



CAIO MARTINI DE OLIVEIRA

ESTADO DA ARTE NA METALURGIA DE METAL DURO

Lavras - MG

2021

CAIO MARTINI DE OLIVEIRA

ESTADO DA ARTE NA METALURGIA DE METAL DURO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia Agrícola, para a
obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Jackson Antonio Barbosa

Orientador

Lavras - MG

2021

CAIO MARTINI DE OLIVEIRA

ESTADO DA ARTE NA METALURGIA DE METAL DURO

STATE OF THE ART IN HARD METAL METALLURGY

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia Agrícola, para a
obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em 18 de Novembro de 2021

Dr. Jackson Antônio Barbosa - UFLA

Dr. Carlos Eduardo Silva Volpato - UFLA

Dr. Antônio Carlos Neri - UFLA

Dr. Diogo Tubertini Maciel - UFLA

Prof. Dr. Jackson Antonio Barbosa

Orientador

Lavras - MG

2021

Aos meus pais Sergio e Creuza que em tudo me apoiam.

Dedico

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da Vida.

Aos meus pais, Sergio e Creuza, pelo apoio e amor incondicional.

A minha irmã Giulia, pela amizade e cumplicidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr., Jackson Antonio Barbosa, pela amizade, paciência e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Aos amigos Olivia e Fabio, que muito contribuíram para esse trabalho

Aos colegas da Usiwidia Ferramentas Especiais pela convivência diária.

Muito Obrigado!

"Se você acha que é possível ter uma vida perfeita, viverá em eterna frustração. Altos e baixos, alegria e tristeza, entusiasmo e decepção são partes integrantes da nossa existência. Lute sempre para melhorar e alegre-se com suas conquistas. 'Muitas pessoas devem a grandeza de suas vidas aos problemas que tiveram de vencer' "

Robert Stephenson Smyth Baden-Powell

Lorde Baden-Powell of Gilwell

Resumo

Metais duros são compósitos metal-cerâmico que apresentam uma mistura única de dureza elevada, boa tenacidade à fratura e boa resistência ao desgaste. Utilizado em ferramentas para usinagem, ferramentas de corte industrial, moldes, matrizes de conformação, indústrias de minério e petrolíferas além de componentes de desgaste. O objetivo desse trabalho foi buscar, inventariar, sistematizar e avaliar as produções científicas na área de metais duros nos últimos anos, com um enfoque especial em técnicas de sinterização do carbeto de tungstênio e de seus ligantes mais usuais, além do uso do metal duro em processos que não sejam usinagem, dado a classe de metal duro utilizada. Foram analisados oito textos entre publicações, dissertações de mestrado e teses de doutorado. Percebe-se que a metalurgia de metais duros vem se modernizando e buscando processos mais rápidos, de menor custo e de menor impacto ambiental. A carência de bibliografias específicas da área, a dificuldade de se fazerem análises físicas, químicas e metalográficas de compostos tão duros, e o alto custo de produção do metal duro são entraves que a pesquisa enfrenta, mas, ainda assim, seu uso no setor industrial nos motiva a continuar em busca de inovações.

Palavras-Chave: Metal duro, Sinterização, Carbeto de Tungstênio, Revisão Bibliográfica, Estado da Arte.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	09
2	OBJETIVOS.....	10
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS E RESULTADOS.....	11
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	17
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	18

1. INTRODUÇÃO

Desde o início das civilizações, o homem vem com uma incessante busca de aprimoramentos para seus processos produtivos. Da pedra lascada para a pedra polida, tivemos um salto tecnológico que propiciou o surgimento de caças maiores, além de agricultura e meios de defesa.

Com a primeira Revolução Industrial, no século XVIII, surgia uma indústria mais tecnológica e com maior produtividade, apesar de ainda contar com muitos processos artesanais. Já no século XIX, temos o surgimento do uso da eletricidade na indústria, a invenção do motor a combustão e outras tantas evoluções que impulsionaram a segunda Revolução Industrial, onde os antigos modos de produção e os materiais utilizados não eram mais suficientes para suprir a demanda.

Em 1923, na Alemanha, o pesquisador Karl Schröter desenvolveu um compósito de carbetos de tungstênio (WC), tentando suprir a necessidade da época de um material com alta dureza, resistente ao desgaste e boa tenacidade. Esse compósito recebeu o nome de Metal Duro (MD) (TORRES,2009). Usado em estamparias, ferramentas de corte, matrizes de conformação e até mesmo na indústria de mineração, o metal duro é composto por uma fase dura e uma fase ligante.

A fase dura é formada principalmente pelos grãos de WC, que conferem ao material alta dureza e resistência mecânica. Podendo, de acordo com a necessidade, serem adicionadas pequenas quantidades de TaC (carbetos de tântalo), MoC (carbetos de molibdênio), NbC (carbetos de nióbio) ou ainda TiC (carbetos de titânio), para conferirem melhoras na resistência ao desgaste ou a altas temperaturas.

Por sua vez, a fase ligante é composta por metais que conferem ao metal duro tenacidade. Os metais mais utilizados pertencem ao grupo do ferro (Fe, Ni, Co), sendo o cobalto o principal ligante por apresentar excelentes propriedades mecânicas e boa resistência ao desgaste.

Para a obtenção do metal duro (WC-Co), na indústria é utilizado o processo de sinterização por fase líquida do pó de WC com o pó de Co, onde a uma temperatura de aproximadamente 1500°C o cobalto é fundido e se difunde entre os grãos de WC, conferindo-lhe tenacidade e densidade desejadas.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é buscar, inventariar, sistematizar e avaliar as produções científicas na área de metais duros nos últimos anos, com um enfoque especial em técnicas de sinterização do carbetos de tungstênio e de seus ligantes mais usuais, além do uso do metal duro em processos que não sejam usinagem, dado a classe de metal duro utilizada.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS E RESULTADOS

O presente trabalho apresenta a características de revisão bibliográfica do tipo Estado da Arte. Este tipo de revisão busca sistematizar a produção científica em determinada área e avaliá-la dentro de uma esfera determinada.

Dessa forma, foi realizado um levantamento bibliográfico, via Internet, em diversos periódicos e publicações, como repositórios institucionais, portais de instituições de fomento e publicações de empresas da área. Para fazermos a busca, utilizamos palavras-chaves, tais como, metal duro, Carbetto de Tungstênio, Widia e WC-Co.

Para serem discutidos nesse trabalho, foram escolhidas oito publicações sendo elas quatro artigos publicados em revistas e anais de congressos, três teses de mestrado e uma dissertação de doutorado. Após selecionar os textos, foi feita a classificação deles de acordo com as datas de publicação; com o assunto tratado, se era a respeito de usos de metais duros, ou se era a respeito dos processos de fabricação de compósitos a base de WC-Co; e ainda quanto a usabilidade dos dados apresentados.

O indicador data de publicação se refere ao ano em que o texto foi publicado em revistas ou anais e/ou em repositórios de universidades. Pode-se perceber um lapso temporal entre as publicações de mais de 5 anos, havendo três publicações no ano de 2009 (37,50%), uma publicação no ano de 2016 (12,50%), uma publicação no ano de 2017 (12,50%), duas publicações em 2018 (25%) e uma publicação em 2020 (12,50%). Quanto ao assunto tratado, podemos dividir os escritos em textos onde são abordados usos diversos do metal duro e textos onde são abordados os processos produtivos do metal duro e/ou suas características físico-químicas.

Por ser um material de custo elevado e ter entre suas características uma dureza muito elevada, as análises de características físico-químicas do MD apresentam uma maior complexidade em serem realizadas além de necessitarem de instrumentos próprios para análises de MD. Por exemplo, uma análise de dureza é um processo de fácil realização para materiais metálicos, apresentando uma leitura direta em escala Rockwell em um durômetro. No entanto, a medição de dureza de compósitos de WC-Co só pode ser feita em três das nove escalas possíveis, pois apenas as pontas de diamante conseguem penetrar no MD.

Devido a essa maior dificuldade em analisar e processar o MD, a maioria das pesquisas (62,5%) apresentam propostas para melhorar ou simplificar processos produtivos, enquanto apenas três das oito publicações comentam o uso de metais duros na área industrial.

Em textos nos quais o assunto foi o uso do metal duro temos Dias (2009) que realiza uma avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. Utilizando-se de um processo simples de polimento, um ensaio de dureza Vickers e de uma expressão semiempírica ele chegou a um alívio de tensões superficiais finais satisfatório sem a necessidade de um recozimento das amostras. Além disso, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foi possível verificar uma homogeneidade na distribuição de WC nas amostras.

Carlini (2018) trata da remoção de metal duro utilizando WEDM, o processo de eletroerosão a fio, *wire electrical discharge machining (WEDM)*, em inglês, é um dos principais processos de remoção de metal duro devido a sua extrema dureza, mas ainda assim não tem suas variáveis totalmente definidas para a erodibilidade do metal duro. O mesmo autor avaliou como variáveis de entrada o tempo de descarga, o tempo de intervalo de descarga e a corrente de trabalho e como variáveis de saída a rugosidade do corte e o tempo de usinagem. Verificou-se que o tempo de usinagem é inversamente proporcional à corrente de trabalho e que os tempos intervalo de descarga e corrente de trabalho não interferem na rugosidade do corte, sendo que essa varia principalmente em função do tempo de descarga, comumente chamado de T_{on} .

Por fim, entre os textos que abordaram o uso do metal duro, Souza (2017) propôs uma metodologia para otimizar as fiéis de trefilação visando reduzir as tensões finais no material trefilado. As fiéis são ferramentas de trefilação, geralmente compostas de um núcleo de Widia, aprisionado a quente em uma carcaça de aço a fim de lhe conferir maior resistência a impactos e maior área para troca de calor.

Souza (2017) propõe uma alteração na geometria da fieira a fim de reduzir as deformações heterogêneas que surgem ao passar o fio máquina pela fieira. As ferramentas comumente encontradas no mercado são constituídas de apenas uma região de trabalho, sem raios de concordância, após diversos ensaios ele chegou à conclusão que a melhor geometria para a fieira seria aquelas com um ressalto na região de calibração, mas, devido à dificuldade de usinar o MD e à redução de deformação final não ser significativa em relação à segunda melhor geometria, ele concluiu que a fieira constituída de duas regiões de trabalho com raios de concordância entre elas.

Nos textos que tratam sobre os processos produtivos de compostos de WC-Co e suas características podemos perceber uma predominância nos estudos pré sinterização. Como já comentado, as análises de materiais já sinterizados, além de caras, apresentam um grau de dificuldade elevado devido a necessidade de maquinário específico para metal duro.

Torres (2009a), faz uma abordagem do processo de fabricação do metal duro WC-Co, e propõe uma pré sinterização a temperatura e pressão mais baixas, sem que haja perda na densidade do material pronto. Os valores de densidade relativa obtidos foram promissores e a densificação das amostras em verde foi a esperada, mas as amostras no processo de moagem de alta energia foram contaminadas por alumina, sendo necessário refazer o experimento modificando o material dos moinhos.

Em sua dissertação de mestrado, Balbino (2016) propôs a substituição do Cobalto na constituição do metal duro por Níquel, uma vez que o Níquel (Ni) apresenta um custo mais baixo que o Co, existe em maior abundância, além de não apresentar toxicidade. Entretanto estudos apresentados por ela (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; GUO, XIONG, *et al.*, 2010 apud BALBINO, 2016, p.16) mostram que a substituição de Co por Ni, apesar de ser vantajosa do ponto de vista econômico, apresenta perda de dureza e de resistência mecânica no metal duro.

Como solução para esse problema, Balbino (2016) sugere a adição de 2% de Molibdênio (Mo) ou Cromo (Cr) à mistura de WC-Ni visando endurecer a mistura, uma vez que esses elementos podem produzir o aumento da resistência do Níquel por solução sólida. (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010 apud BALBINO, 2016, p.16)

Em sua análise, Balbino mostra que a adição tanto de Cr como de Mo não alteraram significativamente as microestruturas do metal duro, não apresentando nenhuma fase prejudicial em análises metalográficas. Contudo, a adição de Cr favoreceu o aparecimento de poros e ilhas de ligante nas microestruturas, indicando uma distribuição deficitária do ligante. Isso acontece pois o Cr apresenta uma menor molhabilidade se comparado ao Co, além de atuar como inibidor de tamanho de grão.

No que se refere à densidade, as duas misturas apresentaram menor densidade relativa se comparadas ao WC-Co, apresentando 94,9% para o Mo e 90,8% para o Cr. Segundo Balbino (2016), isso se deve ao fato dos carbetos precipitarem na interface grão/ligante devido a uma saturação em fase líquida dos elementos da mistura.

Quanto a dureza, a adição de Mo apresentou um resultado superior à dureza encontrada em misturas de WC-Co, apesar de apresentar uma densidade menor. Isso se deve ao Níquel apresentar melhor molhabilidade que o Cobalto, favorecendo assim o endurecimento da fase sólida. Já a mistura contendo Cr apresentou uma dureza bem abaixo do que a do WC-Co, uma vez que o Cr pouco influencia no refinamento dos grãos de WC.

No que se refere à tenacidade, as duas amostras se mostraram superiores ao WC-Co e até mesmo ao WC-Ni, sendo que a mistura WC-8Ni-2Cr₃C₂ apresentou a maior tenacidade a fratura entre os materiais ensaiados.

Balbino (2016) conclui assim que a adição de Mo é vantajosa uma vez que ela proporcionou valores superiores de dureza e tenacidade a fratura, apesar de implicar em uma densidade menor. Já a adição de Cr, apesar de apresentar uma tenacidade muito maior, não se mostrou tão vantajosa, uma vez que apresentou perdas consideráveis de dureza e densidade.

Silva (2018) em seu relatório de estágio, discorreu sobre o processamento de suspensões de metal duro em meio aquoso em substituição ao meio orgânico que geralmente é utilizado em processos industriais (etanol). Visando prevenir o processo de oxidação do metal duro, foi utilizado um inibidor de corrosão comercial (METAMAX I-15), e um desfloculante (PAA- poliacrilato do amônio).

Em suas conclusões, Silva (2018) mostra que a adição do desfloculante PAA não teve influência significativa nos ensaios de eletroforese nem nos valores de potencial zeta, uma vez que os ensaios com e sem o desfloculante apresentaram os mesmos valores. Nos ensaios de fluidez também não se vê uma influência clara do desfloculante uma vez que todos os ensaios apresentaram a mesma viscosidade, entretanto, nos ensaios nos quais foi feita a adição do desfloculante percebeu-se um aumento de 3% no teor de sólidos máximos (38% em comparação a 35% sem a adição do desfloculante).

No que diz respeito a adição do inibidor de corrosão METAMAX I-15, todas as amostras onde não foi feita a sua adição apresentaram valores expressivos de oxidação. Nos testes de percentagem do produto, tanto a dosagem de 2,5% quanto a de 5% não apresentam diferenças significativas nas amostras para a fase eta.

O autor também notou que para manter as propriedades físicas e metalográficas das amostras foi necessário a adição de 1% de Carbono para se enquadrar nas especificações de classe (GD08). Essa percentagem foi suficiente para suprir as perdas no processo de moagem e sinterização. Valores abaixo desse percentual resultaram em maiores valores de fase eta e valores acima deram origem a precipitação de carbono livre, favorecendo assim o surgimento de trincas no material.

O tempo de moagem dos pós de metal duro foi o mesmo tanto para o meio aquosos quanto para o meio etílico, havendo apenas a elevação de 15% para 25% no volume de sólidos a ser moído quando o processamento é feito em meio aquoso com 2,5% de METAMAX I-15, sem consequências para as propriedades do material.

A moagem com adição do inibidor de corrosão e o desfloculante propiciaram um aumento de até 33% no volume de sólidos, mas os pós resultantes apresentaram elevada dureza, defeitos de prensagem e macro porosidade após a sinterização.

Em sua dissertação de mestrado, Torres (2009b) aborda a moagem de alta energia e a sinterização de compostos de metal duro WC-Ni, quando foi avaliada a influência dos tempos de moagem na dureza e na densidade do material sinterizado.

As amostras de WC-Ni foram colocadas em um moinho de alta energia as quais permaneceram por 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas, submetidas a uma atmosfera de argônio e a velocidade de 800 rpm com esferas de aço de 5 mm de diâmetro. Os pós de WC e Ni apresentaram respectivamente 99% e 99,8% de pureza.

Na discussão dos resultados, Torres (2009b) mostra que o tempo de moagem influencia de maneira direta o tamanho das partículas de WC-Ni, quanto maior o tempo de moagem, menor o tamanho de partícula. Diante disso, não seria estranho pensar que os maiores tempos implicariam em uma mistura mais fina e homogênea, no entanto para tempos superiores a 8 (oito) horas, as amostras foram contaminadas por ferro dos corpos de moagem. Dessa forma, o tempo de moagem que apresenta os melhores valores de dureza e densidade foi 8 horas, apresentando valores de 97,09% de densidade específica e 1058 ± 54 HV de dureza.

Por fim, mas não menos importante, em seu artigo Guerra (2020) aborda sobre a importância e sobre os processos de reciclagem de metal duro. Constituído como uma revisão bibliográfica, ele buscou nas últimas 3 décadas patentes e artigos que abordem processos de reciclagem de metais duros. Composto por metais de pouca oferta na crosta terrestre, o metal duro é responsável por um volume muito expressivo de terra minerada. Segundo Guerra (2020), o tungstênio representa apenas 0,3% em volume da terra minerada em suas jazidas, enquanto o mesmo elemento representa 85% de uma simples pastilha de usinagem. Há necessidade de 15 toneladas da terra minerada para produzir a mesma quantidade de Tungstênio gerada ao reciclar apenas 70 kg de sucata de metal duro (HYPERION MATERIALS & TECHNOLOGIES, 2016 apud GUERRA, 2020, p41).

Foram analisados 40 artigos publicados entre 1993 e 2019, além de 40 patentes de 1946 a 2018. Os escritos foram classificados quanto ao processo de reciclagem do metal duro, sendo que as metodologias de reciclagem mais empregadas foram a Imersão em fusão de Zinco, a Lixiviação, a Oxidação Térmica e a Eletrólise.

A imersão em fusão de zinco, como o próprio nome sugere, consiste em colocar a sucata de metal duro em imersão de zinco fundido, esse elemento se liga à fase ligante do

metal duro, geralmente o Cobalto, fazendo com que o carbeta de tungstênio possa ser reutilizado. Esse é um dos processos de reciclagem direta de metal duro mais utilizados na indústria, tendo sua patente registrada em 1946 por Edward Moor.

Os processos de Oxidação térmica não se constituem totalmente como um processo de reciclagem de metal duro, mas sim como uma etapa do processo. Ao expor insertos de metal duro a altas temperaturas em atmosfera oxidante (ar ou O_2), os insertos perdem a sua principal característica, a dureza, devido ao cobalto se difundir entre os grãos de WC, permitindo assim a sua separação, então o material resultante é facilmente pulverizado em moinhos de bolas.

O processo de lixiviação consiste em atacar quimicamente os resíduos de metal duro até que um dos componentes seja dissolvido quimicamente deixando a fase dos carbonetos metálicos (grãos duros) intactos. Os principais elementos corrosivos utilizados são ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, e hidróxido de sódio. Apesar de eficazes, esses agentes corrosivos apresentam riscos ambientais e de saúde para quem os manipule, fazendo com que sejam realizados testes com ácidos fosfórico, málico e acético.

Ao deixar os grãos duros intactos, o processo de lixiviação proporciona WC como uma fase pronta para ser reutilizada e misturada aos ligantes, não havendo a necessidade de se moer ou triturar os resíduos como em processos de oxidação. A eletrólise é um dos poucos processos que permitem a recuperação do WC e do Co com bastante pureza, em contrapartida, demanda um gasto elevado de energia e de tempo. A maioria dos autores apresentaram inventos ou experimentos voltados a eletrólise aquosa, havendo poucos que abordaram a eletrólise ígnea, além de apresentarem uma variedade de Cátodos e de Tensões e correntes de trabalho.

Guerra (2020) conclui que, além de ambientalmente necessário, o processo de reciclagem de metal duro é economicamente viável e indispensável em escala industrial, uma vez que os produtos da reciclagem podem apresentar pureza maior que o material minerado, além de pouparem diversos processos como a calcinação para a formação do WC.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a metalurgia de compostos duros vem se modernizando e que a busca por processos mais rápidos, de menor custo e de menor impacto ambiental é um fator motivante para essa linha de pesquisa. Ainda que o metal duro tenha sido criado há quase um século, ainda há muito a se pesquisar a respeito de seus usos e de seus processos produtivos.

A carência de bibliografias específicas da área, a dificuldade de se fazerem análises físicas, químicas e metalográficas de compostos tão duros, e o alto custo de produção do metal duro são entraves que a pesquisa enfrenta, mas, ainda assim, seu uso no setor industrial nos motiva a continuar em busca de inovações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BALBINO, Nádia Alves Nery. **Caracterização microestrutural de mecânica dos metais duros WC-Ni-Mo e WC-Ni-Cr**. Dissertação de Mestrado em Ciência de Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais.2016.
- 2- CARLINI, Giovani Conrado; *et al.* **Análise de parâmetros na remoção de metal duro utilizando WEDM**. In: X Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Salvador - BA. 2018.
- 3- DIAS, A.M.S.; MIRANDA, I.S.; GODOY, G.C.. **Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro**. Revista Matéria, v. 14, n. 2, p. 869-977. 2009.
- 4- FERREIRA, Norma Sandra de Almeida. **As pesquisas denominadas "Estado da Arte"**. Revista Educação & Sociedade, ano XXIII, n. 79, agosto/2002.
- 5- GUERRA, Vanderlei Ricardo; Trevisan, Lisiane. **Processos de reciclagem de metal duro: uma revisão**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 21, n. 35, p. 1-100, jan./jun. 2020.
- 6- SILVA, Ana Rita da. **Processamento de suspensões de metal duro em meio aquoso**. Relatório de estágio para mestrado em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica. Universidade de Aveiro. Aveiro. Portugal. 2018.
- 7- SOUZA, Tomaz Fantini de. **Metodologia de otimização de feiras de trefilação visando a redução de tensões residuais no material trefilado através de simulação numérica e sua validação experimental**. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Rio Grande do Sul. 2017.
- 8- TORRES a, Camila dos Santos; SCHAEFFER, Lírio. **Sinterização de compósito de metal duro WC-Co**. Revista Eletrônica de Matérias e Processos, v. 4.3, p. 58-63.2009.
- 9- TORRES b, Camila dos Santos. **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Rio Grande do Sul. 2009.
- 10- UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. Biblioteca Universitária. **Manual de normalização e estrutura de trabalhos acadêmicos: TCCs, monografias, dissertações e teses**. 3. ed. rev., atual. e ampl. Lavras, 2020.