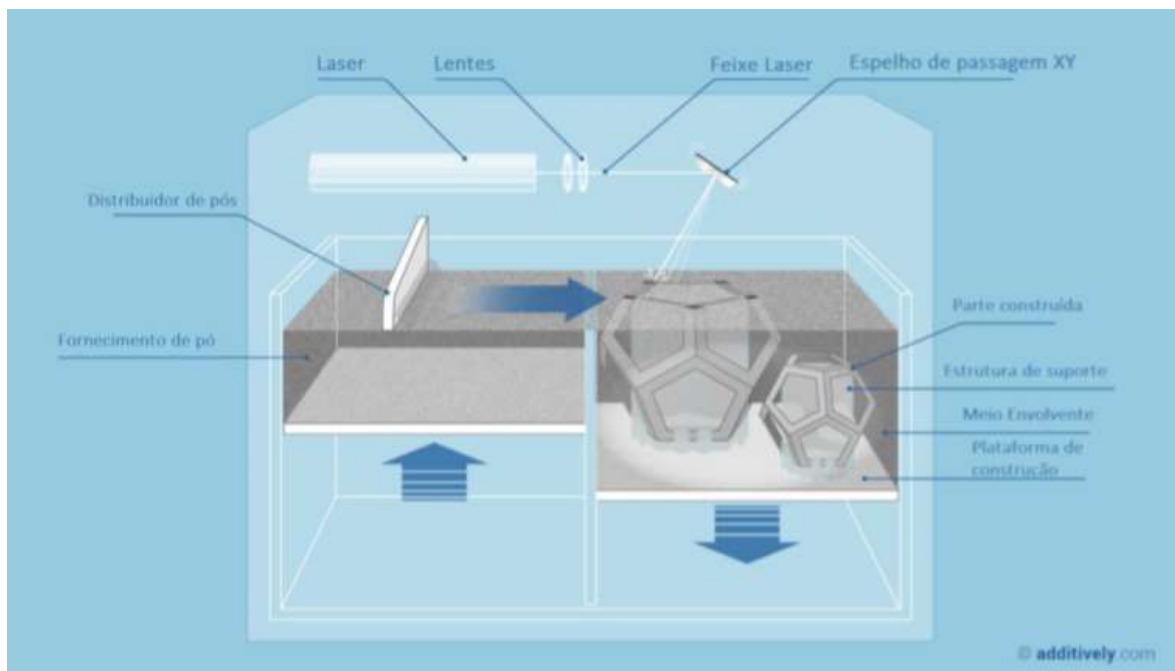
- Prog. Addit. Manuf.*, no. March 2017, 2015.
- [39] O. Manual, "Flodex Operation Manual," no. 800, 2010.
- [40] "Flodex | Physical Testing | Teledyne Hanson." [Online]. Available: <https://hansonresearch.com/physical-testing/flodex-2/>.
- [41] "Equipamentos LED&MAT IPN." [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/equipamentos>.
- [42] R. M. Raihanuzzaman, T. S. Jeong, R. Ghomashchi, Z. Xie, and S. J. Hong, "Characterization of short-duration high-energy ball milled WC-Co powders and subsequent consolidations," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, no. S1, pp. S564–S568, 2015.
- [43] A. Gomes, "Caracterização de Propriedades Termo-Elétricas de Metal Duro," 2016.
- [44] H. Zhu, H. Tong, F. Yang, and C. Cheng, "Plasma-assisted preparation and characterization of spherical stainless steel powders," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 252, no. October 2017, pp. 559–566, 2018.
- [45] Y. Li and I. T., "Spheroidization of Titanium Carbide Powders by Induction Thermal Plasma Processing," vol. 36, pp. 1929–1936, 2001.
- [46] A. J. Cavaleiro *et al.*, "The role of nanocrystalline binder metallic coating into WC after additive manufacturing," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [47] C. Louro and A. Cavaleiro, "Hardness versus structure in W-Si-N sputtered coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 74–80, 1999.
- [48] "Laser Melting - Additively," 2017. [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/laser-melting>.





## 5. ANEXO A

A Fusão Seletiva por Laser, ou, do Inglês, Selective Laser Melting (SLM), é um processo aditivo que faz uso de um laser para a produção de peças camada a camada a partir de pó. O laser, ao incidir nas partículas, irá provocar um aquecimento muito rápido, levando as partículas acima do seu ponto de fusão. À medida que o laser vai varrendo a camada, as partículas vão fundindo e solidificando ao longo do trajeto do laser, formando a peça final. Este varrimento camada a camada permite obter peças com geometrias complexas e com propriedades mecânicas semelhantes ao material maciço. A figura seguinte, retirada de [35], representa o processo e os seus constituintes.



**Figura 0.1.** Esquemática do processo de SLM, adaptado de [48].

No entanto, devido ao rápido aquecimento e arrefecimento, bem como da formação de uma poça de fusão na zona em que incide o laser, é necessário proceder a uma correta parametrização, no que toca à potência do laser, ao ângulo de varrimento, velocidade de varrimento e espessura de camada, principalmente.