

**Caracterização Térmica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo  
utilizando Técnicas Fototérmicas.**

**FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**MARÇO- 2007**



# **Caracterização Térmica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo utilizando Técnicas Fototérmicas.**

**FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO**

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências Naturais."

**Orientador: Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Jr.**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**MARÇO - 2007**

**Caracterização Térmica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo**

## **utilizando Técnicas Fototérmicas.**

**FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO**

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências Naturais."

Aprovado em 01 de março de 2007.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Claudinei dos Santos (DSc. Engenharia de Materiais) – USP/Lorena - SP

---

Prof. Dr. Marcello Filgueira (DSc. Engenharia de Materiais) – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof. Dr. Helion Vargas (DSc. Física) - LCFIS/CCT/UENF

---

Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior (DSc. Física) - LCFIS/CCT/UENF

ORIENTADOR

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF  
40/2007

Machado, Francisco de Assis Léo  
Caracterização térmica da liga de metal duro WC-10%pCo  
utilizando técnicas fototérmicas / Francisco de Assis Léo Machado. –  
Campos dos Goytacazes, 2007.  
xvii, 98 f. : il.  
Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência  
e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos  
Goytacazes, 2007.  
Orientador: Roberto da Trindade Faria Jr.  
Área de concentração: Química e física dos materiais  
Bibliografia: f. 84-93  
1. Técnicas fototérmicas 2. Metal duro 3. Altas pressões e altas  
temperaturas I. Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de  
Ciências Físicas I. Título

CDD 671.373

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Getúlio e Joelma.

## **AGRADECIMENTOS**

- ✓ A Deus, pois sem Ele nada é possível;
- ✓ Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicional, que sempre me incentivaram a continuar estudando mesmo frente a dificuldades;
- ✓ Ao Prof. Roberto da Trindade Faria Jr. pela sua incansável orientação, dedicada, objetiva e pela grande amizade;
- ✓ Ao Prof. Helion Vargas, pelo apoio em assuntos técnicos, pelos conselhos, pelas advertências, pelo seu profissionalismo;
- ✓ Ao Prof. Marcello Filgueira, que por problemas burocráticos não pode ser oficialmente o meu co-orientador pelo apoio intenso neste trabalho, sempre disposto a discutir e tirar dúvidas;
- ✓ Ao Prof. Marcelo Souza por não medir esforços para contribuir na minha formação;
- ✓ À Isabella Xavier Grain por estar ao meu lado todo este tempo e pelo apoio nas horas difíceis;
- ✓ Ao doutorando Israel Esquef, pela ajuda no programa de aquisição de dados, além do apoio em outros assuntos pertinentes;
- ✓ Ao técnico Luís, pelo incansável auxílio na preparação dos experimentos e sua eterna paciência;
- ✓ Ao Departamento de Engenharia de Materiais da USP-EEL (Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena) pelas análises de Rietveld e microestrutural (MEV).
- ✓ À doutora Rosane Toledo, pela ajuda desde a iniciação científica nas

medidas de raios-x e discussão dos resultados;

- ✓ Ao técnico de metalografia Ronaldo Quintanilha, pelo auxílio na preparação de amostras, e sempre disposto a ajudar em qualquer ocasião;
- ✓ Aos amigos Milena, Milton e Vanessa pelo companheirismo, amizade e juntos formamos a inesquecível turma “Os sem-beca”.
- ✓ Aos colegas Leonardo e Ronaldo, pela amizade e pelos favores do dia-a-dia;
- ✓ Aos colegas de laboratório Ana Paula, Sávio, Talita, Guto, Guilherme, Carla, Luciano, Edmar e Lúcio pela ajuda e vivência ao longo desses anos.
- ✓ A todos os professores que contribuíram na minha formação
- ✓ A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa em minha vida.



## **ORAÇÃO DE SÃO FRANCISCO DE ASSIS**

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz.

Onde houver ódio, que eu leve o amor,

Onde houver ofensa , que eu leve o perdão,

Onde houver discórdia, que eu leve a união,

Onde houver dúvida, que eu leve a fé,

Onde houver erro, que eu leve a verdade,

Onde houver desespero, que eu leve a esperança,

Onde houver tristeza, que eu leve a alegria,

Onde houver trevas, que eu leve a luz.

Ó Mestre, fazei que eu procure mais

consolar que ser consolado;

compreender que ser compreendido,

amar, que ser amado.

Pois é dando que se recebe

é perdoando que se é perdoado

e é morrendo que se nasce para a vida eterna...

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE TABELAS .....	XIII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....	01
1.1 – Aspectos Gerais .....	01
1.2 – Objetivos .....	03
1.3 – Justificativas .....	04
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
2.1 - Carbetos Cementados .....	05
2.1.1 – Histórico .....	11
2.2 – Processamento .....	14
2.2.1 - Processamento do Metal Duro via Rota Convencional .....	14
2.2.2 – Sinterização do metal duro via Altas Pressões .....	17
2.2.2.1 – Obtenção de corpos densos através de sinterização no	
DAP Bigorna com concavidade .....	20
2.3 – Propriedades Térmicas do Metal Duro (WC-Co) .....	22
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS .....	25
3.1 – Conceitos e Princípios Físicos .....	25
3.2 – O Efeito Fotoacústico .....	26
3.3 – Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos .....	27
3.3.1 – Mecanismo de Difusão Térmica .....	27
3.3.2 – Mecanismo de Expansão Térmica .....	28
3.3.3 – Mecanismo Termoelástico .....	28
3.4 – Modelo de geração do Sinal Fotoacústico em Sólidos (Modelo	
RG): Equação Geral .....	29
3.5 – Casos Limites .....	35
3.6 – Dependência do Sinal Fotoacústico com a frequência de	
modulação .....	37
CAPÍTULO 4. Célula Fotoacústica Aberta (OPC) – Medida de difusividade	
térmica .....	38
4.1 – Introdução .....	38
4.2 – Expressão do sinal fotoacústico da célula aberta (OPC) .....	40

4.3 – Variação de Pressão da Célula Fotoacústica Aberta (OPC) .....	41
CAPÍTULO 5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
5.1 – Amostra WC-10%pCo .....	44
5.2 – Rota Experimental .....	45
5.3 – Preparação da Mistura .....	46
5.3.1 - Determinação da massa por amostra .....	47
5.4 - Condições de Sinterização HPHT.....	48
5.5 – Sinterização Convencional .....	48
5.6 – Preparação Metalográfica .....	49
5.7 – Caracterização das Propriedades do Metal Duro .....	51
5.7.1 – Determinação da Difusividade Térmica ( $\alpha$ ) .....	51
5.7.2 – Determinação da Capacidade Térmica Específica ( $\rho c$ ) ....	52
5.7.3 – Determinação da Condutividade Térmica e da	
Efusividade Térmica .....	54
5.7.4 – Difração de raios-x .....	54
5.7.5 – Análise Microestrutural via Microscopia Eletrônica de	
Varredura .....	55
5.7.6 – Análise de Rietveld .....	55
CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	56
6.1 – Introdução .....	56
6.2 – Densificação .....	56
6.3 – Caracterização Estrutural .....	57
6.3.1 – Difração de Raios-x e Análise de Rietveld .....	57
6.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	64
6.4 – Propriedades Térmicas .....	70
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES .....	81
CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84
ANEXO I .....	94
ANEXO II .....	96

## Lista de Figuras

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Fotomicrografia de um carbetto cementado WC-Co .....	05
Figura 2.2 – Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados .....	07
Figura 2.3 – Carbetto Cementado formado por uma fase cerâmica (clara) mais uma fase metálica ligante (cinza) .....	07
Figura 2.4 – Pastilha de fresamento e torneamento à base de metal duro .....	09
Figura 2.5 - Linha de produtos à base de metal duro .....	10
Figura 2.6- Escareadores para coluna de Perfuração .....	10
Figura 2.7- Curva Típica de Sinterização .....	16
Figura 2.8 - Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido .	17
Figura 2.9- Esquema de instalação da prensa usada na geração de altas pressões .....	18
Figura 2.10 - Prensa hidráulica especial de 2500 toneladas .....	19
Figura 2.11- Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade .....	19
Figura 2.12 - Dispositivo de Alta Pressão tipo bigorna .....	20
Figura 2.13 – Cápsula de calcita + Mistura reativa .....	21
Figura 2.14 - Cápsula deformável revestida por anel de PVC + Mistura reativa .....	21

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico em sólidos	28
Figura 3.2 - Modelo RG criado por Rosencwaig e Gersho para produção do sinal fotoacústico .....	29
Figura 3.3 – Esboço fasorial do Sinal Fotoacústico .....	34

### CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Esboço do microfone de Eletreto .....	39
Figura 4.2 – Microfone de Eletreto .....	40

### CAPÍTULO 5

Figura 5.1 – Prensa industrial de sinterização 630 toneladas .....	45
Figura 5.2 - Rota experimental para a produção das amostras de WC- 10%pCo .....	46
Figura 5.3 - Montagem Experimental para determinação da difusividade térmica .....	52
Figura 5.4 - Montagem experimental usada para a determinação da	

capacidade térmica específica à pressão constante .....	53
---	----

## CAPÍTULO 6

Figura 6.1 – Difractograma de raio-x para as amostras de metal duro sinterizadas via HPHT .....	58
Figura 6.2 - Difractograma de raio-x para amostra sinterizada convencionalmente .....	59
Figura 6.3 - Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/1min .....	59
Figura 6. 4 - Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/2min .....	60
Figura 6.5 - Micrografia da amostra 5GPa/1300°C/1min .....	60
Figura 6.6 - Micrografia da amostra 5GPa/1300°C/2min. ....	61
Figura 6.7 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/1min. ....	61
Figura 6.8 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/2min .....	62
Figura 6.9 – Amostra sinterizada convencionalmente .....	64
Figura 6.10 – Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/1min. ....	65
Figura 6.11 - Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/2min. ....	66
Figura 6.12 - Micrografia da amostra 5GPa/1300°C/1min. ....	66
Figura 6.13 – Micrografia da amostra 5Gpa/1300°C/2min. ....	67
Figura 6.14 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/1min. ....	68
Figura 6.15 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/2min. ....	68
Figura 6.16 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra convencional. ....	71
Figura 6.17 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1200°C/1min. ....	71
Figura 6.18 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1200°C/2min. ....	72
Figura 6.19 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1300°C/1min. ....	72
Figura 6.20- Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1300°C/2min. ....	73
Figura 6.21 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1400°C/1min. ....	73
Figura 6.22 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da freqüência para amostra 5Gpa/1400°C/2min. ....	74
Figura 6.23 - Capacidade Térmica Específica para amostra sinterizada convencionalmente (1450°C/60min/10-2tor). ....	75
Figura 6.24 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1200°C/1min. ....	75
Figura 6.25 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1200°C/2min. ....	76
Figura 6.26 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1300°C/1min. ....	76

Figura 6.27 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1300°C/2min. ....	77
Figura 6.28 – Capacidade Térmica Específica para amostra 5 GPa/1400°C/1min.....	77
Figura 6.29 – Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1400°C/2min.....	78

## Lista de Tabelas

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro. ....	13
Tabela 2.2 – Propriedades Térmicas da Matéria. ....	24

### CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Grandezas consideradas no modelo RG, $i=s$ (amostra), $i=g$ (gás) e $i=b$ (suporte). ....	30
Tabela 3.2 – Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com as propriedades ópticas e térmicas em alguns casos limites. ....	36

### CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Condições de Sinterização. ....	48
Tabela 5.2 – Espessura das amostras caracterizadas neste trabalho. ...	50

### CAPÍTULO 6

Tabela 6.1 – Densidade Real e Relativa à teórica. ....	57
Tabela 6.2 – Quantidades de WC e das fases $W_2C$ e $Co_3W$ presentes nas amostras. ....	63
Tabela 6.3 – Propriedades Térmicas das amostras sinterizadas via HPHT e convencional. ....	80

## RESUMO

O metal duro (carbeto de tungstênio (WC) + cobalto (Co)) é um material de extrema dureza utilizado em situações de elevado desgaste. Este material é usualmente sinterizado por uma rota convencional de metalurgia do pó. No presente trabalho, foram empregadas técnicas fototérmicas para caracterizar termicamente diferentes amostras de metal duro (WC-10%pCo) sinterizadas via Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT). Esta rota é amplamente difundida para sinterização do diamante sintético e foi adaptada para sinterização do metal duro. Pressão de sinterização de 5GPa, temperaturas de 1200-1300-1400°C e tempos de sinterização de 1 e 2 minutos foram utilizados no processamento do material caracterizado. A análise do comportamento térmico foi realizada através da determinação das propriedades térmicas, difusividade térmica ( $\alpha$ ), capacidade térmica específica ( $\rho c$ ), efusividade térmica ( $e$ ) e condutividade de térmica ( $k$ ). A difusividade térmica foi determinada utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC). A técnica fototérmica de iluminação contínua de investigação da amostra no vácuo foi utilizada para determinar a capacidade térmica específica. Além das propriedades térmicas, as amostras foram analisadas estruturalmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) para analisar a efetividade da sinterização e o surgimento das fases presentes. Valores de densidade também são apresentados. Como efeito comparativo foi caracterizada termicamente uma amostra de metal duro sinterizada convencionalmente (1450°C/60min/10<sup>-2</sup>tor.) com a mesma razão estequiométrica (WC-10%pCo) das sinterizadas sob alta pressão (HPHT). As amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min e 5GPa/1400°C/2min foram as que obtiveram melhores resultados das propriedades térmicas com condutividade térmica igual a 48,1 W/mK e 40,0 W/mK, respectivamente. As mesmas apresentaram uma microestrutura mais homogênea enquanto, que as amostras sinterizadas a 5GPa/1300°C/1min e 5GPa/1300°C/2min apresentaram crescimento exagerado de grãos, grandes concentrações da fase ligante (fase líquida) e, conseqüentemente, baixos valores das propriedades térmicas com condutividade térmica da ordem de 27,0 W/mK e 20,7 W/mK, respectivamente.

Palavras-Chave: Técnicas Fototérmicas, Metal Duro e Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT).



## ABSTRACT

The hardmetal (tungsten carbide (WC) + cobalt (Co)) is a material of extreme hardness used in situations of highly consuming that is sintered by a conventional route of powder metallurgy. In the present work, photothermal techniques were used to thermally characterize hardmetal samples (WC-10%wtCo) sintered in a not-convencional metallurgic powder route, named High Pressures and High Temperatures (HPHT), normally used to produce synthetic diamonds. Pressure of sintering 5 GPa, temperatures of 1200-1300-1400°C and times of sintering of 1 and 2 minutes had been used in the processing of the characterized material. The analysis of the thermal behavior was carried out through the determination of the thermal properties, thermal diffusivity ( $\alpha$ ), specific heat capacity ( $\rho c$ ), thermal effusivity ( $e$ ) and thermal conductivity ( $k$ ). The thermal diffusivity was determined, by the open photoacoustic cell (OPC) method. The photothermal technique of continuous illumination investigation of the sample in a vacuum was used to determine the specific heat capacity. Furthermore, the samples had been structurally analyzed through scanning electronic microscopy (SEM) and X-rays diffraction (XRD) in order to analyze the sintering effectiveness and new phases raising. In order to make comparisons, a hardmetal sample conventionally sintered (1450°C/60min/10<sup>-2</sup>tor.), was thermally characterized with the same stoichiometry reason (WC-10%pCo) of the samples sintered by high pressure (HPHT). Density values are also pointed out. The samples 5GPa/1400°C/1min and 5GPa/1400°C/2min the better presented results with thermal conductivity equal to 48.1 W/mK and to 40,0 W/mK, respectively. Both samples have a more homogeneous microstructure while 5GPa/1300°C/1min and 5GPa/1300°C/2min samples presented exaggerated growth of grains, great liquid phase concentrations and low thermal properties values, with thermal conductivity of the order of 27,0 W/mK and 20,7 W/mK, respectively.

Keywords: Photothermal Techniques, Hardmetal and High Pressures High Temperatures (HPHT).

---

## Capítulo 1: Introdução

### 1.1 - Aspectos Gerais

O avanço do conhecimento humano tem contribuído de forma significativa para o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de fabricar produtos em larga escala com propriedades elevadas. A tecnologia é um dos principais pilares para o desenvolvimento de um país inserido neste mundo cada vez mais globalizado. A busca por matérias-primas que ofereçam um grau elevado de qualidade e competitividade é fator preponderante para o surgimento de novos materiais.

As indústrias de metalurgia do corte, por exemplo, tem procurado fortemente materiais que apresentem características tais como: baixo custo, confiabilidade, resistência mecânica, alta dureza e bom comportamento térmico.

Os carbetos cementados são materiais que apresentam tais características, e o metal duro (WC-Co) é um exemplo deste tipo de material. Uma liga de metal duro é um material compósito, cujas propriedades dependem da combinação de seus constituintes (WC e Co), que são manipulados de tal forma a obter as características requeridas (Espinoza *et al.*, 2001).

As propriedades fundamentais do metal duro, nas suas diversas aplicações, são: dureza, tanto à temperatura ambiente como à alta temperatura, resistência ao desgaste que depende diretamente da dureza e tenacidade à fratura (Chiaverini, 2004). No controle de qualidade do metal duro, costuma-se igualmente determinar os valores de densidade, avaliar a porosidade e examinar a microestrutura, porém, raras são as literaturas que determinam as propriedades termofísicas (condutividade térmica ( $k$ ), difusividade térmica ( $\alpha$ ), efusividade térmica ( $e$ ) e capacidade térmica específica ( $\rho c$ )) deste tipo de material.

Uma área de grande investigação na atualidade está relacionada com a geração e detecção de ondas térmicas, essas ondas são geradas em um material, devido a um aquecimento periódico produzido pela incidência de uma radiação modulada, quando isso ocorre temos o “efeito fototérmico”.

A melhor compreensão deste efeito associado ao desenvolvimento de modelos teóricos e experimentais fez com que este efeito fosse tratado como “ondas de calor”. Várias técnicas foram desenvolvidas com o intuito de estudar estas “ondas de calor”. Estas técnicas são conhecidas como métodos fototérmicos (Vargas e Miranda, 1988).

Todas as técnicas fototérmicas desenvolvidas possibilitam uma detecção sensível e precisa de algumas propriedades do material, dentre elas, as

propriedades termofísicas. Algumas das técnicas experimentais mais utilizadas são: detecção fotoacústica (PA), radiometria fototérmica (PTR), detecção fotopiroelétrica (PPE), detecção piezoelétrica, lentes térmicas (TL), interferômetro de ondas térmicas (TWI) e detecção do feixe fototérmico (PBD), mais conhecido como efeito-miragem.

O princípio básico destas técnicas é a detecção do calor gerado por processos de desexcitação não-radiativos resultantes da absorção da radiação modulada. A radiação incidente pode ser eletromagnética, compreendida entre as ondas de rádio e raios-X, feixe de elétrons e ultra-sons (Bento, 1990).

A técnica fotoacústica é a mais antiga de todas e foi a que inspirou o surgimento das demais. Mais detalhes sobre cada técnica, e também aplicações no estudo de materiais, são apresentados no artigo de revisão de Vargas e Miranda, (1988).

Neste trabalho, utilizamos a detecção fotoacústica (PA) por meio da célula fotoacústica aberta (OPC) do inglês "Open Photoacoustic Cell", como forma direta para determinação da difusividade térmica de amostras de carbeto de tungstênio com adição de cobalto, WC-10%p Co. Além da difusividade térmica, também foram determinadas as propriedades termofísicas, condutividade térmica, efusividade térmica e a capacidade térmica específica.

Apresentamos também, uma rota alternativa para processar o metal duro, mediante o emprego de altas pressões e altas temperaturas (HPHT). Com isto, obtemos corpos densos, com uma redução drástica do tempo de processamento. Esta rota alternativa é mundialmente aplicada à síntese e sinterização de diamantes. Após a sinterização, as amostras passaram por análises de Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## **1.2 - Objetivos**

O metal duro é mundialmente fabricado por técnicas de metalurgia do pó

---

amplamente dominadas e confiáveis desde os anos 40 (German, 1992), entretanto, um estudo recente realizado por Rodrigues, (2006), provou ser possível processar este material por uma rota alternativa HPHT. Junto a este método de processamento a caracterização térmica é fator preponderante na análise deste tipo de material, pois o metal duro é utilizado em situações de grande desgaste por atrito, o que faz do controle do comportamento térmico, fator essencial para qualidade final da peça.

No presente trabalho, temos como objetivo utilizar técnicas fototérmicas para caracterizar termicamente, amostras de metal duro (WC-10%p Co) sinterizadas, via HPHT, com diferentes condições de sinterização e uma amostra sinterizada convencionalmente para efeito comparativo. As amostras foram sinterizadas no trabalho desenvolvido por Rodrigues, (2006). A análise do comportamento térmico consistirá, através da determinação das propriedades térmicas, da difusividade térmica ( $\alpha$ ), da capacidade térmica específica ( $\rho c$ ), da efusividade térmica ( $e$ ) e da condutividade térmica ( $k$ ). Este material é de grande interesse tecnológico, porém, normalmente, apenas a condutividade térmica é determinada como forma de analisar o comportamento térmico.

Além das propriedades térmicas, foram caracterizadas estruturalmente todas as amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios-X (DRX), como forma de se analisar a efetividade da sinterização e o surgimento das fases presentes. Deste modo, esperamos com a caracterização térmica poder contribuir para um melhor desempenho deste material, uma vez que, do ponto de vista tecnológico, a caracterização estrutural e mecânica já está bem consolidada.

### **1.3 – Justificativas**

A grande aplicabilidade do metal duro tem possibilitado a sua vasta utilização

em diversas áreas da indústria, como mostraremos no capítulo 2. As ferramentas para corte à base de metal duro ainda são em grande parte importadas, o que acarreta em atraso tecnológico para o país. Portanto, a completa nacionalização da produção dessas ferramentas de corte, através de uma tecnologia alternativa que possa ser mais viável técnico-economicamente, possibilitando competir com produtos já inseridos no mercado brasileiro, seria um avanço primordial para o desencadeamento da indústria nacional.

O Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) e o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), ambos pertencentes à Universidade Estadual do Norte Fluminense encontram-se extremamente preparados para fornecer embasamento técnico-científico para que isto possa ser feito. Desta maneira, esta dissertação visa à caracterização do metal duro, no sentido de poder fornecer um diagnóstico de desempenho em suas diversas aplicações.

Quanto às propriedades térmicas do metal duro, há poucos relatos reportados nas literaturas, sendo que alguns poucos trabalhos serão citados no item 2.3. Atribuímos a isto, à dificuldade de se obter metodologias capazes de se determinar estas propriedades de forma precisa e segura. Os métodos fototérmicos aqui utilizados são técnicas de custo relativamente baixo e que vem demonstrando enorme confiabilidade na análise de diversos tipos de materiais.

## Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Carbetos Cementados

Carbetos Cementados são compostos de carbeto do metal de transição (primeiramente o tungstênio) com um metal ligante (geralmente cobalto), possuindo uma microestrutura característica que pode ser observada na figura 2.1. Nesta figura podemos observar claramente os grãos de WC (parte brilhosa), em sua maior parte poligonais, e uma região escura (Co) que percola (ou cimenta) as partículas de WC. Daí o nome carbeto cementado ou cimentado (Andrèn, 2001).

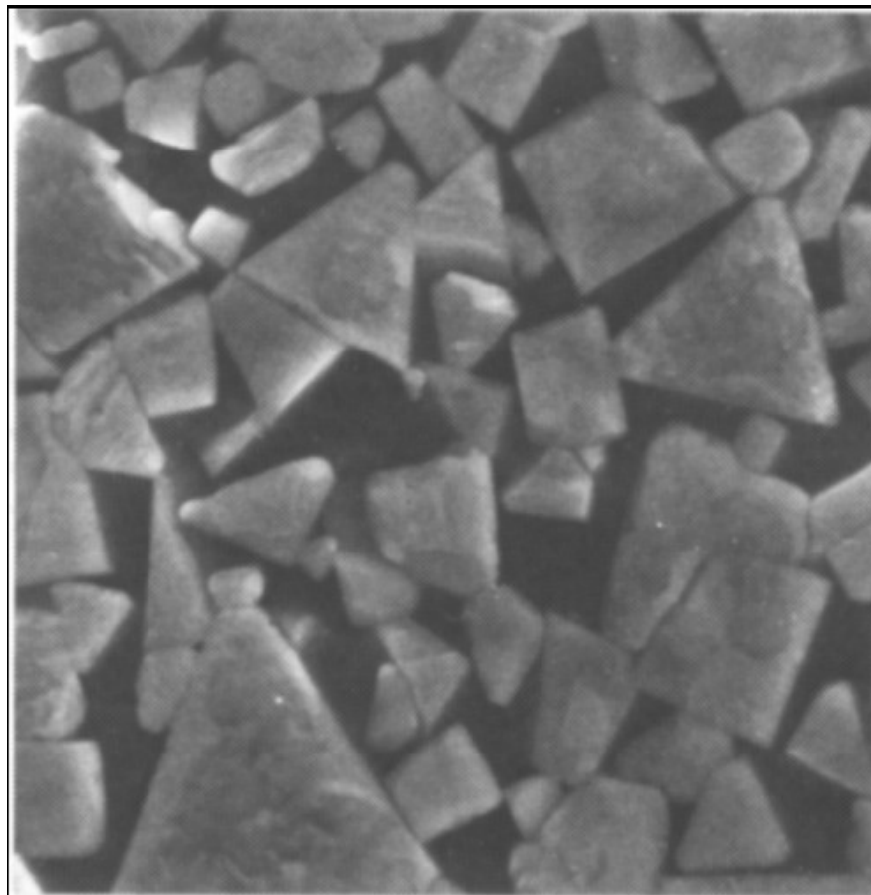


Figura 2.1- Fotomicrografia de um carbeto cementado WC-Co (Andrèn, 2001).

O processamento de peças de carbeto cementado é feito por uma rota de metalurgia do pó, em que há uma mistura dos pós, via úmida ou seca, compactação (pré-forma), retirada de lubrificantes/aglomerantes e sinterização. A sinterização é realizada geralmente em vácuo ou em um ambiente de pressão baixa de gás, mas recentemente tem aumentado o uso do HIP (*Hot Isostatic*

*Pressing*), ou um único ciclo de sinterização sob pressão. Com essas técnicas, aplicando pressão em altas temperaturas, estes processos ajudam na remoção ou redução dos poros presentes (North *et al.*, 1991).

Tradicionalmente, os materiais usados para produção das ferramentas de corte são divididos em dois grandes grupos: carbetos cementados, onde o WC (carbeto de tungstênio) é o elemento majoritário e cermet (cerâmico-metal), onde o elemento principal é o TiC (carbeto de titânio) (Buss, 2004). Porém, alguns autores ainda divergem quanto à classificação, Exner, 1979 e Andr en, 2001 incluem os cermets no grupo dos carbetos cementados alegando os cermets serem produzidos pela ind ustria de carbetos cementados enquanto que outros autores (Mari, 2001), consideram os carbetos cementados sendo parte do grupo dos cermets, justificando o fato dos carbetos cementados possuirem as características de um compósito cerâmico-metal (cermet).

A grande maioria dos carbetos cementados pode simplesmente ser descrita por um diagrama ternário mostrado na figura 2.2. A maioria de classes comerciais tem o WC como o ingrediente principal. Uma propor o elevada   essencialmente composta por uma mistura binária de WC com um metal ligante, quase que exclusivamente o Co, designada “*straight grades*” (ligas comuns de WC/Co). Entretanto, muitas classes, cont m uma quantidade substancial (mais do que aproximadamente 3% no peso) de carbeto de titânio (TiC), carbeto de tântalo (TaC), e em menor parte de outros carbetos. Estes compostos dissolvem níveis significativos do WC em uma soluço contínua cúbica de faces centrada (CFC) designada por “*high cubic grades*”, que atuam na melhoria das propriedades mecânicas e agem como inibidores do crescimento de grão. A figura 2.3 ilustra esquematicamente os carbetos cementados formados por uma fase cerâmica majoritária unida por uma fase metálica ligante minoritária.

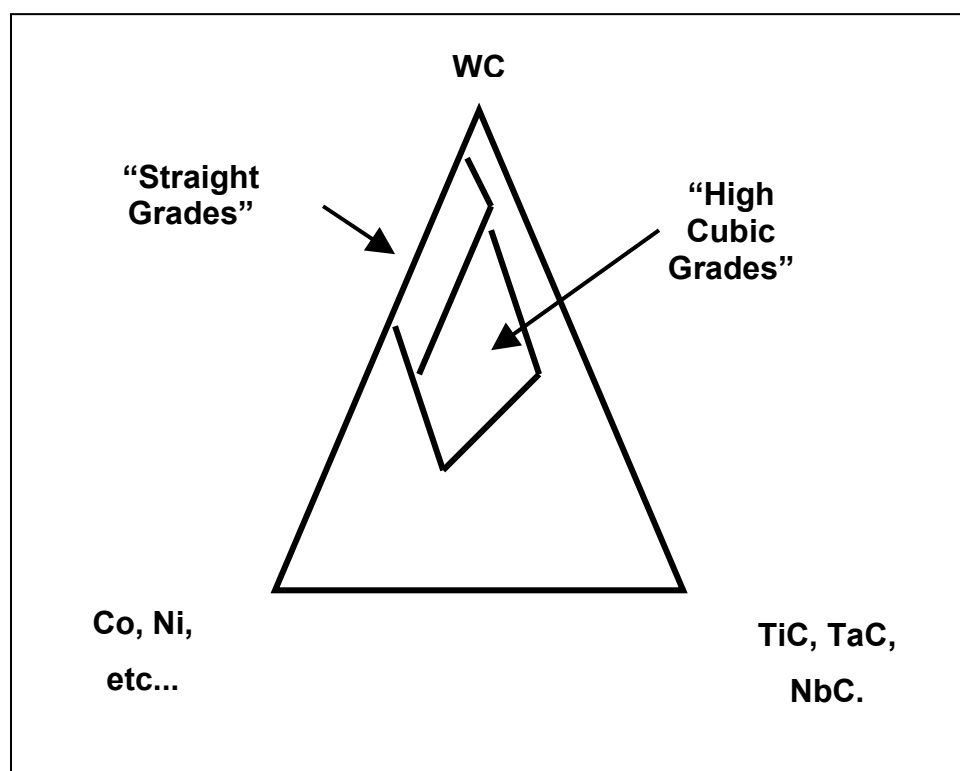


Figura 2.2 - Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados (Rodrigues, 2006).

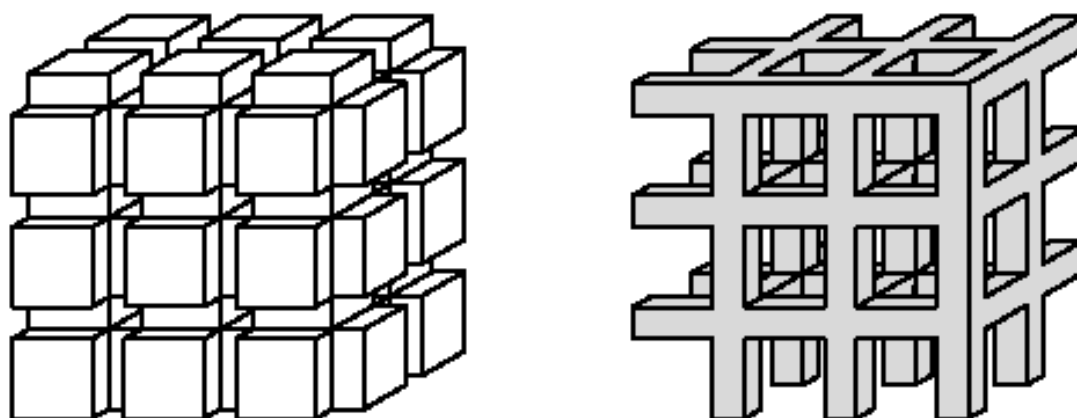


Figura 2.3 – Carbeto Cementado formado por uma fase cerâmica (clara) mais uma fase metálica ligante (cinza) (Buss, 2004).

De uma forma sintética, o processamento convencional de peças de carbetos cementados segue a metodologia descrita a seguir: os parâmetros de moagem são cuidadosamente controlados, junto com o tamanho de partícula e as proporções dos ingredientes, a fim de produzir a classe desejada de carbetos. Após ter removido fluido de moagem e granulado o material (geralmente feito em uma única etapa de secagem por pulverização), um processo de consolidação - geralmente prensagem uniaxial ou isostática é realizada para dar forma a um determinado componente. O lubrificante e/ou aglomerante adicionado na etapa de prensagem é removido antes da sinterização; que ocorre tipicamente em torno de 1400°C. Geralmente, a remoção do lubrificante e/ou aglomerante e a sinterização são executadas em um único ciclo, como será visto a seguir no item 2.2.1. Além disso, fenômenos como a saída de gases, ou a remoção das impurezas (como oxigênio) pela reação com carbono do material, ou com atmosferas de sinterização, ocorrem antes da densificação total. Geralmente, algum tipo de processo subsequente tem de ser realizado. Alguns componentes têm suas superfícies retificadas e no caso de pastilhas destinadas para corte, suas bordas cortantes são afiadas e chanfradas. A maioria das pastilhas para corte é revestida com compostos duros, tais como carbeto de titânio (TiC), nitreto de titânio (TiN) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). Isto geralmente é feito por Deposição Química de Vapores (CVD – “*Chemical Vapour Deposition*”) em torno de 1000 °C, mas há um uso crescente da Deposição Física de Vapores (PVD – “*Physical Vapour Deposition*”) em temperaturas de aproximadamente metade (500 °C) daquela usada no CVD.



A figura 2.4 mostra uma pastilha de fresamento e torneamento (modelo MULTICOAT MC-7025) à base de metal duro, fabricada pela indústria brasileira Brassinter S.A. Segundo o fabricante, camadas de revestimentos são realizadas com intuito de elevar as capacidades das ferramentas além das expectativas. Cada camada possui sua propriedade característica que atende a cada uma das necessidades desejadas. O núcleo de metal duro é revestido por TIC, responsável por aumentar a velocidade de corte sem ter desgaste proporcional a este aumento, a camada de  $Al_2O_3$  funciona como um isolante térmico tendo alta resistência à abrasão, o carbonitreto de titânio (TiCN) faz aumentar a dureza do material e, como último revestimento, o TiN, que além de possuir um baixo coeficiente de atrito, facilita o escoamento dos cavacos e aumenta a resistência à craterização (Brassinter).

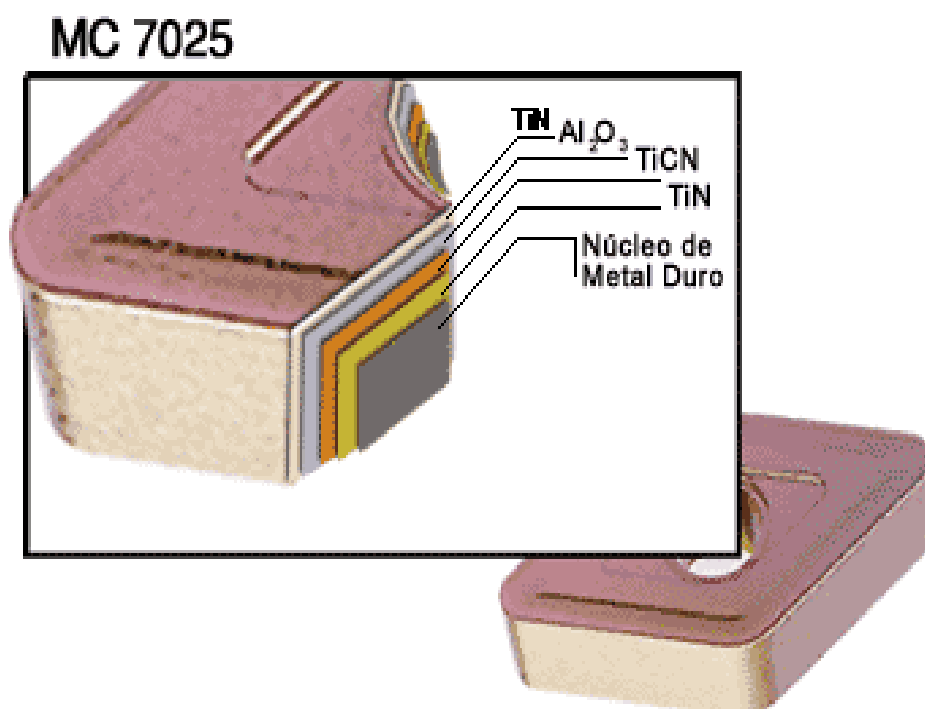


Figura 2.4 – Pastilha de fresamento e torneamento à base de metal duro.

O metal duro não se trata de um metal, mas de um carbeto ligado a um metal, em que o primeiro é o material-base. A expressão metal duro é derivada do alemão “*hardmetalle*”, que foi posteriormente, adotada na literatura inglesa como “*hardmetal*” e assim traduzida para o português (Chiaverini, 2004).

A combinação da alta dureza do carbeto de tungstênio (WC) com a elevada tenacidade do cobalto (Co), realizada por sinterização (metalurgia do pó) resultam em um material com propriedades únicas tais como: alta dureza em temperatura ambiente, com capacidade dessa rigidez mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação térmica, alta resistência à compressão, apreciável resistência à flexão e elevada resistência ao desgaste.

Entre as principais aplicações do metal duro encontram-se as ferramentas para mineração, ferramentas para deformação a frio, aplicadas nas operações de trefilação, estampagem, extrusão e laminação, peças resistentes à abrasão, indústria de petróleo e gás, pois é um excelente material para trabalhos em cargas dinâmicas a quente, devido à sua elevada tenacidade a fratura, e principalmente ferramenta de corte para usinagem. As figuras 2.5 e 2.6 mostram produtos à base de metal duro (Revista Metalurgia e Materiais, 2004).



Figura 2.6 Ferramenta de corte à base de metal duro.



Figura 2.6 – Escareadores para a coluna de perfuração.

### 2.1.1- Hist

O Metal Duro tem uma história relativamente antiga. Este material foi originalmente processado na década de 20 na Alemanha, com o propósito de servir como base para filamento de lâmpadas incandescentes, porém seu potencial como ferramenta de corte foi logo reconhecido.

A empresa pioneira no desenvolvimento do Metal Duro foi a “*Krupp Organization*” que lhe deu o nome comercial de “WIDIA”, forma contrata em alemão “*wie diamant*”, ou seja, “como diamante”.

Durante os anos 30 foram desenvolvidos novos compostos na tentativa de mudar a fase dura (WC) e/ou o ligante (Co), como pode ser visto na tabela 2.1. Surpreendentemente, a composição original manteve-se até os dias atuais.

O Metal Duro sinterizado deu uma grande contribuição ao esforço alemão na guerra, quando, por causa de carência de tungstênio na Alemanha e na Europa ocupada, o metal refratário teve que ser usado com eficiência máxima. Com isso, a indústria alemã do pós-guerra teve uma substancial vantagem sobre a fabricação industrial em relação aos USA, Grã-Bretanha ou qualquer outro país. Este material passou, então, a substituir aços de alta liga, devido às suas excelentes propriedades de corte (Brookes, 1995).

Simultaneamente, as forças armadas alemãs descobriram o potencial desses carbets sinterizados como componentes de armamentos e erigiram a maioria do tungstênio disponível para esta finalidade. Posteriormente, grande parte deste material foi reaproveitado para a fabricação de pontas de ferramentas.

Na década de 40, quase a metade do carbetto sinterizado era utilizado como ferramentas para a mineração. A maior parte das ferramentas de corte era soldada ou parcialmente fixadas em suportes. Nessa época, o metal duro foi taxado como um material caro, e ninguém sugeriria descartá-lo, devido ao desgaste. Assim, a vida útil desse tipo de ferramenta poderia ser estendida adicionando mais bordas ou

---

cantos de corte à pastilha. Desenvolveu-se logo a indústria do condicionamento, com as companhias que compram pastilhas desgastadas por preço da sucata, remoendo em tamanhos menores e vendendo por preços baixos, além de garantir um desempenho como novo. Isto foi um sucesso no fim dos anos 60. Porém essa indústria decaiu principalmente com advento do revestimento por meio de deposição química de vapores (CVD). O CVD de nitreto de titânio foi inventado no fim dos anos 60, no “*Laboratoire Suisse de Recherches Horlogique*”, como um revestimento resistente ao desgaste para as caixas de aço de relógios de pulso. As melhorias em velocidades de corte e vida útil eram fantásticas, abrindo o leque de aplicações em outras áreas. A atrativa cor dourada do nitreto de titânio foi logo seguida. Metal Duro revestido representa mais de 80% de todas as vendas de pastilhas de corte, que por sua vez, perfazem mais de 50% da produção mundial de metal duro (Brookes, 1995).

Nas indústrias de mineração e petróleo, o metal duro já havia substituído o aço como material de perfuração de rochas, quando houve uma nova revolução. Após ter sido mostrado que através de repetidas batidas quebram-se as rochas e isso tem um melhor desempenho em relação à ação cortante. Assim, os “*cross-bits*” (insertos de corte) de projetos anteriores foram substituídos em sua maior parte por “*button-bits*” (insertos de impacto) sem ação cortante, projetados expressamente para despedaçar as rochas somente pelo impacto e cisalhamento. Há outras aplicações, agora convencionais, para o metal duro que em 1946 eram desconhecidas. Assim uma parte grande da população, utiliza canetas esferográficas cujas pontas são de metal duro; igualmente, como as brocas para trabalhos de marcenaria ou alvenaria.

Segundo Brookes (1995), houve muitas mudanças na indústria do metal duro desde a segunda grande guerra mundial. Muitas organizações cessaram suas operações e outras mudaram de nome. O então grupo alemão “Krupp Widia” é agora a divisão de “Widia” da companhia norte-americana “Cincinnati Milacron”, que atualmente pertence a “Valenite” e “Walmet”, um dos mais antigos grupos mundiais. “Sandvik Coromant”, sediada na Suécia, uma das que alavancaram seus negócios desde a metade do século passado, é recentemente, o maior produtor de carbetos no mundo. Desde o colapso da Cortina de Ferro, “Sandvik” adquiriu também, um grande número de produtores de metal duro na Europa Oriental, notadamente aqueles sediados em Moscou. Também se pode mencionar a “Kennametal” e a

---

“Seco Tools”, como outros grandes produtores mundiais de carbetos sinterizados além da “Osram Sylvania”.

Tabela 2.1. Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro  
(Rodrigues, 2006).

Data	Fato histórico
------	----------------

1923-25	WC-Co
1929-31	WC-TiC-Co TiC-Mo <sub>2</sub> C-Ni, Cr, Mo
1930-31	WC-TaC(VC, NbC) - Co TaC-Ni
1931	TiC-TaC-Co
1938	WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co TiC-VC-Ni, Fe
1944	TiC-NbC-Ni, Co
1948-70	Sub-micron WC-Co
1949	TiC-VC-NbC-Mo <sub>2</sub> C-Ni
1950	TiC(Mo <sub>2</sub> C, TaC)-Ni, Co-Cr
1952-66	TiC – aços e ligas tratáveis à quente
1956	WC-TiC-Ta (Nb) C-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co
1957	TiC-TiB <sub>2</sub>
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965-70	TiC-Mo <sub>2</sub> C-Ni, Mo
1965-75	Prensagem isostática a quente (HIP) em WC-Co
1965-78	TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – cobertura por meio de CVD em WC-Co
1968-69	WC-TiC-Ta (Nb) C-HfC-Co
1968-69	WC-TiC-Nb (Ta) C-HfC-Co
1968-70	(Ti, Mo)C-Ni, Mo
1968-73	TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1969-70	TiC-TiN-Ni
1969-71	Tratamento termo-químico de endurecimento superficial
1972-75	TiC-TaN-Ni
1974-77	PDC em metal duro a base de WC
1973-78	Multi-carbetos, carbonitreto/nitreto e múltiplas coberturas carbeto/carbonitreto/nitreto/óxido
1976-79	Carbetos Complexos com adição de Ru
1979	Ligas de TiC-TaC-Mo <sub>2</sub> C-Ni
1980	Superligas endurecidas por precipitação de Ti(C, N)
1981	Coberturas finíssimas de camadas de AlON (oxinitreto de alumínio) em WC-
1981	CoCermet de carbeto/carbonitreto de W/Ti/Mo com ligante complexo à base de Co/Ni
1983-92	Sinter-HIP
1992-95	Cobertura de diamante por CVD (Plasma)
1993-95	Cobertura de carbonitreto complexos
1994	Aglomerados de grãos finos de WC em matriz tenaz de Co

Obs.: Os anos são aproximados.

Em relação às melhorias desenvolvidas neste produto está o uso mais freqüente de microgrãos de carbeto, que combinam tenacidade com excelente dureza e resistência ao desgaste e são particularmente apropriados para ferramentas que operem continuamente. Recentemente, há o desenvolvimento de pós de tamanho de partículas nanométricas. Também se podem citar os aditivos

para refino de grão como o carbeto de tântalo e a aplicação de cobertura de carbonitreto por meio de CVD e/ou do PVD em pastilhas destinadas ao corte. Igualmente, a qualidade comercial do Co melhorou indiscutivelmente. Hoje em dia é um material extremamente padronizado.

## 2.2 - Processamento

### 2.2.1 - Processamento do Metal Duro via Rota Convencional

O metal duro é processado através de uma rota de metalurgia amplamente dominada e confiável, através de sinterização em fase líquida dos compactados de pós de WC e Co misturados.

A mistura dos pós de WC e Co geralmente exige um tempo muito longo, eventualmente dezenas de horas, num meio líquido, com água, acetona, benzina ou tetracloreto de carbono em moinhos de bola de modo a produzir-se uma mistura eficiente. Remove-se, em seguida, o agente líquido, por decantação, filtragem a vácuo ou centrifugação e seca-se, por destilação a vácuo ou em estufa entre 650 e 750° C (Chiaverini, 2004). A compactação é feita com auxílio de uma matriz por meio de prensagem (uniaxial – na maioria dos casos), com isso o corpo já possui um formato requerido e resistência adequada para manuseio.

O processo de sinterização basicamente constitui-se em três etapas:

- Remoção do aglomerante
- Aquecimento
- Patamar de sinterização

A primeira etapa, remoção do aglomerante (“*Debinding*”) constitui-se em remover o aglomerante adicionado para facilitar a compactação e diminuir o atrito entre as partes, a segunda etapa (“*heating*”) é caracterizada pelo aquecimento até a temperatura de sinterização e por fim (“*sintering plateau*”) o “patamar de sinterização”. A figura 2.7 mostra as três etapas de sinterização.

Na última etapa, “patamar de sinterização”, atinge-se e se permanece na temperatura de sinterização, onde se promove uma total densificação (fechamento da porosidade), porém isto pode induzir o crescimento de grão ocasionando a

formação de poros grandes o que acarreta fragilidade do produto final (Allibert, 2001).

Em alguns casos podem ser utilizadas pequenas quantidades de outros carbeto refratários para atuarem como inibidores de crescimento de grão de WC durante a sinterização, tais como vanádio (VC), carbeto de titânio (TiC), carbeto de tântalo (TaC) dentre outros, ou aumentarem a tenacidade à fratura, dureza, microdureza e termoestabilidade (Allibert, 2001, Andr en, 2001, Da Silva *et al.*, 2001; Romanova *et al.*, 1972; Tavares, 2001).

Na sinterização, o Co desempenha o papel de ligante das partículas de WC, sendo o agente formador de fase líquida. A temperatura de tratamento varia entre 1350°C e 1550°C, com isso o Co funde-se e promove o molhamento do WC; este tratamento é chamado de sinterização por fase líquida (Allibert, 2001; Romanova *et al.*, 1972).

Admite-se que a fase líquida começa a se formar quando 1,5% de carbeto de tungstênio está dissolvido no cobalto e que ocorre completa fusão do cobalto com uma concentração de 20% de WC. A máxima quantidade de WC dissolvida no cobalto seria de 38%, com sinterização muito prolongada. A solidificação do cobalto ocorre a cerca de 1275° C, durante o resfriamento subsequente, a essa temperatura o cobalto ainda retém em solução 4% de WC. À temperatura ambiente, a quantidade de WC dissolvida no cobalto é inferior a 1% (Chiaverini, 2004).

O sistema WC-Co é um dos melhores no que diz respeito aos metais duros. Isto é devido a três razões principais:

- I – o pequeno ângulo diedral do sistema WC-Co, facilitando o molhamento;
- II – Co dissolve uma significativa quantidade de WC, e este não dissolve Co;
- III – este sistema tem um ponto eutético ternário em 1275°C.

As duas primeiras características contribuem para uma boa sinterabilidade, além de aumentar a aderência entre as fases WC e Co, melhorando assim as propriedades mecânicas. A terceira característica faz com que a liga deste sistema sinterize em temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão do Co e, da temperatura de sinterização de outros sistemas.

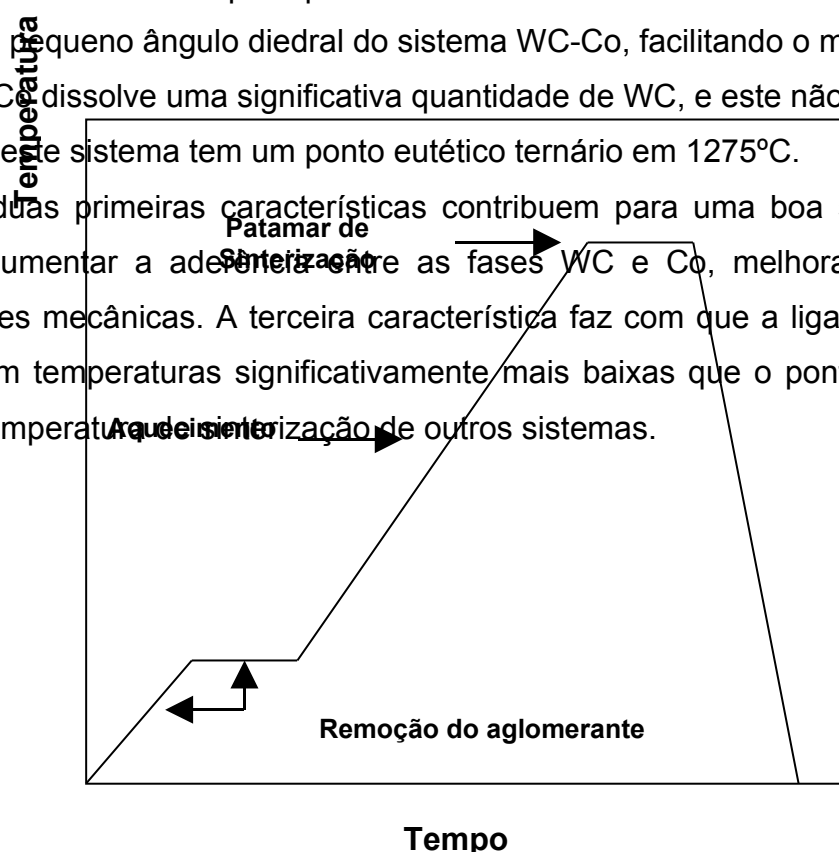




Figura 2.7 - Curva Típica de Sinterização (Rodrigues, 2006).

Ligas de metal duro são sinterizadas em um “ambiente de fase líquida”, porém uma significativa redução ocorre no estado sólido. A sinterização no estado sólido procede em três etapas: (1) O Co espalha-se sobre as partículas de WC cobrindo-as; (2) O Co espalhado aglomera as partículas vizinhas de WC, atuando como um cimento; (3) o aglomerado resultante forma uma rede, a qual sinteriza como se fossem grandes partículas.

A figura 2.8 traz uma representação esquemática do mecanismo de sinterização no estado sólido do metal duro. Em (a) pode-se ver num corpo verde, uma partícula de Co rodeada de partículas de WC; (b) pequena quantidade de Co começa a espalhar sobre partículas de WC; (c) o Co continua a espalhar-se e um aglomerado de WC-Co é formado; (d) este aglomerado se torna denso; (e) neste ponto, temos estruturas de aglomerados que sinterizam como grandes partículas. Com isso, são formadas grandes porosidades entre os aglomerados. Na sinterização do metal duro, a fase ligante desempenha o papel mais importante. Ela é responsável pela densificação, através do molhamento, espalhamento e formação de aglomerados (Da Silva *et al.*, 2001).

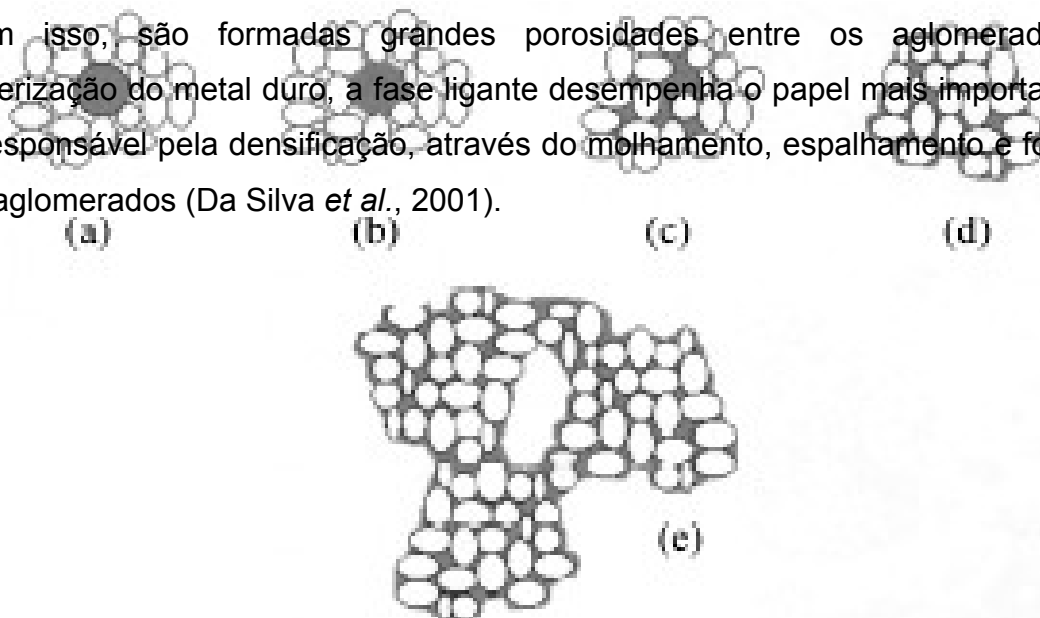


Figura 2.8 - Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido (Da Silva *et al.*, 2001).

### **2.2.2 – Sinterização do metal duro via Altas Pressões**

As altas pressões vêm sendo amplamente utilizadas na produção de materiais superduros. Em 1955 a General Electric em Schenectady, EUA, utilizando a presença de catalisadores, conseguiu produzir diamantes em laboratório, mediante a aplicação de 6 GPa, e temperaturas acima de 1500°C (Onodera, 1987).

A síntese de materiais superduros (MSD) – como o diamante, por exemplo, pode ser realizada por duas técnicas diferentes usando a combinação de altas pressões (estática e dinâmica) com altas temperaturas e a deposição química de vapores (CVD). A maioria dos materiais superduros produzidos são feitos por altas pressões estáticas e altas temperaturas (Vianna, 2001).

As altas pressões estáticas são geradas nos chamados dispositivos de alta pressão (DAP) em pressões de 4,5 a 10 GPa e temperaturas entre 1200 a 2000°C. Estes DAP são colocados dentro do espaço de trabalho de prensas hidráulicas com forças axiais de 500 até 30.000 ton. Essas prensas possuem uma estrutura altamente resistente que suporta a força gerada (figura 2.9).

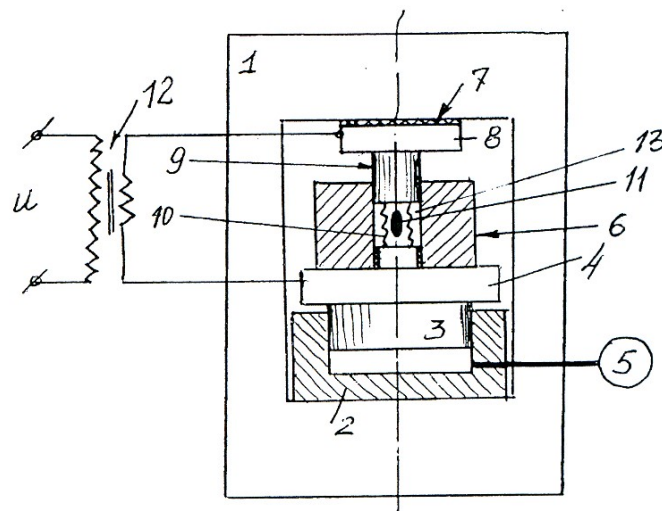


Figura 2.9 - Esquema de instalação usada na geração de altas pressões. 1 – estrutura de força; 2 – corpo do cilindro; 3 – êmbolo; 4 – trave móvel; 5 – bomba; 6 – recipiente; 7 – isolante; 8 – bloco; 9 – pistão; 10 – elemento aquecedor; 11- amostra ou mistura reativa; 12 - transformador de aquecimento; 13 – meio comprimível (Bobrovnitchii, 1972).

A geração de alta pressão está intimamente ligada à capacidade das prensas e da construção dos DAP. Na figura 2.10 vê-se uma fotografia de uma prensa de 2500 t. A capacidade dos DAP está fundamentada em alguns fatores tais como: tipos de construção, métodos de construção e materiais empregados. Os tipos de DAP mais empregados são os do tipo Bigorna, Belt e Multipistão (Rodrigues, 2006). Parte dos dispositivos, principalmente os pistões e bigornas, são feitos de metal duro, pois possui a mais alta resistência à compressão entre os materiais de engenharia que se tem possibilidade de serem construídos em tamanhos relativamente grandes (Ramalho, 1998). A porcentagem de cobalto no metal duro utilizado em pistões, que traz melhores resultados nas altas pressões, está entre 4 a 6 % em peso (Bolsaitis, 1980).



Figura 2.10 - Prensa hidráulica especial de 2500 t.

A figura 2.11 mostra o esquema do dispositivo de alta pressão (DAP) bigorna com concavidade. Este foi o modelo de DAP utilizado para a sinterização das amostras de metal duro WC – 10%p Co analisadas neste trabalho.

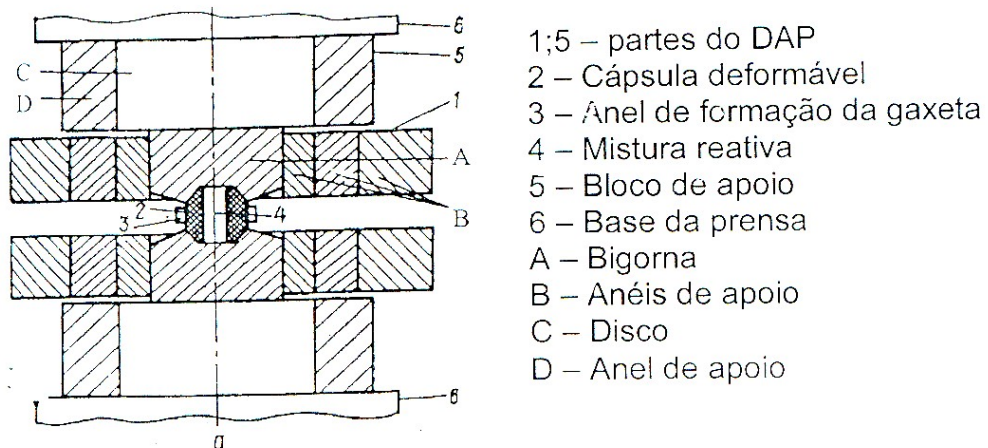


Figura 2.11- Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade (Novikov *et al.*, 1991).

### 2.2.2.1 - Obtenção de corpos densos através de sinterização no DAP Bigorna com concavidade

Na figura 2.12 tem-se uma fotografia de um DAP bigorna com concavidade

(seta em destaque), fabricado em aço rápido já instalado na prensa. Neste dispositivo, como já mencionado, executa-se síntese/sinterização de materiais superduros, neste caso este dispositivo foi improvisado para a síntese do metal duro. Os procedimentos básicos para realizar uma sinterização de materiais neste dispositivo são: a cápsula montada (cápsula deformável + mistura reativa – figuras 2.13 e 2.14) que é colocada dentro do DAP. Este é então instalado dentro da estrutura da prensa. A seguir, gera-se uma pressão primária  $P_1$ , que se eleva para  $P_2$  dentro do DAP. Após ter-se alcançado a pressão apropriada (pressão de trabalho), liga-se a corrente elétrica a qual aumenta a temperatura do interior da cápsula. A corrente passa através desta mistura encapsulada por um determinado período de tempo. Feito isto, desliga-se a corrente e diminui-se a pressão até que se atinja a pressão ambiente. O dispositivo é então desmontado e o aglomerado obtido é removido do mesmo.

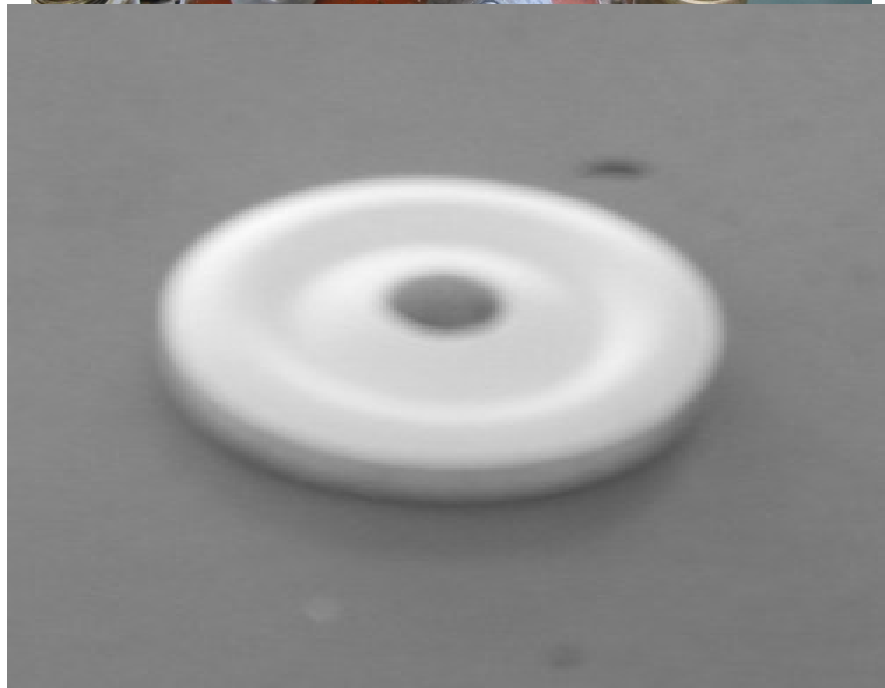
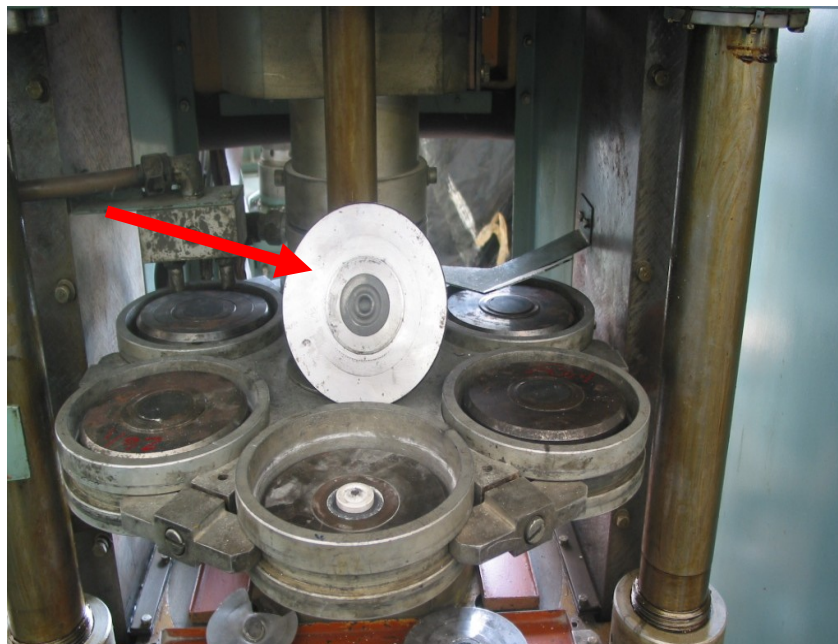


Figura 2.13 – Cápsula de calcita + Mistura reativa



Figura 2.14 - Cápsula deformável revestida por anel de PVC + Mistura reativa

### 2.3 - Propriedades Térmicas do Metal Duro (WC-Co)

Muito raras são as literaturas que relatam valores e mecanismos para determinar as propriedades térmicas deste tipo de material (Kny e Neumann 1985, Faria Jr. *et al.* 2005, Machado *et al.* 2006). Assim como a análise mecânica

comumente encontrada em várias literaturas, a caracterização térmica é fator preponderante para a qualidade final da peça à base de metal duro, pois são materiais que trabalham em situações de extremo desgaste e atrito. A condutividade térmica ( $k$ ) é a propriedade térmica mais difundida nas literaturas, porém quanto à efusividade térmica ( $e$ ), capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) e a difusividade térmica ( $\alpha$ ) quase nada é relatado.

O processo de transferência de calor pode ser monitorado através destas propriedades térmicas e a medida destas grandezas envolve configurações específicas: a difusividade térmica ( $\alpha$ ) e a capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) são avaliadas experimentalmente por arranjos fototérmicos distintos, a condutividade térmica e a efusividade térmica ( $e$ ) podem ser obtidas pelas equações 2.1 e 2.2 respectivamente.

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (2.1)$$

$$e = \sqrt{k\rho c} \quad (2.2)$$

O termo  $\alpha$  conhecido como a difusividade térmica é definida como sendo a razão da condutividade térmica ( $k$ ) pela capacidade térmica específica ( $\rho c$ ).

A difusividade térmica é uma propriedade termofísica que determina a velocidade e atenuação de uma onda térmica que se propaga através de um material e desta forma caracteriza o processo de difusão do calor. Sua importância deve-se ao fato de seu valor ser único para cada material. Segundo Incropera e Dewitt (1998), materiais com valores elevados de difusividade térmica respondem rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com baixos valores da mesma responderão mais lentamente, levando mais tempo para atingir certa condição de equilíbrio.

A condutividade térmica ( $k$ ), talvez seja a propriedade termofísica mais encontrada nas literaturas e está associada ao fenômeno em que o calor é transportado de regiões de mais alta temperatura para regiões de mais baixa temperatura pelas interações e colisões tanto em níveis atômicos quanto em moleculares do material e pode ser expressa pela Lei de Fourier (Incropera e Dewitt, 1998).

$$J = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

A capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) é a propriedade que indica o quanto um material consegue absorver calor de sua vizinhança sem sofrer uma alta variação de temperatura, portanto, está associada ao armazenamento de calor, sendo  $\rho$  a densidade e  $c$  o calor específico do material, ambos à pressão constante. Vale ressaltar que  $\rho c$  é obtido por medida única, através de técnicas fototérmicas e seu arranjo experimental será discutido no capítulo 5 item 5.7.2.

A efusividade térmica ( $e$ ), segundo Toledo (2003), é um dos parâmetros termofísicos mais importantes em processos de aquecimento e resfriamento, pois expressa a impedância térmica do material observado. Também pode ser entendida como a propriedade térmica que quantifica a capacidade que um material tem de trocar energia térmica com a sua vizinhança, através da equação 2.2 conseguimos determinar a efusividade térmica uma vez conhecida a condutividade térmica ( $k$ ) e a capacidade térmica específica ( $\rho c$ ).

A tabela 2.2 associa resumidamente cada propriedade térmica com seu conceito físico.

Tabela 2.2 – Propriedades Térmicas da Matéria

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Conceito Físico</b>
Difusividade Térmica ( $\alpha$ )	$m^2 s^{-1}$	Distribuição do calor dentro do material



---

Condutividade Térmica (k)	$W m^{-1}K^{-1}$	Transporte de calor
Efusividade Térmica (e)	$W s^{1/2} m^{-2} K^{-1}$	Capacidade de trocar calor
Capacidade Térmica Específica ( $\rho c$ )	$J m^{-3} K^{-1}$	Armazenamento de calor

## CAPITULO 3: Técnicas Fototérmicas

### 3.1 – Conceitos e Princípios Físicos:

Fototérmica como ciência, abrange um conjunto de técnicas que se baseiam no efeito fototérmico, fenômeno que resulta da interação da radiação com a matéria, cuja característica básica envolve a detecção do calor produzido na amostra,

---

decorrente da absorção de uma radiação modulada (Vargas e Miranda, 1988).

As técnicas fototérmicas têm despertado um enorme interesse em várias áreas do conhecimento humano tais como Física, Engenharia, Química, Medicina, Biologia, entre outras (Lima *et al.*, 2006, Baptista Filho *et al.*, 2006, Esquef *et al.*, 2006, Toledo *et al.*, 2005, Corrêa *et al.*, 2005, Lima *et al.*, 2001a Barja *et al.*, 1998, da Silva *et al.*, 1993). Isto é devido à sensibilidade da técnica em detectar a geração de calor em materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos.

As aplicações das técnicas fototérmicas basicamente encerram dois eventos distintos: um, onde há interesse de monitorar detalhes de um processo de absorção óptica através do calor resultante e o outro, onde uma fonte óptica é apenas utilizada como uma forma precisa e controlada de aquecimento (Lima, 2001)b.

Dentre todas as técnicas fototérmicas, a fotoacústica é a mais antiga de todas e sua aceitação deve-se principalmente por apresentar algumas vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (transmissão, reflexão e espalhamento). Uma destas vantagens é que a espectroscopia fotoacústica é a medida direta da absorção (mede apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor), de forma que a luz, transmitida, refletida ou espalhada, não interfere nas medidas. Outra vantagem é que o detector de radiação na espectroscopia fotoacústica é a própria amostra, o que significa que a técnica pode ser usada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Além disso, a técnica fotoacústica permite não só estudar propriedades ópticas do material como também as propriedades térmicas, (Pessoa *et al.*, 1986; Leite *et al.*, 1987; Cesar *et al.*, 1983; Bento *et al.*, 1987; Mansanares *et al.*, 1989; Cesar *et al.*, 1985; Swimm, 1983).

Enfatizamos ainda que é uma técnica que tem capacidade única de permitir analisar o perfil de profundidade (Nery *et al.*, 1987; Cesar *et al.*, 1984; Netzelmann *et al.*, 1984) dessas propriedades. Tal capacidade de microscopia de profundidade vem do fato de que o efeito fotoacústico é sensível apenas ao calor gerado dentro de certa espessura da amostra, a qual em princípio pode ser controlada, variando-se a frequência de modulação da luz incidente. Outra grande vantagem, é que podemos trabalhar com amostras sem destruí-las, permitindo assim, repetibilidades de medidas com a mesma amostra, provendo uma maior confiabilidade nos valores apresentados.

### **3.2 - O Efeito Fotoacústico**

---

O efeito fotoacústico foi descoberto por volta de 1880 por Alexandre Graham Bell (Bell, 1880), enquanto trabalhava em seu fonógrafo. A descoberta deu-se acidentalmente quando percebeu que um som audível podia ser produzido com a incidência de um feixe de luz solar, rapidamente interrompido, em uma substância sólida na forma de diafragma conectado a um tubo acústico (Rosenzweig e Gersho, 1976). Motivados pela descoberta de Bell, Tyndall (1881) e Röntgen (1881) descobriram que um sinal acústico podia ser gerado com a incidência de um feixe luminoso modulado em um gás dentro de uma célula.

Em uma série de experimentos posteriores Bell demonstrou que o efeito fotoacústico em sólidos dependia da absorção de luz, e que a intensidade do sinal acústico era dependente de quanto à luz era absorvida pelo material na célula. Neste mesmo trabalho, Bell também investigou o efeito fotoacústico em líquidos e gases. O efeito fotoacústico para amostras gasosas já era bem entendido por volta de 1880, porém no caso de amostras líquidas e sólidas o mesmo já não ocorria.

No caso de amostras sólidas porosas, Bell assumia a hipótese de que quando o feixe de luz incidia na amostra, as partículas desta aqueciam e expandiam, causando contração nos espaços de ar, que eram expelidos para fora. Além disso, a própria expansão do ar dentro dos poros devido ao aquecimento por contacto com as partículas devia aumentar a quantidade de ar expelido. Quando a luz deixava de incidir o processo ocorria no sentido inverso.

Bell adotava a teoria de Rayleigh (1881) com as amostras sólidas na forma de discos finos e flexíveis, que considerava como fonte primária de sinal fotoacústico a vibração mecânica do disco, resultante do aquecimento desigual deste, quando iluminado. No mesmo ano, outros autores (Mercadier, 1881; Preece, 1881) sustentaram que o efeito fotoacústico em sólidos (e líquidos) devia-se principalmente à camada de gás aderente na superfície do sólido. Esta hipótese é a que mais se aproxima da teoria atualmente aceita.

O efeito fotoacústico em sólidos embora tenha sido descoberto há mais de um século, só veio a ser efetivamente utilizado a partir do início da década de setenta (1970) quando os primeiros modelos teóricos apareceram para explicar o fenômeno.

Este efeito consiste basicamente na geração de um sinal acústico dentro de uma célula fechada que contém um gás em contato com a amostra, devido à absorção da luz modulada pela amostra. A energia absorvida periodicamente pela amostra transforma-se em pulsos de calor que dão origem à flutuação de pressão no gás, esta variação de pressão gera ondas acústicas sendo estas captadas por um

microfone.

De uma forma geral, existem três mecanismos de geração de sinal fotoacústico em sólidos: termoelástico, difusão e expansão térmica.

### **3.3 - Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico em sólidos**

Devemos salientar que os mecanismos de geração do sinal fotoacústico podem contribuir isoladamente ou de forma simultânea na geração do sinal fotoacústico, mas há condições experimentais que podem privilegiar um deles, tornando-o predominante sobre os demais (Marquesini, 1990, Almond e Patel, 1996). A figura 3.1 ilustra tais mecanismos.

#### **3.3.1 - Mecanismo de Difusão Térmica:**

A energia térmica gerada, por exemplo, na superfície exposta à incidência de uma luz (energia luminosa) modulada se difunde pela amostra até atingir a superfície oposta que está voltada para o interior do microfone. Ao atingir esse lado da amostra e estando a mesma bem fixa ao microfone, o calor é então transferido, em forma de energia cinética, ao gás dentro da câmara fotoacústica, que ao expandir-se periodicamente gera a onda acústica.

#### **3.3.2 - Mecanismo de Expansão Térmica:**

O aquecimento periódico da amostra (devido aos pulsos de calor na amostra) faz com que sua temperatura média também oscile. Como consequência, a amostra expande-se e contrai-se periodicamente de forma que sua superfície em contato com o ar passe a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas no gás.

#### **3.3.3 - Mecanismo Termoelástico:**

A flexão termoelástica surge devido à existência de um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, pois a absorção decresce à medida que a luz penetra no material. Este gradiente de temperatura faz com que a

expansão térmica seja diferente para diferentes planos da amostra (perpendiculares ao gradiente), induzindo uma flexão da mesma na direção do gradiente se suas bordas estiverem presas. Este processo é também periódico (semelhante à vibração da membrana de um tambor), gerando ondas acústicas.

Segundo Marquesini (1990), a contribuição dos mecanismos de expansão térmica e termoelástico para a geração do sinal fotoacústico é para a maioria dos sólidos (na maioria das condições experimentais), desprezível em relação à contribuição da difusão térmica, pois os sólidos em geral têm coeficientes de dilatação térmica pequenos.

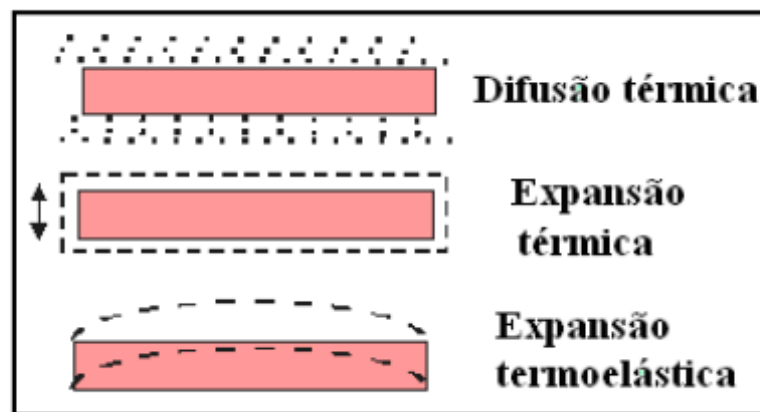


Figura 3.1 - Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico em sólidos  
(Coelho, 2005).

### 3.4 – Modelo de Geração do Sinal Fotoacústico em Sólidos (Modelo RG): Equação Geral

Baseados nos conceitos e na equação geral para a difusão térmica, que se constitui numa ferramenta matriz para a análise de condução de calor da amostra para o gás Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo unidimensional (modelo RG), para explicar o efeito fotoacústico em sólidos, descritos a seguir por uma célula fotoacústica convencional (Rosencwaig e Gersho, 1976; Vargas e Miranda, 1988; Almond e Patel, 1996). Este modelo tem explicado a maioria dos resultados obtidos.

O modelo RG criado por Rosencwaig e Gersho baseia-se na figura 3.2, onde a luz modulada incide na amostra de espessura  $l_s$  em contato com uma câmara de

gás de espessura  $l_g$  e opostamente em contato com um suporte de espessura  $l_b$ . A câmara de gás é fechada por uma janela de quartzo e acoplado a esta câmara existe um microfone que detecta variações de pressão no gás.

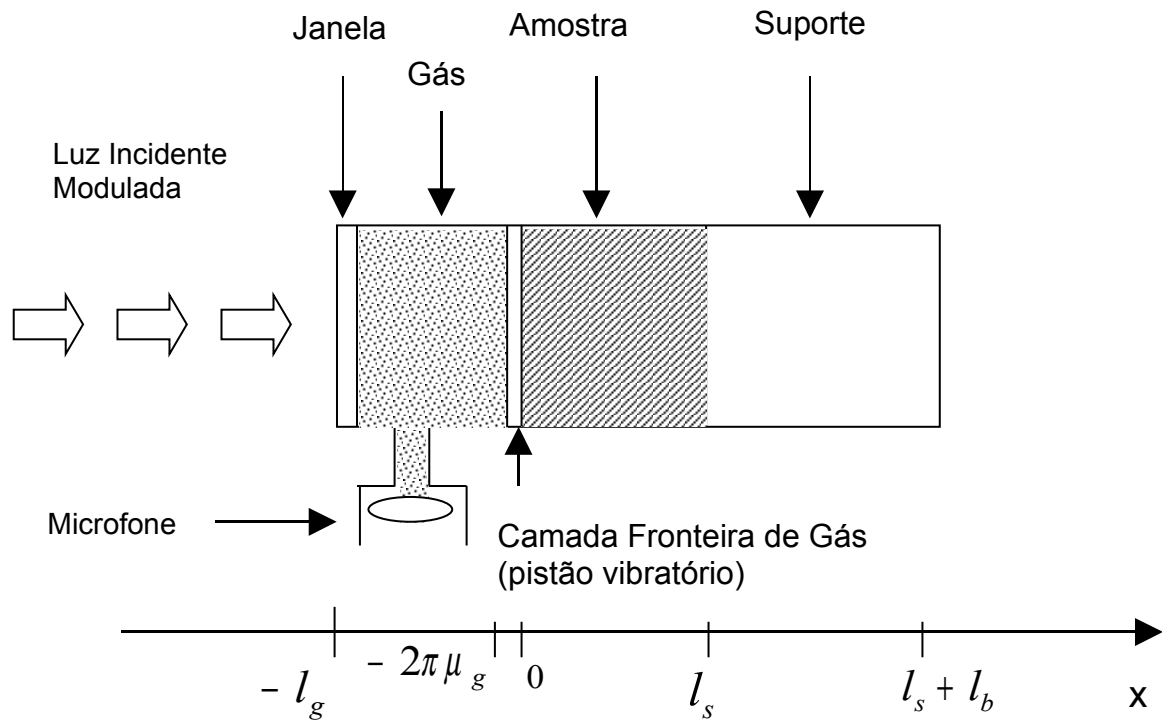


Figura 3.2 - Modelo RG criado por Rosencwaig e Gersho para produção do sinal fotoacústico.

Abaixo na tabela 3.1 definiremos as grandezas físicas, geométricas e ópticas baseadas no modelo RG que utilizaremos nesta dissertação e que constituem a base completa para o efeito fotoacústico.

Tabela 3.1 – Grandezas consideradas no modelo RG,  $s$  (amostra),  $g$  (gás) e  $b$  (suporte).

No desenvolvimento deste modelo, a radiação incidente é considerada monocromática, descrita pela equação 3.1.

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{-j\omega t}) \quad (3.1)$$

sendo, a intensidade do fluxo incidente ( $\text{W m}^{-2}$ ) e  $\omega = 2\pi f$  a frequência angular de modulação do feixe incidente. Parte dessa luz modulada é absorvida pela amostra de forma que a intensidade do feixe luminoso diminui exponencialmente ao penetrar no material, descrita pela lei de Beer (equação 3.2) exceto nos casos em que a absorção se dá totalmente na superfície.

$$I(x, t) = I_0(t) e^{-\beta_i x}$$

(3.2)

A medida da absorção da amostra é a distância que o feixe percorre até ter sua intensidade reduzida a '1/e' do valor inicial. Essa distância, chamada de comprimento de absorção óptica  $l_\beta$ , é o inverso do coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ). Microscopicamente, a luz incidente absorvida pela amostra interage com as moléculas do material excitando um estado eletrônico (no caso de luz visível e ultravioleta) ou vibracional (no caso de luz infravermelha). Após a excitação ocorre a desexcitação, ou seja, o retorno ao estado fundamental. Uma série de decaimentos radiativos e não radiativos podem ocorrer na desexcitação. Entre os radiativos citamos a fluorescência, luminescência e reações fotoquímicas. O restante da energia absorvida é convertida em calor por processo de decaimento não radiativo (relaxação térmica), isto corresponde a um aumento de temperatura na amostra. Neste modelo considera-se que apenas o decaimento não-radiativo contribui para a geração do sinal fotoacústico (Marquesini, 1990). Adotando tal hipótese, a densidade de calor por unidade de tempo em um ponto  $x$  qualquer da amostra pode ser obtida pela equação 3.3.

$$s(x,t) = - \frac{dI(x,t)}{dx} = \frac{\beta I_0}{2} e^{-\beta x(1+e^{-j\omega t})} \quad (3.3)$$

onde  $x$  assume valores positivos, pois a amostra estende-se de  $x = 0$  até  $x = l_s$  com a luz incidindo em  $x = 0$ , conforme figura 3.1.

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica, conseqüentemente, a expressão para o sinal fotoacústico, no modelo RG, decorre da aplicação da equação de difusão térmica aos três meios representados na figura 3.1, a amostra, o gás e o suporte.

Aplicando-se a equação de difusão térmica aos três meios citados, obtêm-se:

$$\text{Amostra} \quad \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) + f(x,t) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_s \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = 0 \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (3.5)$$



## Gás

$$\text{Suporte } \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = 0 \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad (3.6)$$

onde:

$$f(x,t) = \frac{s(x,t)}{k_s} \Rightarrow \text{eq(3.3)} \quad f(x,t) = \frac{\beta I_0}{2k_s} e^{-\beta x(1+e^{j\omega t})} \quad (3.7)$$

Nas equações 3.5 e 3.6 não aparece o termo fonte  $f(x,t)$  porque no modelo RG considera-se que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo consequentemente geração de calor nesses meios, o que ajuda a facilitar a resolução das equações.

Para determinar a variação de pressão na câmara fotoacústica, é preciso conhecer a distribuição de temperatura no gás, para que a expansão térmica da fina camada de gás seja obtida e, por conseguinte, a variação de pressão desejada. Partindo das equações de difusão acima e aplicando as condições de contorno do modelo RG (continuidade da temperatura e continuidade do fluxo de calor nas fronteiras) obtém-se (Marquesini, 1990, Bento, 1990):

$$T_g = \theta(0) e^{-\sigma_g |x|} e^{j\omega t} \quad (3.8)$$

onde  $\theta(0)$  é a temperatura na interface amostra-gás, a qual é dada por:

$$\theta(0) = \frac{(3.9)\beta_s I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s}} \right]$$

sendo,

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s}, \quad g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}, \quad b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}.$$

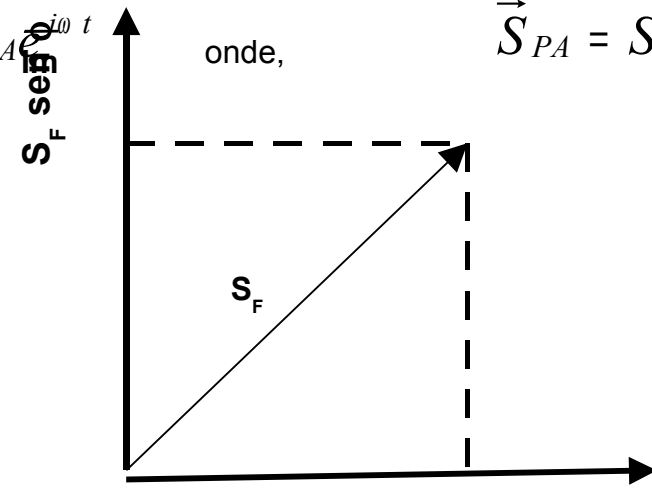
Analisando a equação 3.8 observa-se que o decaimento exponencial indica

que a intensidade das flutuações de temperatura no gás tende a zero para pontos distantes da fronteira amostra-gás, de forma que a uma distância  $\mu_g = 1/a_g$  a amplitude da oscilação térmica atenua-se a  $1/e$ . Assim Rosencwaig e Gersho propuseram que somente uma camada gasosa de espessura  $2\pi \mu_g$  adjacente à superfície da amostra, expandindo-se periodicamente exerce o papel de um pistão vibratório sobre o restante do gás dentro da célula (Marquesini, 1990). Rosencwaig e Gersho, (1976) assumiram ainda que o gás seja ideal e que o restante do gás dentro da célula responde adiabaticamente à ação desse pistão vibratório obtendo então a expressão para as variações de pressão do gás através da parte real da equação 3.10 :

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (3.10)$$

onde,  $\gamma = c_p/c_v$  é a razão entre os calores específicos a pressão ( $c_p$ ) e volume ( $c_v$ ) constantes,  $P_0$  é a pressão ambiente e  $T_0$  é a temperatura média na superfície da amostra.

A oscilação temporal da variação de pressão na célula pode ser representada por um fasor. A figura 3.3 apresenta um esboço da representação fasorial do sinal fotoacústico,  $\vec{S}_{PA}$ , que é a componente independente do tempo na expressão da variação de pressão na célula fotoacústica.

$$\delta \vec{P} = \vec{S}_{PA} e^{j\omega t} \quad \text{onde,} \quad \vec{S}_{PA} = S_{PA} e^{j\phi} \quad (3.11)$$


O diagrama ilustra a representação fasorial do sinal fotoacústico. O eixo vertical representa a parte imaginária, rotulado  $S_F \sin \phi$ , e o eixo horizontal representa a parte real, rotulado  $S_F \cos \phi$  e  $Re$ . Um vetor fasorial  $S_F$  é desenhado no primeiro quadrante, com suas projeções sobre os eixos indicadas por linhas tracejadas.

Figura 3.3 – Esboço fasorial do Sinal Fotoacústico

Da equação 3.10 observa-se que o sinal fotoacústico apresenta uma forma fasorial do fator  $\theta(0)$  da equação 3.9. Levando em consideração tal comportamento não temporal, o sinal fotoacústico pode ser obtido de forma geral, pela equação 3.12:

$$\vec{s}_F = \frac{\gamma P_0 |\theta(0)|}{\sqrt{2l_g} a_g T_0} e^{j\phi} ; \phi = \varphi - \frac{\pi}{4} \quad (3.12)$$

e,  $\phi$  é a fase do sinal fotoacústico.

### 3.5- Casos Limites

Observando a equação para o sinal fotoacústico, podemos perceber que ela não é trivial. No entanto, uma facilidade que atrai a utilização de técnicas fototérmicas é que, dependendo das propriedades ópticas e térmicas do material, simplificações significativas podem ser feitas. Tais simplificações transformam-se em casos especiais que dependem da forma como as amostras podem ser classificadas, obtendo o respectivo sinal fotoacústico (Rosencwaig e Gersho, 1976; Vargas e Miranda, 1988).

Classificação Óptica – Classificam-se as amostras opticamente comparando sua espessura  $l_s$  com o comprimento de absorção óptica  $l_\beta$  :

Se  $l_\beta \ll l_s \rightarrow$  Amostra opticamente opaca

Se  $l_\beta \sim l_s \rightarrow$  Amostra absorvedora

Se  $l_\beta > l_s \rightarrow$  Amostra opticamente transparente

Classificação Térmica – Classificam-se termicamente as amostras através da comparação de sua espessura com o comprimento de difusão térmica ( $\mu_s$ ).

Se  $\mu_s > l_s \rightarrow$  Amostra termicamente fina

Se  $\mu_s < l_s \rightarrow$  Amostra termicamente grossa

*Com relação à classificação térmica é importante ressaltar que o parâmetro*

$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}}$  *não é uma propriedade intrínseca do material, pois ele depende*

*das propriedades térmicas do material em análise, e também de  $f$ , a frequência de modulação da luz incidente. Portanto, variando-se  $f$ , uma mesma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa.*

*Denomina-se frequência de corte ( $f_c$ ) a frequência na qual ocorre essa transição. Obtém-se ( $f_c$ ) fazendo  $\mu_s = l_s$ , assim:*

$$\mu_s = l_s \quad f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (3.13)$$

Pelas classificações ópticas e térmicas apresentadas anteriormente, estabelece-se a dependência da amplitude do sinal fotoacústico ( $S_{PA}$ ) em função das propriedades ópticas e térmicas e da frequência de modulação da radiação incidente através do modelo RG para alguns casos limites (Rosencwaig e Gersho, 1976,

Vargas e Miranda, 1988, Marquesini, 1990) visto a seguir na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com as propriedades ópticas e térmicas em alguns casos limites.

Casos Limites	Amplitude Aproximada do Sinal Fotoacústico
1 - $\beta l_s \ll 1, l_s \ll \mu_s$	$\frac{\beta l_s (\alpha_g \alpha_b)^{1/2}}{k_b f}$
2 - $\beta l_s \ll 1, l_s \gg \mu_s$	$\frac{\beta (\alpha_g \alpha_b)^{1/2}}{k_s f^{3/2}}$
3 - $\beta l_s \gg 1, l_s \ll \mu_s, \beta \mu_s \gg 1$	$\frac{(\alpha_g \alpha_b)^{1/2}}{k_b f}$
4 - $\beta l_s \gg 1, l_s > \mu_s, \beta \mu_s > 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$
5 - $\beta l_s \gg 1, l_s \gg \mu_s, \beta \mu_s < 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f^{3/2}}$

Os dois primeiros casos referem-se às amostras transparentes ( $\beta l_s \ll 1$ ) e os três últimos às amostras opacas ( $\beta l_s \gg 1$ ). Os cinco casos limites listados na tabela acima constituem a base para a espectroscopia fotoacústica estabelecida pelo modelo RG para uma célula fotoacústica convencional, onde a radiação incidente atravessa o gás antes de incidir na superfície da amostra (considerada incidência traseira).

### 3.6 - Dependência do Sinal Fotoacústico com a Frequência de Modulação:

A expressão final que caracteriza um sinal fotoacústico na determinação de propriedades ópticas e térmicas é, em geral, muito complexa como já relatado, portanto, torna-se imprescindível a obtenção da dependência do sinal fotoacústico com relação à frequência de modulação. Isto constitui um procedimento rotineiro que

dá informações precisas sobre o enquadramento na teoria de Rosencwaig-Gersho.

O aspecto mais interessante na análise da dependência do sinal com a frequência está no fato do mecanismo de geração do sinal fotoacústico ser completamente especificado. Assim, uma vez identificado o mecanismo, podemos ajustar parâmetros nas funções do sinal fotoacústico ou de sua fase. Isto permite a obtenção de propriedades físicas importante do material em análise, tais como: coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ) e a difusividade Térmica ( $\alpha$ ), entre outros.

## **Capítulo 4: Célula Fotoacústica Aberta (OPC) – Medida de difusividade térmica**

### **4.1 - Introdução**

No modelo RG, apresentado anteriormente, consideramos que a luz incide na superfície da amostra em contato com o gás, adotada como origem do eixo x (figura 3.2). Por isto, é denominada incidência dianteira. Uma das diferenças entre a técnica de detecção célula fotoacústica aberta (OPC) e a célula fotoacústica convencional (modelo RG) é que a OPC pode ser classificada como incidência traseira: a luz modulada incidindo na superfície frontal da amostra – oposta à que está em contato com o gás (transmissão pela amostra) e monitorando-se o gradiente de temperatura resultante na parte posterior da mesma (Vargas e Miranda, 1988). A base desta

técnica também é a equação geral de difusão de calor, de forma similar à espectroscopia fotoacústica, adotando o mesmo princípio, mas com algumas modificações no esquema experimental tradicional da célula fotoacústica, obtendo um novo método para investigar a difusividade térmica de materiais (Vargas e Miranda, 1988).

A célula fotoacústica aberta (OPC) é um dos últimos métodos da técnica fotoacústica. Esta técnica consiste em utilizar a câmara de ar frontal de um microfone como a câmara fotoacústica da célula convencional. Nesta célula (OPC) a amostra é colocada diretamente sobre o microfone circular de eletreto, neste sentido dizemos que é uma célula aberta, pois a amostra é colocada no topo do sistema de detecção como no caso de detecções piezoelétricas e piroelétricas (Marquesini, 1990).

A figura 4.1 mostra esquematicamente, a célula fotoacústica aberta, onde o microfone de eletreto (figura 4.2) é um cilindro que tem no centro de sua face superior uma abertura circular, sob essa face há uma camada de ar, esta é adjacente a um diafragma de eletreto metalizado. Entre o diafragma (membrana) e a placa metálica de fundo há uma camada de ar. A camada metálica da membrana está ligada à placa de fundo através de um resistor. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica de temperatura faz variar a pressão na câmara de ar do microfone (câmara fotoacústica), provocando deflexões da membrana que são responsáveis pela geração de correntes elétricas originadas pelo eletreto, resultando em uma voltagem  $V$  através de um resistor  $R$ . Esta voltagem é realimentada por um pré-amplificador que existe dentro da cápsula do microfone.

O uso da detecção utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC) difundiu-se rapidamente nos últimos anos (Pandhija *et.al.*, 2006; Raveendranath *et.al.*, 2006; Mesquita *et.al.*, 2006; Vargas e Miranda, 2003; Vargas, 2000; Bribiesca *et. Al.*, 1999; Calderon *et.al.*, 1997, Bento *et al.*, 1989; Torres Filho et al., 1989; Ferreira et al.,1989) e tem sido particularmente muito utilizada na caracterização térmica de amostras, pois possui algumas vantagens sobre a detecção fotoacústica convencional, tais como: a célula fotoacústica é o próprio microfone de eletreto, o qual é facilmente encontrado e tem baixo custo, o volume da câmara fotoacústica é o mínimo possível, uma vez que é a própria câmara do microfone (Perondi e Miranda, 1987).

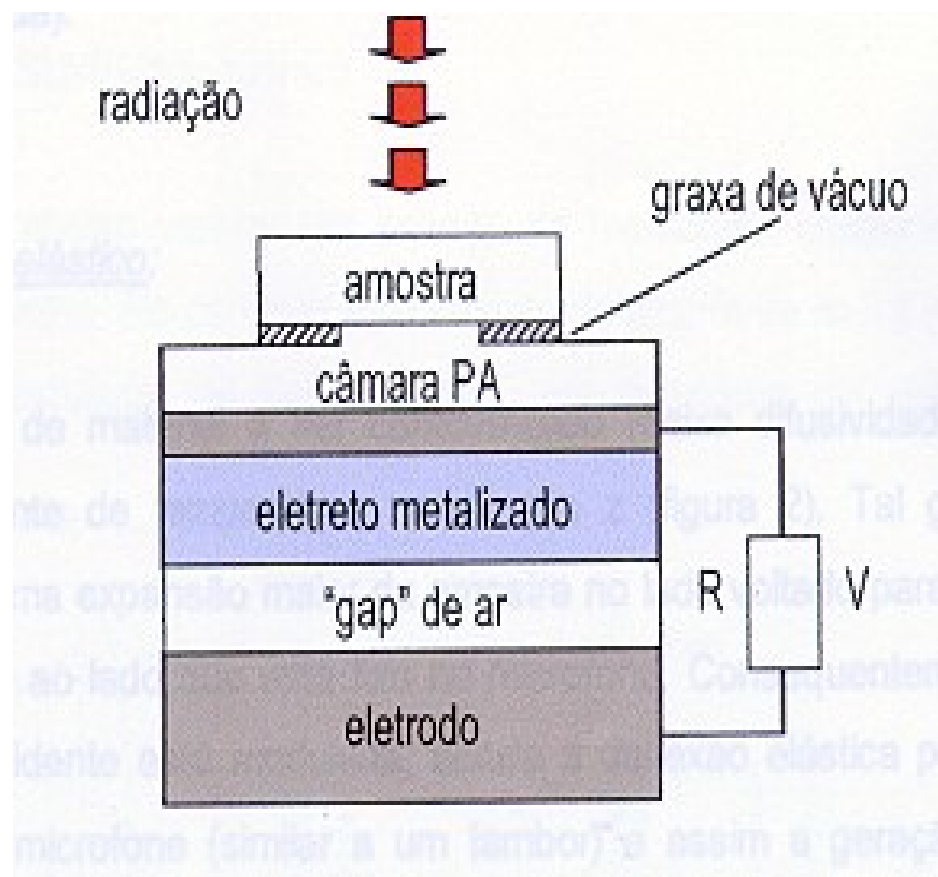


Figura 4.1 – Esboço do microfone de eletreto.

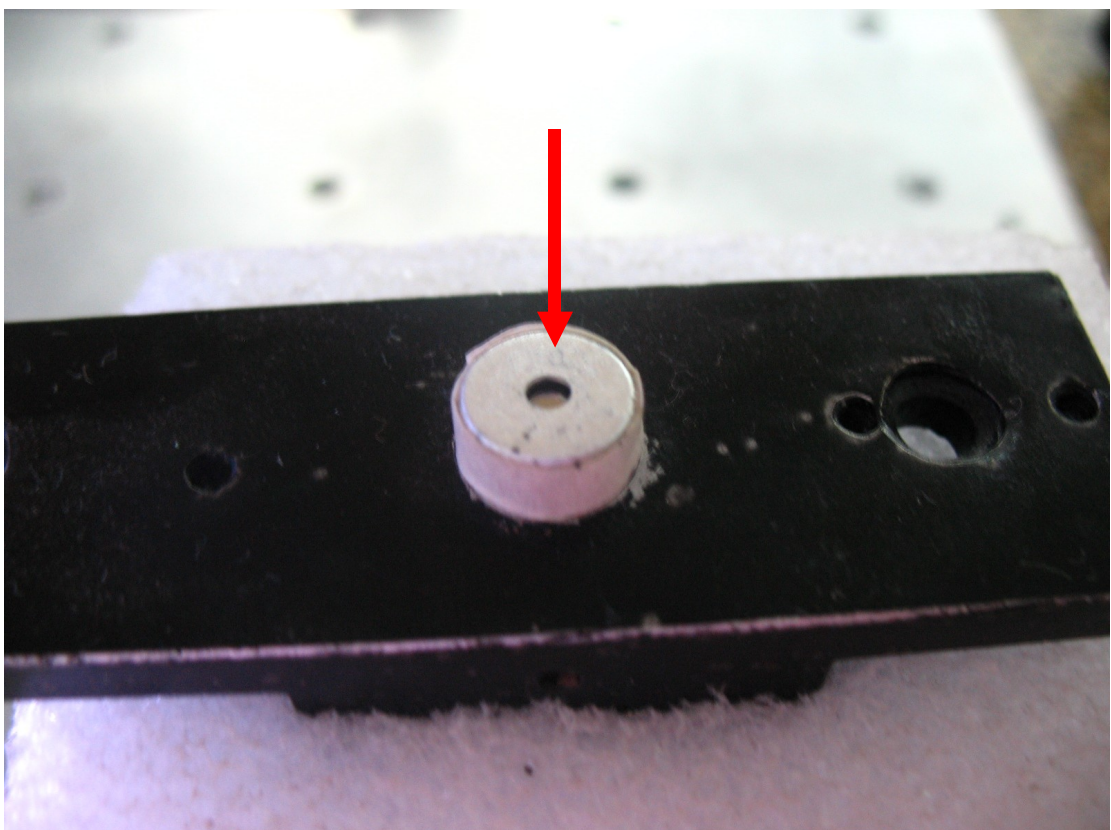




Figura 4.2 – Microfone de Eletreto (seta em destaque)

#### 4.2 - Expressão do Sinal Fotoacústico da Célula Aberta (OPC)

Para amostras opticamente opacas, tanto na detecção fotoacústica com a célula aberta como na convencional, só há uma fonte de geração de sinal fotoacústico que é a própria amostra (Marquesini, 1990). Assim, o aquecimento periódico da amostra faz variar a pressão na câmara fotoacústica, causando deflexões no diafragma (membrana) e, conseqüentemente, gerando a voltagem  $V$  através do resistor  $R$ .

A tensão de saída do microfone de eletreto ( $V_{opc}$ ) se relaciona com a variação de pressão na câmara fotoacústica ( $\delta P$ ) através da seguinte expressão obtida do modelo Kettledrum (Morse, 1948; Sessler e West, 1980):

$$V_{opc} = V_0 \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t) \quad (4.1)$$

onde  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  é frequência de modulação da luz;  $C$  é a capacitância do microfone;  $P_0$  é a pressão constante;  $\gamma$  é a razão  $C_p / C_v$  do ar;  $V_0$  é a voltagem dependente dos constituintes do microfone dada por:

$$V_0 = l_b l_m \sigma_0 / (l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0) \quad (4.2)$$

Onde,  $(\varepsilon)$  e  $(\varepsilon_0)$  são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente;  $(l_m)$  e  $(l_b)$  são espessuras da membrana e da e câmara de ar existente entre a membrana e a placa de fundo, e  $(\sigma_0)$  é a densidade superficial de carga do eletreto.

#### 4.3 - Variação da Pressão da Célula Fotoacústica Aberta (OPC):

A flutuação de pressão na OPC é resultado da equação geral de difusão térmica, aplicada aos três meios: amostra, gás e membrana, bem como feitas as simplificações teóricas e consideradas as condições de contorno para o modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho, além da configuração da face da amostra, oposta à superfície de incidência do feixe de luz. (Marquesini, 1990; Almond e Patel, 1996; Alexandre *et al.*, 1999).

Assumindo que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, obtemos:

$$\delta P = \frac{\gamma I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (4.3)$$

As grandezas relacionadas nesta expressão são as mesmas citadas na tabela 3.1.

A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente deve ser absorvida na região superficial da amostra. Como a equação engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas às suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente fina  $l_s a_s \ll 1$ , temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s T_0 k_s} e^{j(\omega t - 3\frac{\pi}{4})} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (4.4)$$

Ou seja, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende do inverso de  $f^{3/2}$ .

Para amostras termicamente grossas  $l_s a_s \gg 1$ , temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} l_s a_s)} \frac{e^{-l_s} \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}{f} \quad (4.5)$$

Esta expressão indica que a amplitude do sinal fotoacústico deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação como  $f^{-1}e^{-bf^{1/2}}$  sendo,

$$b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad (4.6)$$

A difusividade térmica,  $\alpha$ , pode ser determinada pelo ajuste dos dados correspondentes ao regime de classificação da amostra (equações 4.4 e 4.5). Considerando, por exemplo, amostras termicamente grossas, a difusividade térmica pode ser determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da amplitude do sinal fotoacústico (equação 4.7) ou pela fase (equação 4.8).

$$S = A \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad (4.7)$$

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - b\sqrt{f} \quad (4.8)$$

Tendo obtido o valor de  $b$  pelo ajuste dos dados experimentais, subsequentemente, o valor de  $\alpha$  pode ser extraído das equações, onde  $S$  é a intensidade do sinal fotoacústico,  $\phi$  a fase do sinal fotoacústico,  $A$  uma constante que está relacionada a fatores tais como, intensidade da luz, geometria da célula, propriedades térmicas do gás, etc, e  $b$  o parâmetro de ajuste que permite determinar o valor de  $\alpha$ , do material investigado, por detecção OPC.

## **Capítulo 5: Materiais e Métodos:**

### **5.1 - Amostras WC-10%p Co:**

As amostras foram sinterizadas no trabalho de Rodrigues (2006) mediante o emprego de altas pressões, neste trabalho, foram 18 (dezoito) condições de sinterização, uma única estequiometria (WC-10%p Co) e 4 (quatro) amostras por condição, perfazendo um total de 72 amostras. Dentre este total, seis (06) amostras foram selecionadas para a caracterização térmica, uma vez que estas foram as que apresentaram melhores condições microestruturais.

Para o processamento das amostras foram utilizados pós de WC e Co de pureza comercial da marca Derivata. Os tamanhos médios de partícula, bem como a distribuição de tamanho de partícula dos pós, foram obtidos por sedimentação gravimétrica no Departamento de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) conforme resultados mostrados no anexo I deste trabalho. Pode-se observar que os pós de WC e Co, respectivamente, têm tamanho

médio de partícula igual a 6,14 e 11,80  $\mu\text{m}$ .

Todas as amostras foram produzidas a partir do pó solto e não de um corpo já compactado, como na sinterização via metalurgia do pó convencional e possuem tamanho menor do que as dimensões internas da cápsula utilizada no dispositivo de alta pressão (DAP), e, além disso, precisa-se de um envoltório condutor para a mistura. Para a sinterização sob Alta Pressão foram utilizadas buchas de grafite, com dimensões de 7,0 mm de diâmetro externo, 5,0 mm de diâmetro interno e altura de 8,0 mm; tampas de grafite com dimensões de 5,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura, que foram produzidas mediante matriz de compactação e utilizando grafites naturais das marcas Nacional e Unimetal numa proporção de 3:1 nessa ordem, com propósito de adquirir melhor compactabilidade. Também foram utilizadas cápsulas de calcita.

As sinterizações foram realizadas em prensa industrial (Figura 5.1) de sinterização de materiais super duros, marca Ryazanttyash pressmash, modelo DO 138B, capacidade de 630 t.



Figura 5.1 – Prensa industrial de sinterização 630 toneladas

## 5.2 - Rota Experimental:

A Figura 5.2 mostra a rota experimental adotada para a produção das amostras de WC-10% Co utilizadas neste trabalho, e suas respectivas caracterizações.

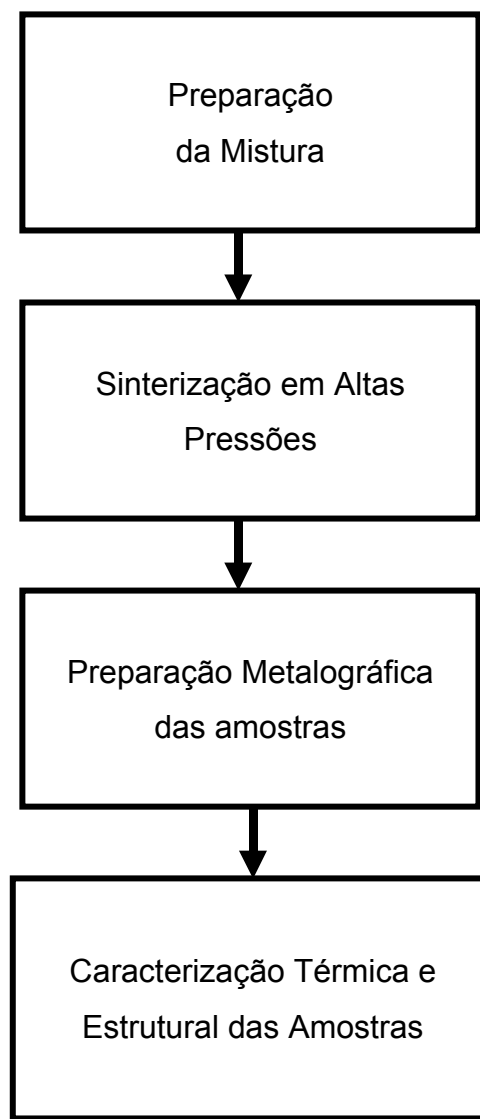


Figura 5.2 - Rota experimental para a produção das amostras de WC-10%pCo.

### 5.3 - Preparação da Mistura:

Deve-se considerar que as densidades teóricas do WC ( $\rho_{WC}$ ) e do Co ( $\rho_{Co}$ ) são, respectivamente: 15,7 g/cm<sup>3</sup> e 8,9 g/cm<sup>3</sup>. Assim, segundo a regra das misturas, tem-se que para a estequiometria WC - 10%pCo, a densidade teórica da mistura ( $\rho_T$ ) é:

$$\rho_T = \frac{m_{WC} + m_{Co}}{\frac{m_{WC}}{\rho_{TWC}} + \frac{m_{Co}}{\rho_{TCO}}} \quad (5.1)$$

onde  $m_{WC}$  a massa de WC e  $m_{Co}$  massa de Co, fornecidas em gramas (g).

Considerando uma massa total de 100 g (para efeito de cálculo somente), ou seja, 90 g WC e 10 g de Co, e utilizando os valores teóricos de densidade expostos acima, tem-se uma densidade teórica da mistura de aproximadamente 14,6 g/cm<sup>3</sup>.

#### 5.3.1 - Determinação da massa por amostra

Considerando um fator de compactibilidade (C) de 40% (valor empírico), tem-se que a densidade a verde = densidade teórica X C.

$$\text{Densidade a verde} = 14,6 \times 0,4 = 5,84 \text{ g/cm}^3$$

O volume de confinamento (buchas de grafite mencionadas no item 5.1) da mistura é de:

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h / 4 = \pi \cdot 5^2 \cdot 4 / 4 \cong 78,54 \text{ mm}^3 = 0,078 \text{ cm}^3$$

A massa por amostra é determinada por:

$$m = \text{densidade verde} \times \text{volume} = 5,84 \cdot 0,078 \cong 0,41 \text{ g}$$

Ou seja, considerando-se as perdas na mistura e no enchimento das cápsulas, a massa por amostra deve ser de pelo menos 0,5 g. Considerando que serão 06 amostras analisadas, será necessária uma massa total de 3 g, isto é, 2,7 g de WC e 0,3 g de Co.

A mistura foi realizada em um moinho de alta energia SPEX 8000, evitando qualquer tipo de contaminação, já que a jarra é revestida com metal duro e as bolas são de metal duro. Vale ressaltar, que nesta rota de sinterização não houve compactação dos pós antes da sinterização sendo estes colocados soltos dentro da cápsula deformável.

#### **5.4 - Condições de sinterização HPHT**

As condições de sinterização foram baseadas em distintos aspectos. A faixa de temperatura estabelecida é a usual para sinterização de metal duro produzidos por metalurgia do pó convencional (Romanova *et al.* 1972). A pressão utilizada foi baseada nas altas pressões empregadas na produção de materiais superduros já produzidos no SMSD (Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/UENF), tendo larga confiabilidade e segurança. Os tempos de sinterização estão em conformidade com investigações próprias anteriores como apresentam Rodrigues e outros (2003).

As condições de sinterização realizadas especificamente para este trabalho estão listadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Condições de Sinterização.



Número de amostras	Pressão/Temperatura/Tempo	Número de amostras	Pressão/Temperatura/Tempo
1	5GPa/1200°C/1min.	1	5GPa/1200°C/2min.
1	5GPa/1300°C/1min.	1	5GPa/1300°C/2min.
1	5GPa/1400°C/1min.	1	5GPa/1400°C/2min.

### 5.5 – Sinterização Convencional

Além das amostras sinterizadas via HPHT, foi obtida uma amostra processada por metalurgia do pó convencional, com o objetivo de comparação com os resultados das demais amostras (HPHT).

As seguintes etapas foram seguidas: I – mistura de WC-10%p Co em um moinho planetário por um tempo de 40 minutos, sem aditivos; II – compactação em matriz rígida de aço a 200 MPa; III – sinterização em um forno resistivo da bp Engenharia a 1450°C, 60 minutos e vácuo de  $10^{-2}$  mbar. A amostra obtida teve um diâmetro e altura de 7 e 8 mm, respectivamente.

### 5.6 - Preparação metalográfica

Esta etapa segue, basicamente, os mesmos passos de uma preparação metalográfica realizada em qualquer liga metálica, exceto pelo fato de não haver necessidade de atacar química ou eletroquimicamente as amostras, após a etapa de polimento para poder revelar a microestrutura do material. A mesma se revela claramente após um bom polimento. A preparação metalográfica das amostras obedeceu às seguintes etapas:

#### Montagem

A montagem foi realizada pelo processo de embutimento à quente, tendo como principal objetivo, facilitar as operações de lixamento e polimento das amostras, protegendo suas bordas. O embutimento a quente ocorreu em uma prensa hidráulica Tempopress 2 do fabricante Struers, utilizando resina baquelítica. Foi aplicada uma carga de 20 KN à temperatura de 150°C, pelo tempo aproximado

de 10 minutos tomando o cuidado de manter a carga constante durante todo processo de aquecimento.

### Lixamento

O lixamento foi feito com lixas de granulometrias de 150-220-320-400-600 mesh, sendo iniciado, com a lixa de maior granulometria na direção perpendicular aos riscos provenientes do corte, e, a medida que se detectava, através do microscópico óptico Olympus, a eliminação dos riscos na direção anterior, trocava-se de lixa até chegar a lixa de menor granulometria.

### Polimento

O polimento mecânico foi realizado através de politriz semi-automática do fabricante Struers, modelos DP-10, utilizando-se panos carregados com pasta de diamante 9,0, 3,0 e 1,0  $\mu\text{m}$ ., respectivamente

### Corte

As amostras foram cortadas com o equipamento Miniton, do fabricante Struers, utilizando discos diamantados com rotação de corte lenta e uniforme, a fim de obter pequenos discos de espessura de aproximadamente 250 - 450  $\mu\text{m}$  e assim facilitar a análise das propriedades térmicas, porém, devido a problemas técnicos durante esta etapa a amostra 5GPa/1300°C/2min teve seu valor acima do desejável para a caracterização térmica. A tabela 5.2 mostra as amostras e seus respectivos valores de espessura.

Tabela 5.2 – Espessura das amostras caracterizadas neste trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Convencional	229.8
5GPa/1200°C/1min	378.5

---

5GPa/1200°C/2min	348.6
5GPa/1300°C/1min	217.6
5GPa/1300°C/2min	641.6
5GPa/1400°C/1min	341.9
5GPa/1400°C/2min	444.2

## 5.7 - Caracterização das amostras do Metal Duro:

### 5.7.1 - Determinação da Difusividade Térmica ( $\alpha$ ):

A figura 5.3 mostra a montagem experimental a ser utilizada para determinação da difusividade térmica ( $\alpha$ ). As amostras de WC-10%p Co foram colocadas sobre o microfone de eletreto, o qual é fixado com ajuda de uma graxa de vácuo, de modo que a câmara de ar do microfone fique convenientemente selada. Como fonte luminosa utilizamos um laser de He-Ne de 25 mW (Unilaser modelo 025), cuja luz monocromática é modulada por um Chopper (Stanford Research Systems SR540) para então incidir sobre a amostra.

A incidência desta luz gera o sinal fotoacústico no microfone, o qual está conectado a um pré-amplificador que, por conseguinte, é ligado a um amplificador Lock-in (Stanford Research Systems SR830). Este Lock-in controla a frequência de rotação do chopper, além de ser também responsável pela medição da amplitude do sinal fotoacústico e da diferença de fase entre o sinal detectado e a frequência do chopper. O amplificador *Lock-in* está conectado a um microcomputador por meio de uma GPIB (*General Purpose Interface Bus*) modelo AT-GPIB. A aquisição de dados é controlada por um programa gráfico denominado Labview (National Instruments). Portanto, a faixa de frequência desejada, bem como a quantidade de pontos a ser registrada pode ser especificada pelo operador.

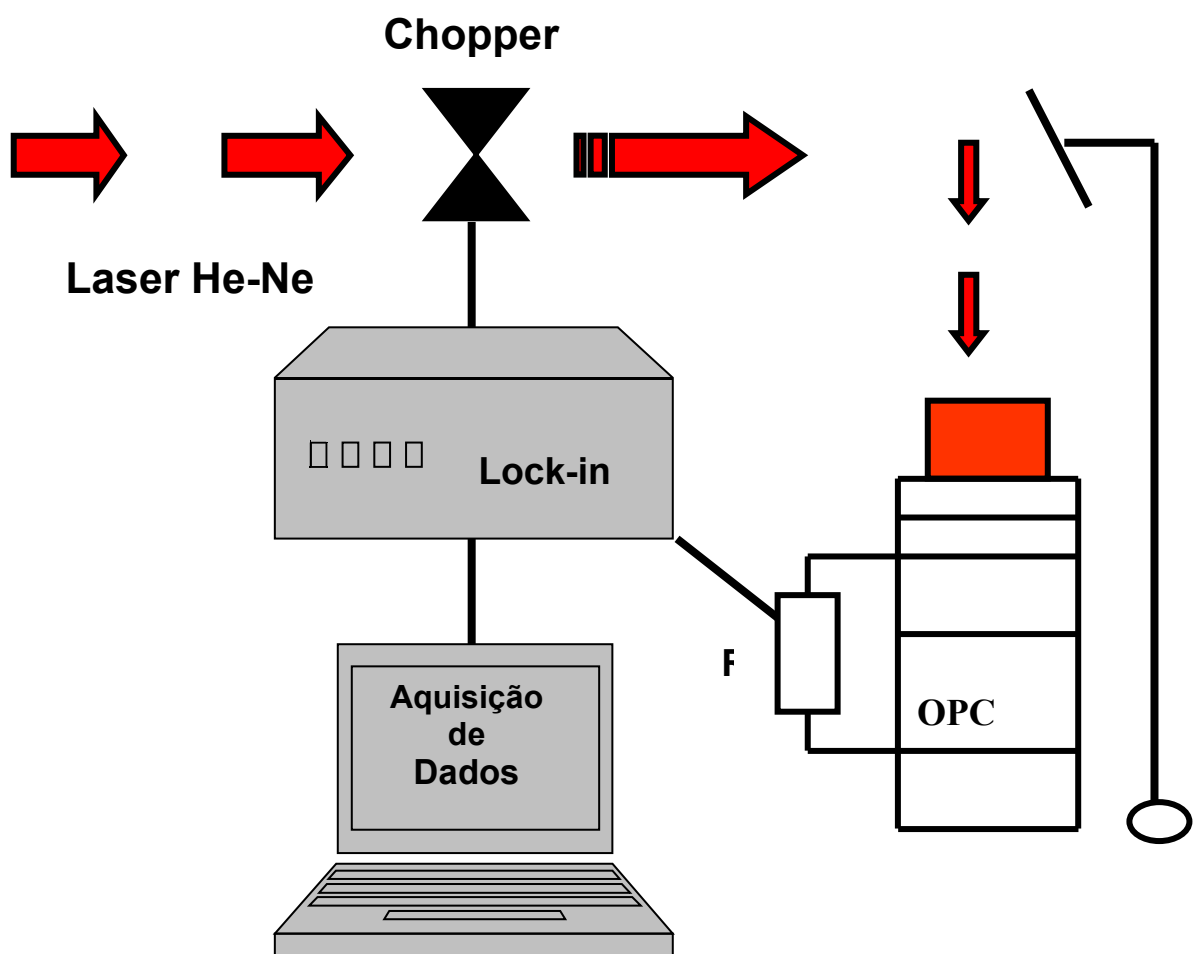


Figura 5.3 - Montagem Experimental para determinação da difusividade térmica

### 5.7.2 – Determinação da Capacidade Térmica Específica ( $\rho c$ )

A capacidade térmica específica é medida pela monitoração do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de um laser He-Ne de 25 mW (Unilaser modelo 025), em uma das faces da amostra no vácuo. O arranjo experimental é apresentado esquematicamente na figura 5.4, este arranjo é conhecido como técnica fototérmica de iluminação contínua de investigação da amostra no vácuo (Contreras *et al.* 1997). A amostra é pintada com uma fina camada de tinta preta (com espessura desprezível) para garantir uma boa absorção superficial, bem como tornar conhecida a emissividade ( $\varepsilon = 1$ ) e, em seguida, é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco de nome “Dewar” onde se realiza vácuo. Sob tais condições o mecanismo principal de troca de calor é o de radiação. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser de He-Ne que é focado sobre uma das superfícies da amostra, causando o aquecimento. Um termopar tipo T, colocado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo. A radiação incidente sobre a face negra é convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até a um valor de saturação. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz é desligada (interrompida) e, como consequência da emissão de calor da amostra, a temperatura reduz até retornar à temperatura ambiente.

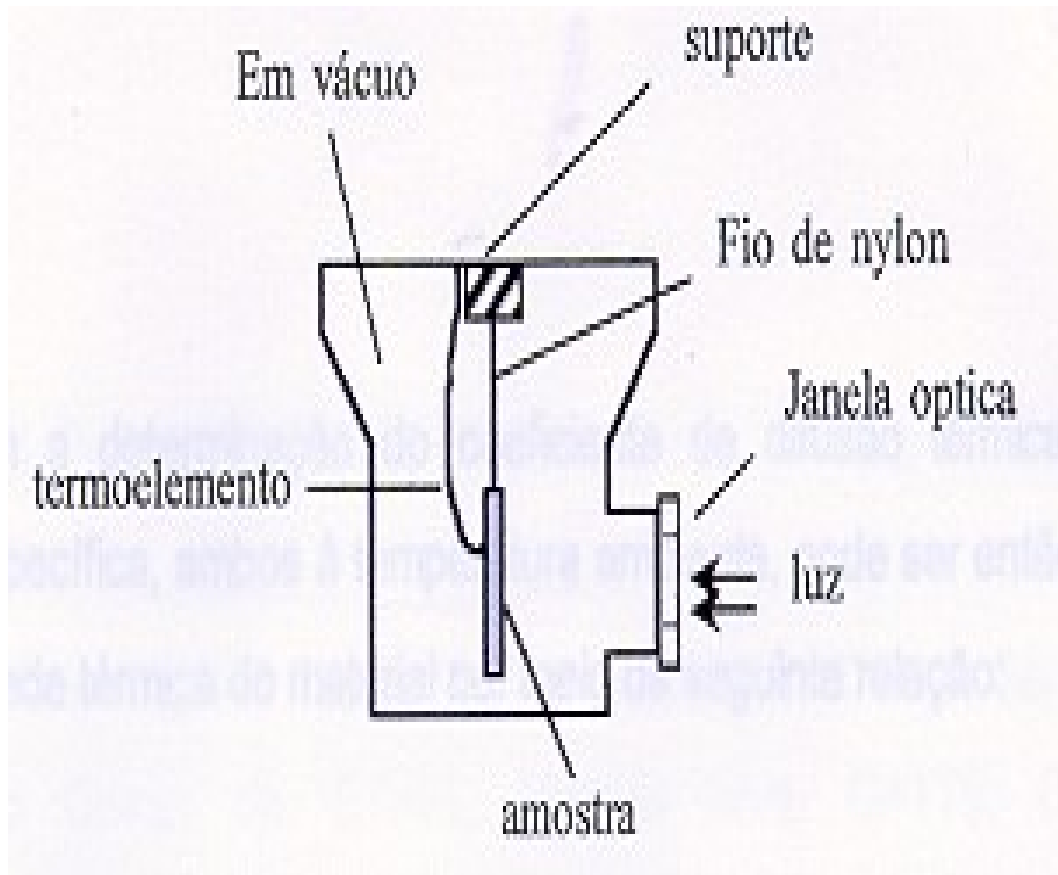


Figura 5.4 - Montagem experimental usada para a determinação da capacidade térmica específica à pressão constante.

Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados através de um microcomputador. O aumento e a diminuição da temperatura (Toledo, 2003) são dados conforme as seguintes expressões respectivamente:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.4)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} e^{-t/\tau} \quad (5.5)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $\tau = l_s \rho c / (2H)$  constante de tempo de termalização,  $H = 4S\epsilon\sigma T_0^3$  é o coeficiente de transferência de calor, sendo  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann,  $S$  é a superfície da amostra e  $T_0$ , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro  $\tau$  é determinado ajustando as equações aos resultados.

### **5.7.3 - Determinação da Condutividade Térmica (K) e da Efusividade Térmica (e)**

A determinação da condutividade térmica (K) e da efusividade térmica (e) é uma grande vantagem das técnicas fototérmicas, pois a partir da determinação da difusividade térmica ( $\alpha$ ) e da capacidade térmica específica ( $\rho c$ ), ambos à temperatura ambiente, podemos então determinar a condutividade térmica (K) do material por meio das equações 2.1 e 2.2, não sendo necessário nenhum arranjo experimental.

### **5.7.4 - Difração de raios X**

A análise por difração de raios-X (DRX) teve como objetivo principal a verificação das fases presentes após o processamento das amostras de metal duro, se houve inclusão de grafite e/ou a formação de fases entre WC e Co. O equipamento utilizado foi um difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, pertencente ao Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) que utiliza radiação  $k\alpha$  de um alvo de cobre, isto é,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ , passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 1 segundo.

### **5.7.5 - Análise Microestrutural via Microscopia Eletrônica de Varredura**

Com a análise microestrutural foi observada a morfologia das amostras processadas, avaliando a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, etc. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Zeiss, modelo DSM 962, operado com voltagem de 20 KV, para aumentos de até  $5.000 \times$ .

A preparação das amostras para o MEV, após metalografia convencional (lixamento e polimento) consistiu em aderi-las em um suporte específico de alumínio, através de uma fita de carbono dupla face. A condução eletrônica foi efetivada através da aplicação de alguns filetes de pasta de prata condutora entre a amostra e o suporte. Não foi necessária a metalização da amostra, pois a mesma já é condutora.

### **5.7.6 – Análise de Rietveld**

O método de Rietveld tem-se mostrado uma metodologia muito importante para a caracterização estrutural de diferentes materiais, sintéticos ou naturais. Além de se consolidar como técnica de refinamento de estruturas apresenta algumas vantagens quando aplicada como técnica de rotina para avaliar produtos de sínteses. Entre algumas vantagens, é possível a análise quantitativa de fases presentes, avaliar o grau de cristalização, determinar a partição de impurezas entre sítios cristalográficos (Fancio, 1999). A análise de Rietveld foi utilizada para justificar o surgimento da fase intermediária  $\text{Co}_3\text{W}$  que apareceu em todas as amostras de metal duro analisadas neste trabalho e será detalhadamente explicada no capítulo 6. Mais informações sobre o método de Rietveld ver artigo Rietveld (1967 e 1969).

## **Capítulo 6 - Resultados e Discussões:**

### **6.1 - Introdução**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais deste trabalho. Tais resultados foram obtidos mediante a determinação das propriedades térmicas para as seis amostras de metal duro sinterizadas via Altas Pressões e Altas Temperaturas listadas na tabela 5.1, bem como, para a amostra sinterizada convencionalmente ( $1450^\circ\text{C}/60 \text{ min}/10^{-2} \text{ tor}$ ). Também são apresentadas e discutidas a densificação, análise estrutural via difração de raios-X (DRX) e a análise microestrutural obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



## 6.2 – Densificação

A medida da densidade é um aspecto extremamente importante a ser avaliado, pois com a densificação conseguimos avaliar a efetividade da sinterização. Uma vez determinada a densidade, comparamos com a densidade teórica, conforme item 5.3. As amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. e 5GPa/1400°C/2min. foram as que apresentaram maiores valores de densificação atingindo 77,0% e 78,6%, respectivamente, quando comparado com a densidade teórica da mistura que é de aproximadamente 14,6 g/cm<sup>3</sup>. A amostra convencional atingiu 77,2% da densidade teórica o que mostra que as amostras sinterizadas via HPHT tiveram excelentes valores de densificação.

Tabela 6.1 – Densidade Real e Relativa à teórica.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade Real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Convencional (1450°C/1h/10<sup>-2</sup> tor)</b>	<b>11.28</b>	<b>77.2</b>	<b>0,55</b>
<b>5GPa/1200°C/1min.</b>	<b>10.64</b>	<b>72.9</b>	<b>0,74</b>
<b>5GPa/1200°C/2min.</b>	<b>10.35</b>	<b>70.8</b>	<b>0,12</b>
<b>5GPa/1300°C/1min.</b>	<b>9.04</b>	<b>62.0</b>	<b>0,08</b>

5GPa/1300°C/2min.	10.45	71.6	0,31
5GPa/1400°C/1min.	11.30	77.0	2,24
5GPa/1400°C/2min.	11.48	78.6	0,23

### 6.3 – Caracterização Estrutural

#### 6.3.1– Difração de Raio-X e Análise de Rietveld

A caracterização estrutural foi feita mediante análise de raios-x (conforme descrito no item 5.6.5) com objetivo de verificar as fases presentes em cada amostra sinterizada, bem como quantificá-las através do Método de Rietveld (conforme descrito no item 5.6.7).

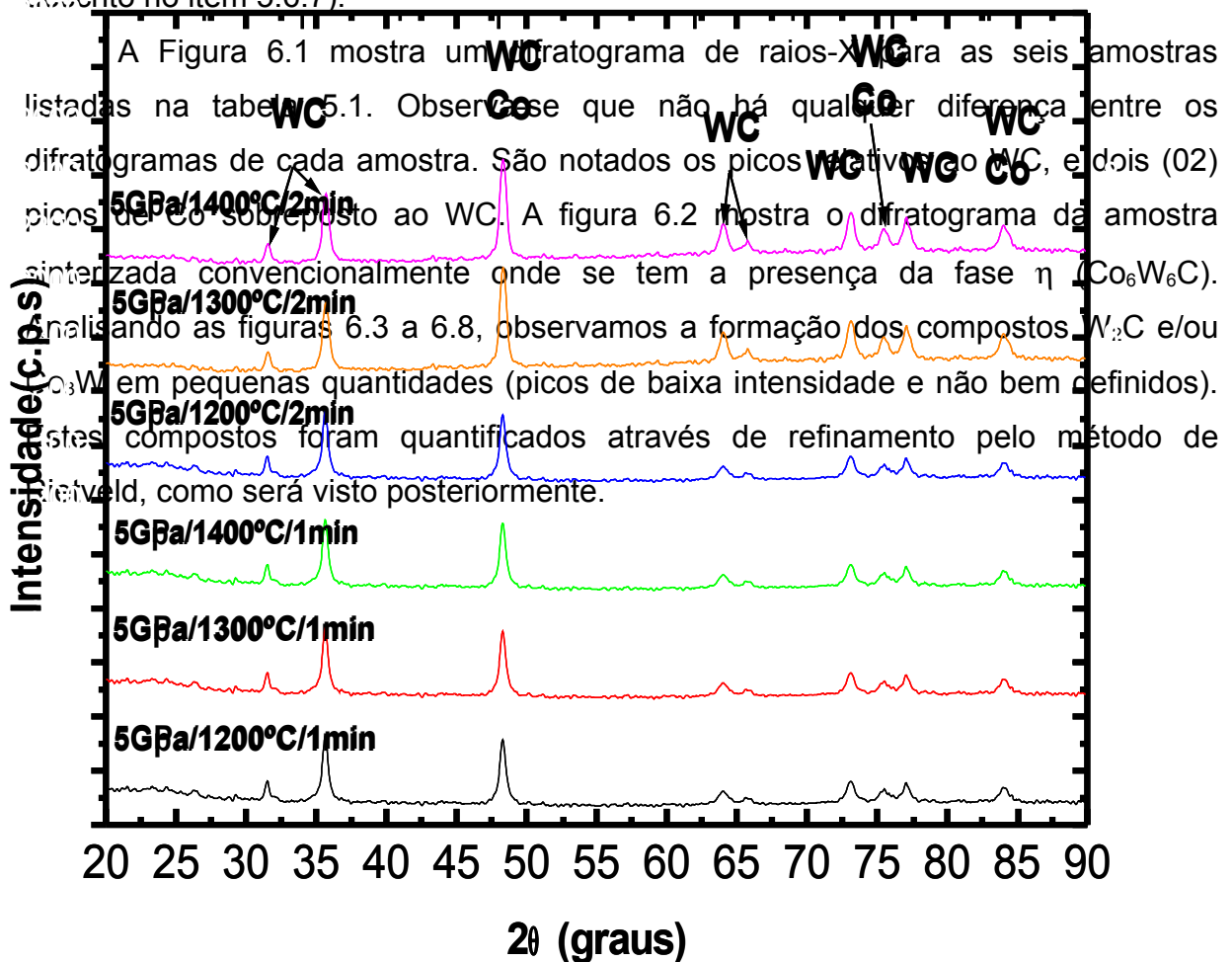


Figura 6.1 – Difratograma de raio-x para as amostras de metal duro sinterizadas via HPHT.

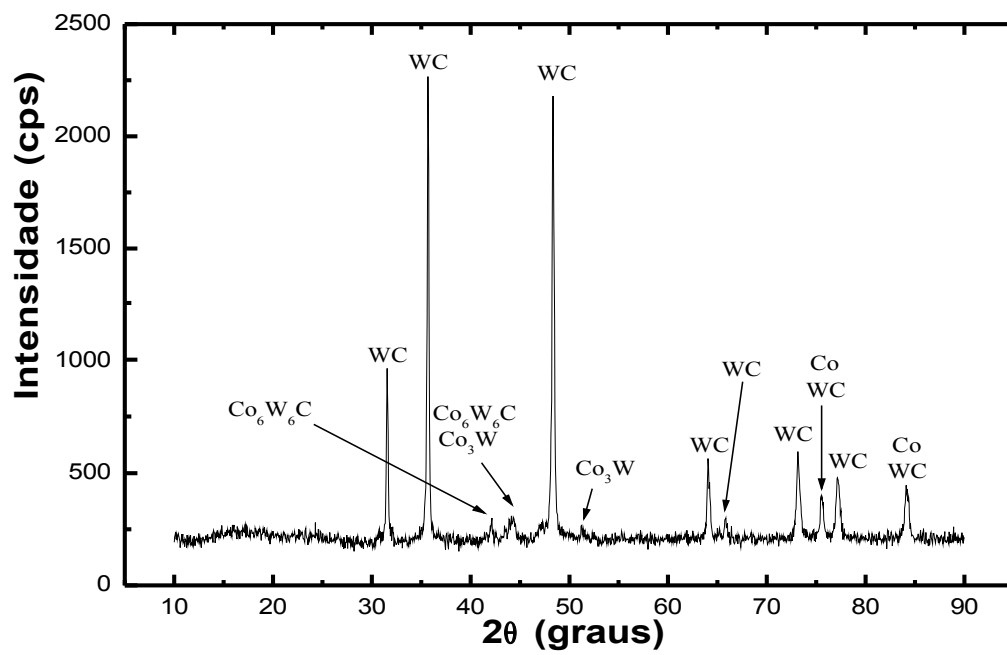


Figura 6.2 - Difratograma de raio-x para amostra sinterizada convencionalmente

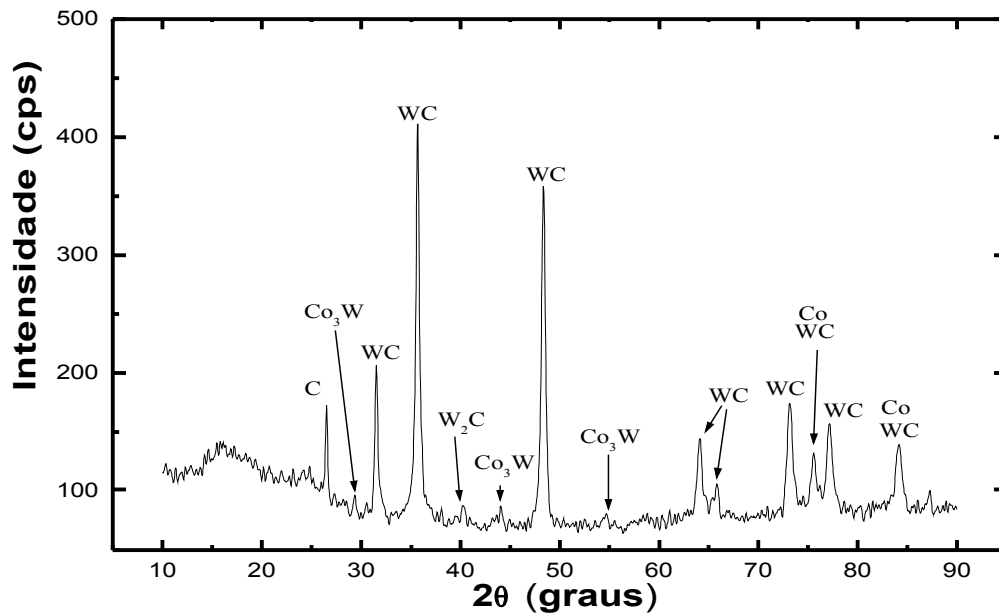


Figura 6.3 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1200°C/1 min.

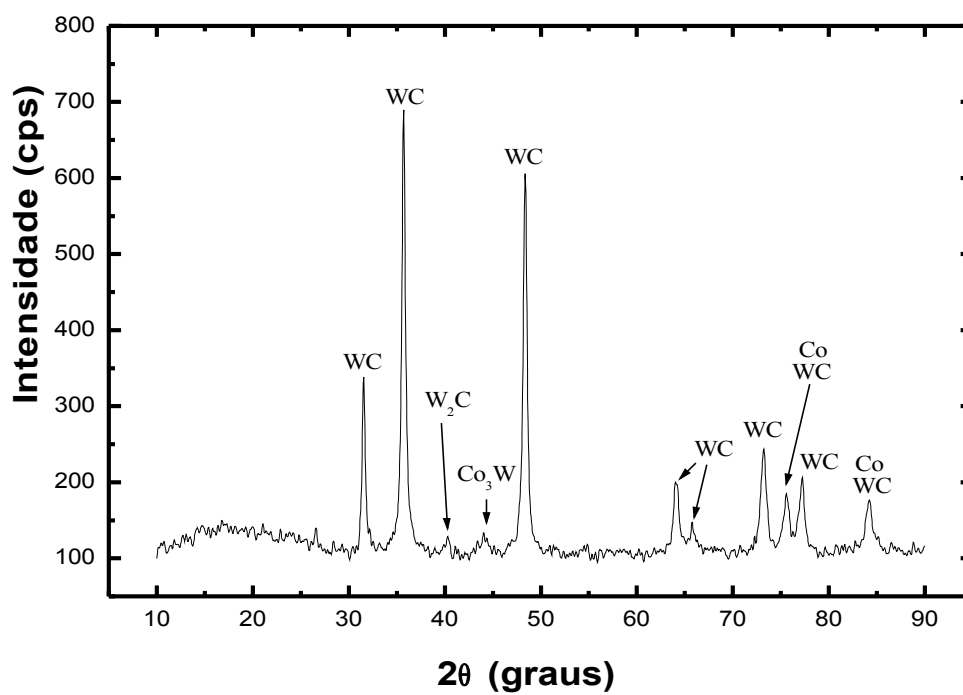


Figura 6.4 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1200°C/2 min.

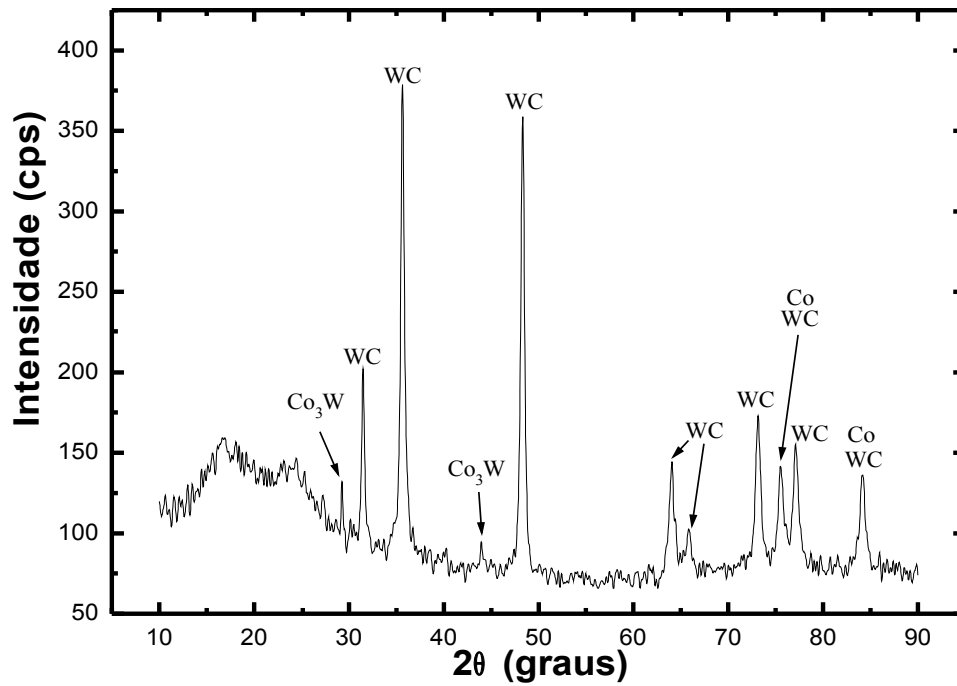


Figura 6.5 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1300°C/1 min.

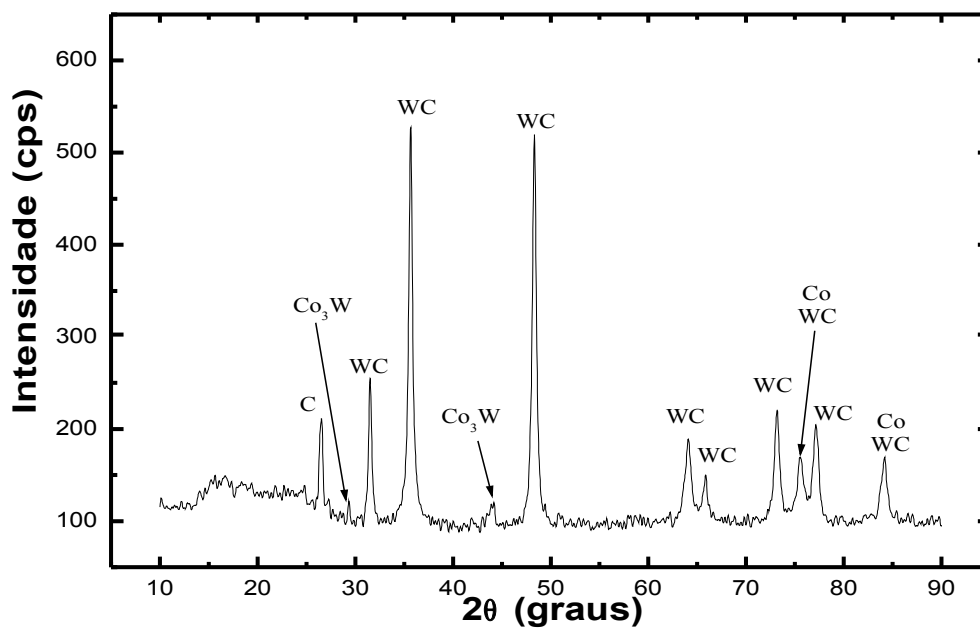


Figura 6.6 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1300°C/2 min.

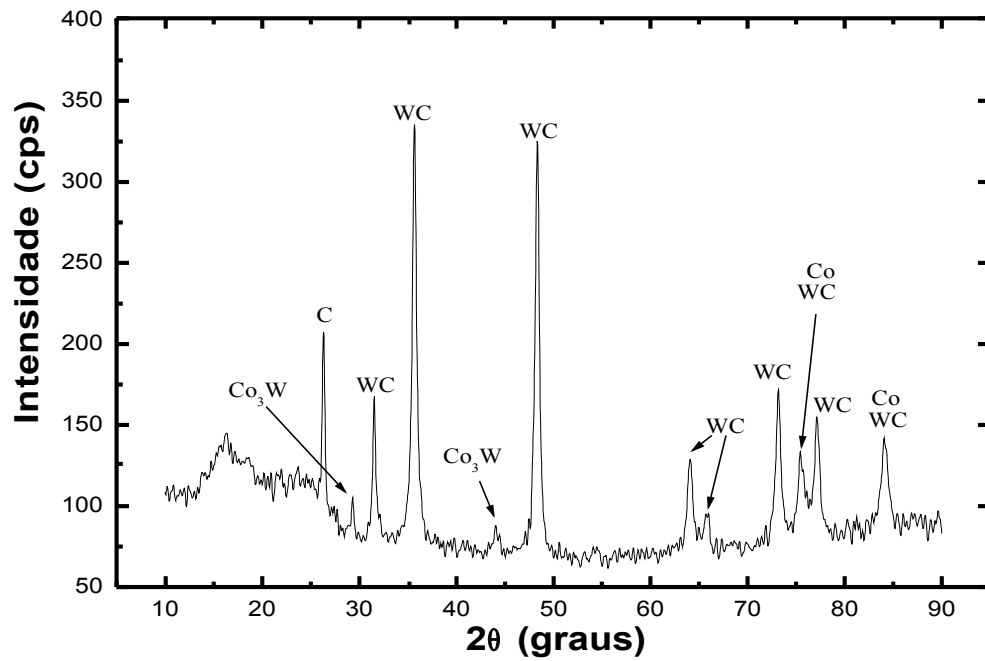


Figura 6.7 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1400°C/1 min.

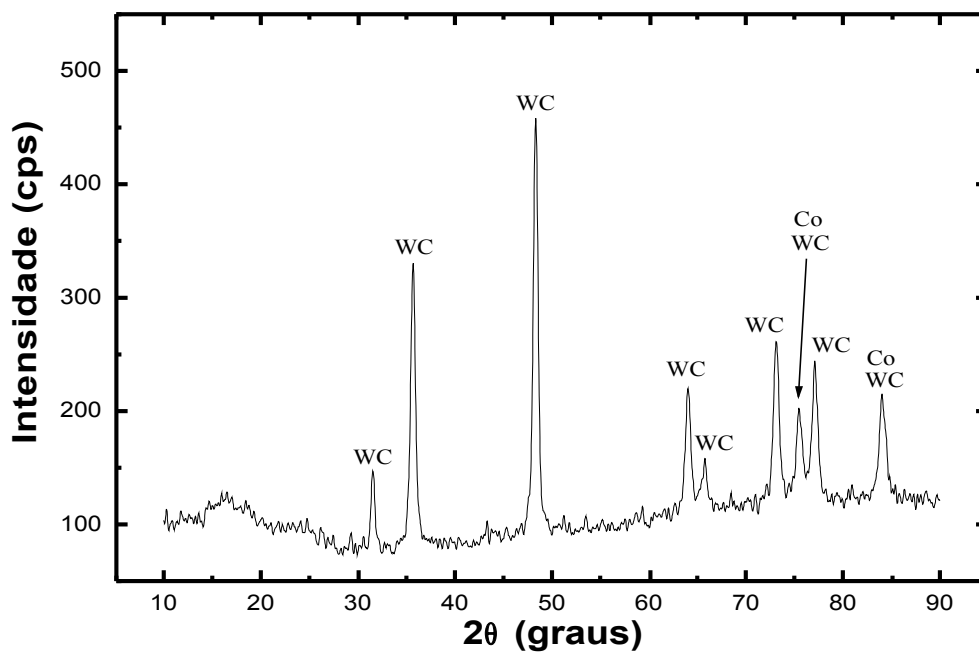


Figura 6.8 - Difratoograma de raios-x para amostra 5GPa/1400°C/2 min.

Analisando os difratogramas, podemos perceber que apenas a fase WC tem os seus picos bem definidos, os demais são de difícil identificação. Isto se deve a uma baixa resolução dos difratogramas. Portanto, fica difícil distinguir o que é pico de baixa intensidade e o que é ruído. Assim, no caso da fase  $W_2C$  que aparece nos difratogramas das condições de sinterização 5GPa/1200°C/1min e 5GPa/1200°C/2min vê-se na tabela 6.2 (quantificação através de refinamento via método de Rietveld para algumas condições) que a mesma não aparece, apenas a fase  $Co_3W$  é confirmada para todas as condições de sinterização.

Os resultados quantitativos dos compostos  $W_2C$  e  $Co_3W$  presentes, foram baseados no pico mais intenso de WC de cada difratograma, assim os 10% em peso de cobalto presentes nas ligas foram descartados. Não foram feitas as análises em todas as amostras, pois se concebeu que os resultados obtidos neste grupo já seriam representativos do total. A fase  $\eta$  ( $Co_6W_6C$ ) não pode ser quantificada, face à ausência do padrão da mesma no “software” utilizado, contudo esta fase pode ser determinada qualitativamente via difratograma de raios-x (padrão JCPDS 23-0939, e referências da área).

Tabela 6.2 – Quantidades de WC e das fases  $W_2C$  e  $Co_3W$  presentes nas amostras.

<b>Amostra</b>	<b>WC</b>	<b><math>W_2C</math></b>	<b><math>Co_3W</math></b>
5Gpa/1200°C/1min	83,70	—	6,30
5Gpa/1200°C/2min	80,10	—	9,90
5Gpa/1400°C/1min	81,45	—	8,55

Devemos informar que o composto  $Co_3W$  foi determinado em quantidades consideráveis para todas as amostras. Outro fator importante a ressaltarmos é que

de alguma forma, as altas pressões contribuíram com a dissociação do WC, difusão do W pela fase líquida de Co, formando rapidamente a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ . A razão atômica Co/W de 3:1 explica-se pelo fato das regiões de difusão serem mais ricas em Co, devido à fase líquida presente deste. O C remanescente fica livre, na fase líquida formada de Co, não formando compostos com o cobalto, devido à baixa solubilidade e reatividade entre o par Co-C.

Segundo Rodrigues (2006), acreditamos que não houve a formação das fases  $\eta$   $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  nas amostras sinterizadas via altas pressões e altas temperaturas (HPHT) devido ao baixo tempo de sinterização 1 e 2 minutos, formando em todas as amostras apenas o composto  $\text{Co}_3\text{W}$ . Uma vez que a fase  $\eta$  surgiu na amostra sinterizada convencionalmente ( $1450^\circ\text{C}/60\text{min}/10^{-2}$  mbar) e em outros trabalhos como o de *Shi et al.* (2005) e *Yu et al.* (2004), assim sendo, sugerimos que a depleção de C (do WC) ocorre pelo O do ar (no caso de sinterização sem controle de atmosfera) ou pelo O adsorvido pelos pós, formando CO e o W remanescente migra, via difusão pelo Co líquido, formando o composto  $\text{Co}_3\text{W}$  (regiões ricas em Co). O próximo passo seria a formação dos compostos  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , via oxidação do C, mas, como já explicado não há tempo hábil para que isso ocorra.

### 6.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias apresentadas a seguir foram obtidas por microscopia

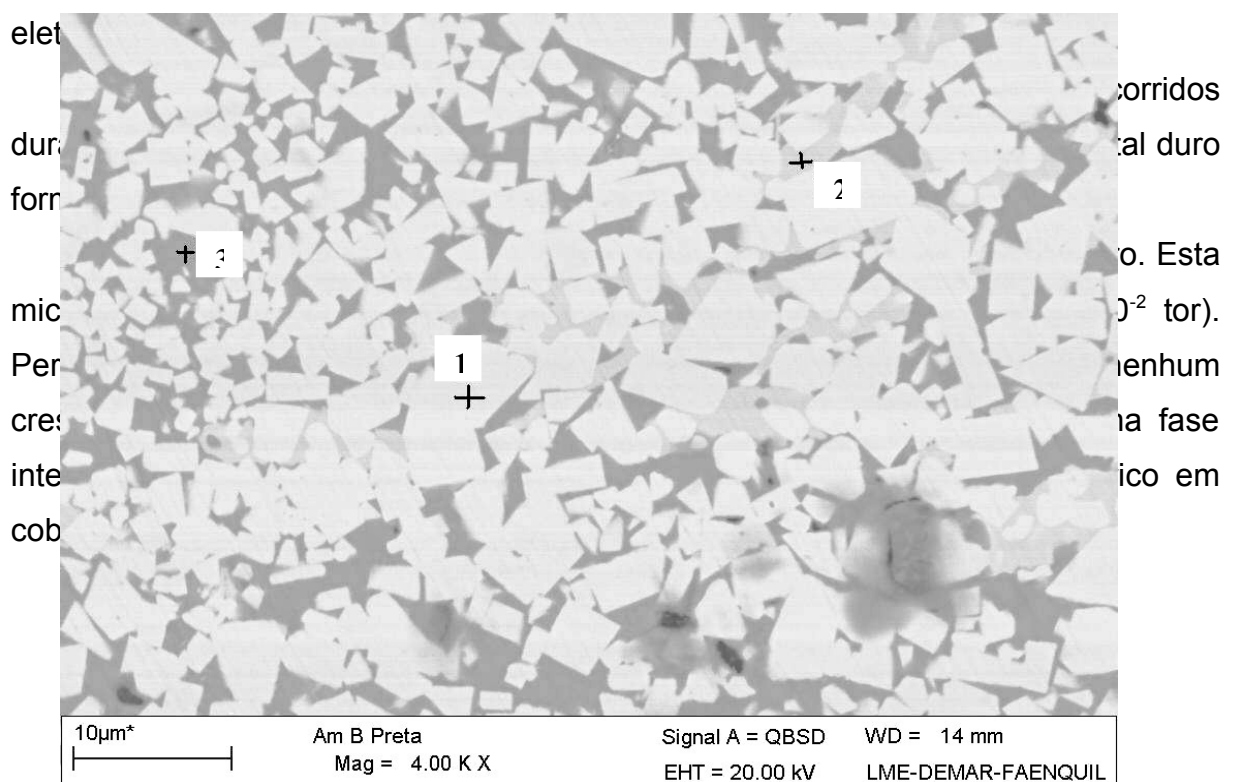




Figura 6.9 – Amostra sinterizada convencionalmente.

As micrografias 6.10 e 6.11 correspondem às condições de sinterização 5GPa/1200°C/1min. e 5GPa/1200°C/2min., respectivamente. Podemos observar na figura 6.10 o “coalescimento” de algumas partículas de WC (partes claras), porosidade na fase ligante, pequenos poros representados por pontos pretos, e distribuição do cobalto (cinza escuro). Esta apresenta uma estrutura mais refinada quando comparada com a microestrutura da micrografia 6.11 que apresenta porosidade na fase ligante (pontos pretos) de ordem de grandeza maior, grandes lagos de cobalto e crescimento das partículas de WC. Observamos nesta micrografia (6.11) a presença de uma fase cinza clara com a aparência de manchas, atribuímos ser esta, a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ , identificada pela análise de Rietveld. Não conseguimos identificar o  $\text{Co}_3\text{W}$  na micrografia 6.10 pois a amostra apresenta menor quantidade desta fase, como identificado na tabela 6.1.

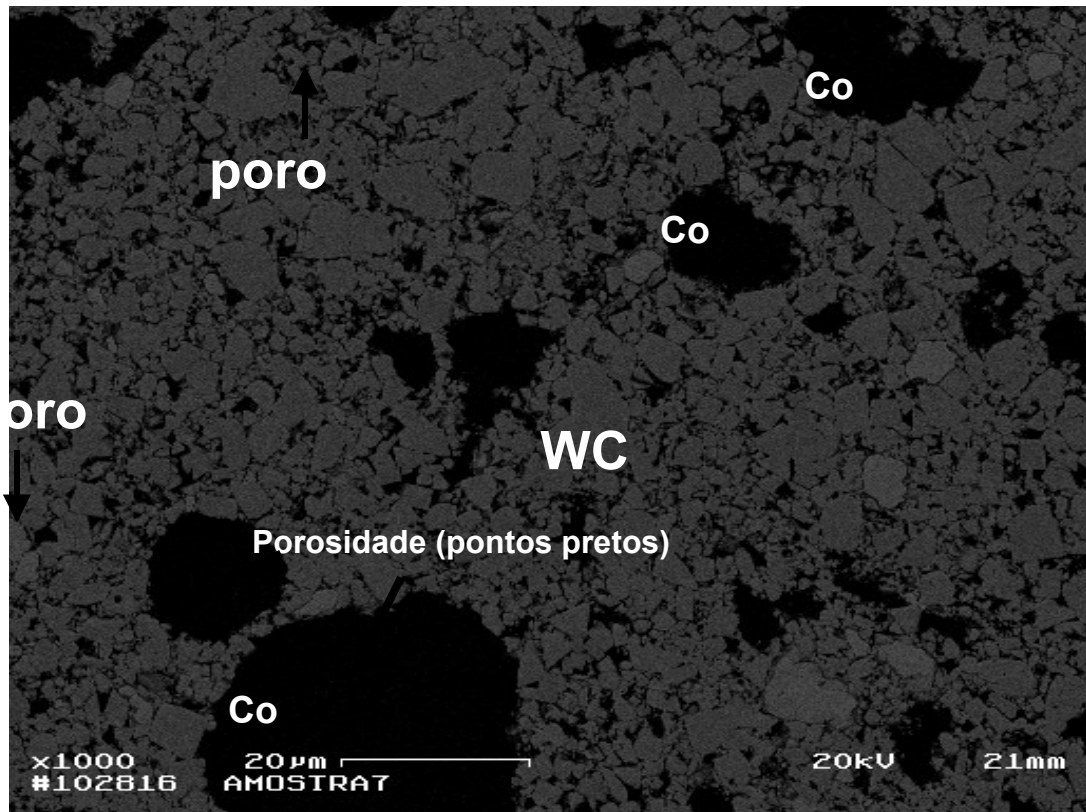


Figura 6.10 – Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/1min.

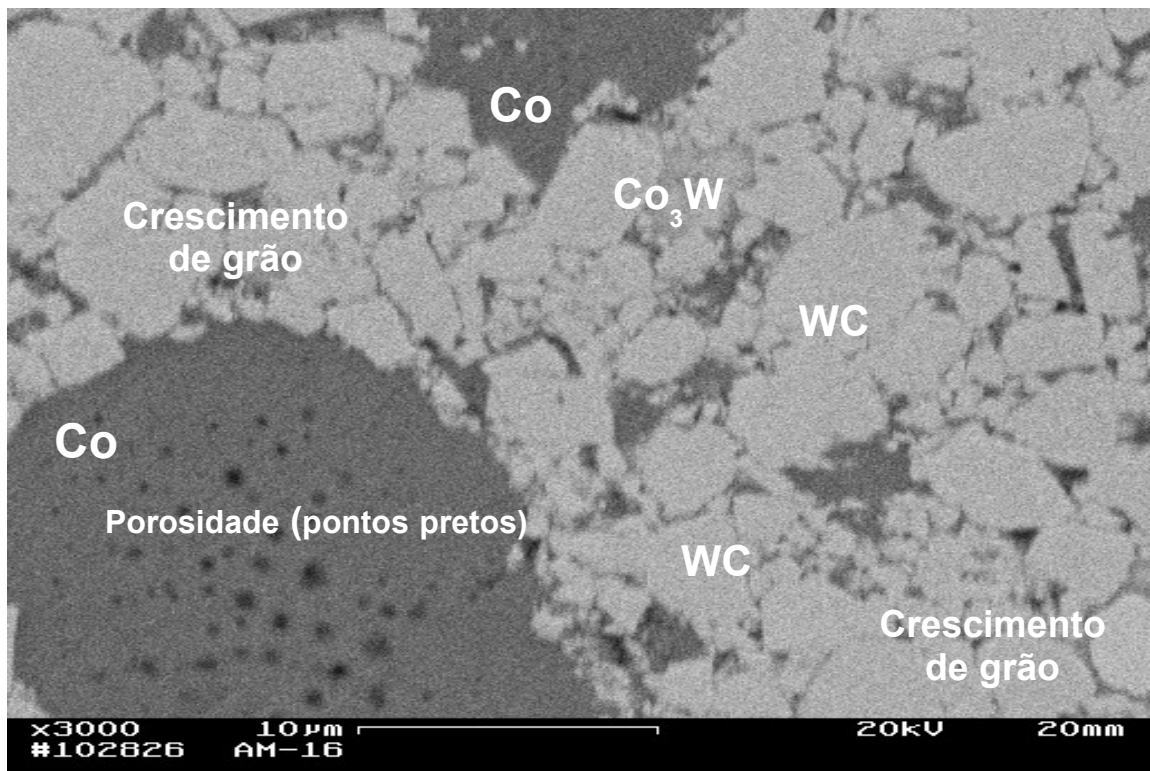


Figura 6.11 - Micrografia da amostra 5GPa/1200°C/2min.

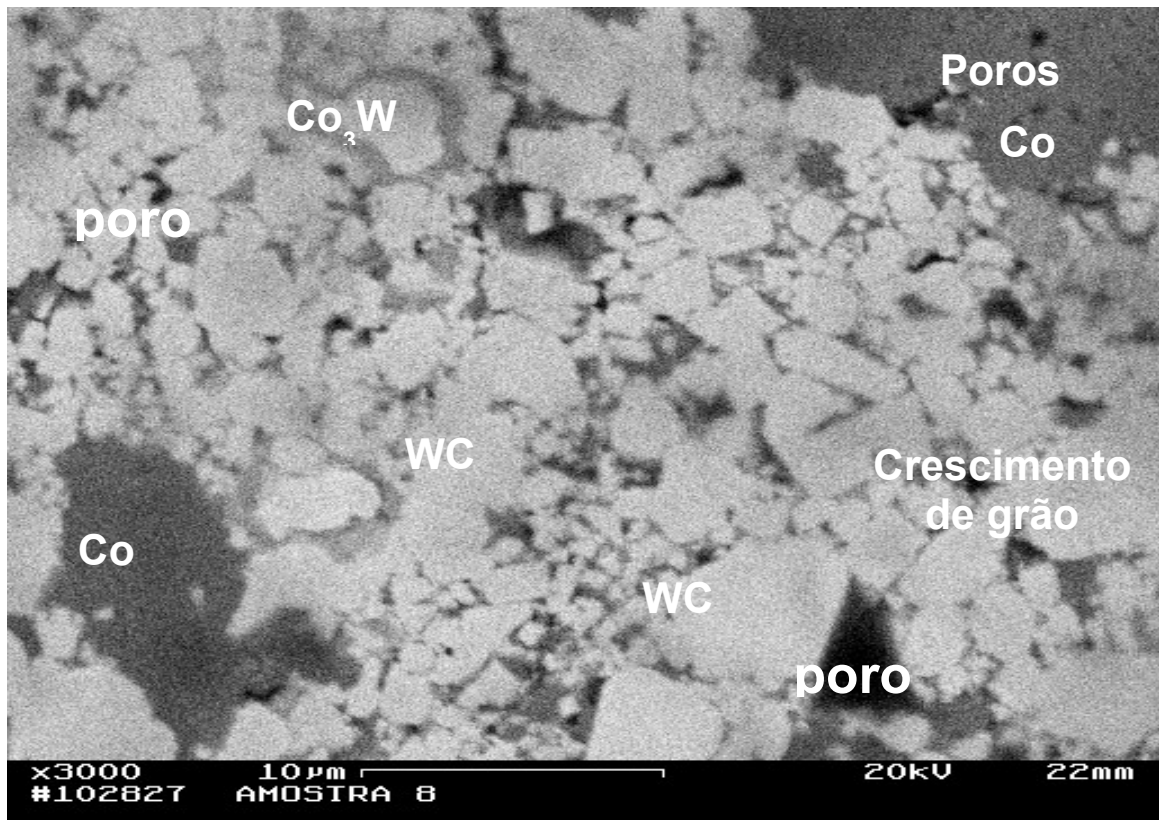


Figura 6.12 - Micrografia da amostra 5GPa/1300°C/1min.

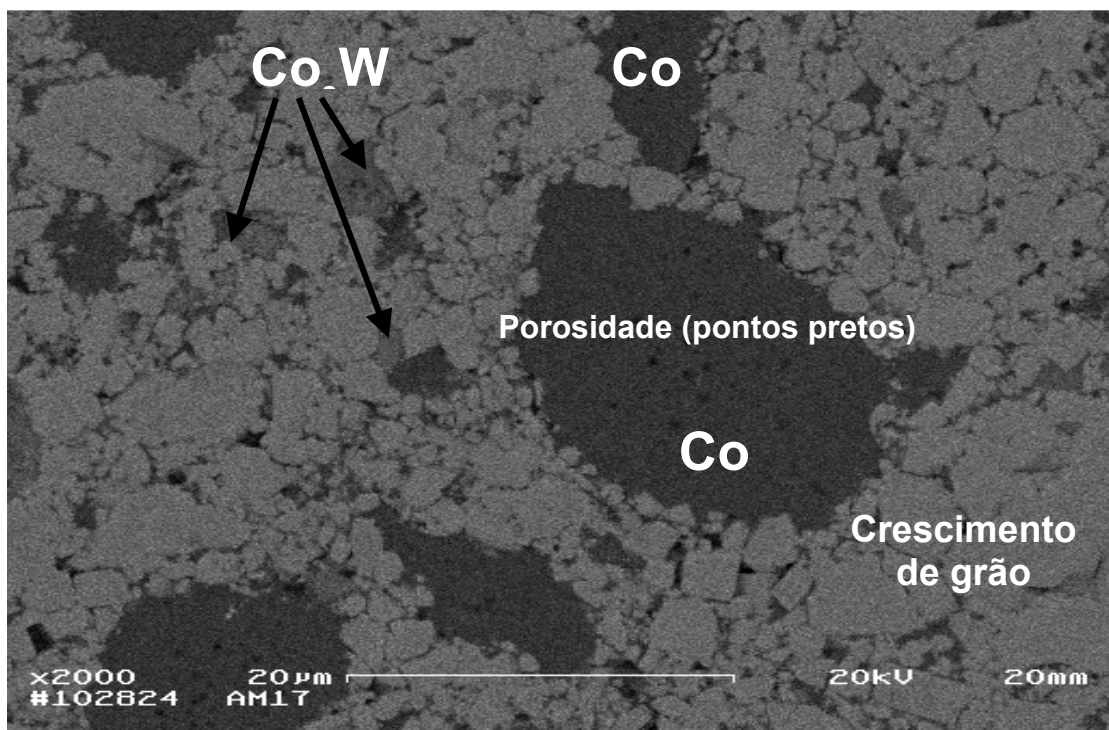


Figura 6.13 – Micrografia da amostra 5GPa/1300°C/2min.

Nas figuras 6.12 e 6.13, percebemos mais nitidamente a fase  $\text{Co}_3\text{W}$  distribuída, grandes lagos de cobalto e crescimento de grãos de carbeto de tungstênio (WC).

Os aspectos microestruturais das amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. e 5GPa/1400°C/2min são mostrados nas figuras 6.14 e 6.15, respectivamente. Uma microestrutura mais homogênea é observada para sinterização 5 GPa/1400°C/2 min, a qual apresenta uma melhor distribuição do cobalto, pequena porosidade e lagos de Co da ordem de 5 a 10 $\mu\text{m}$ . A amostra sinterizada a 5GPa/1400°C/1min apresenta maior porosidade e lagos de cobalto da ordem de 5 a 30 $\mu\text{m}$ .

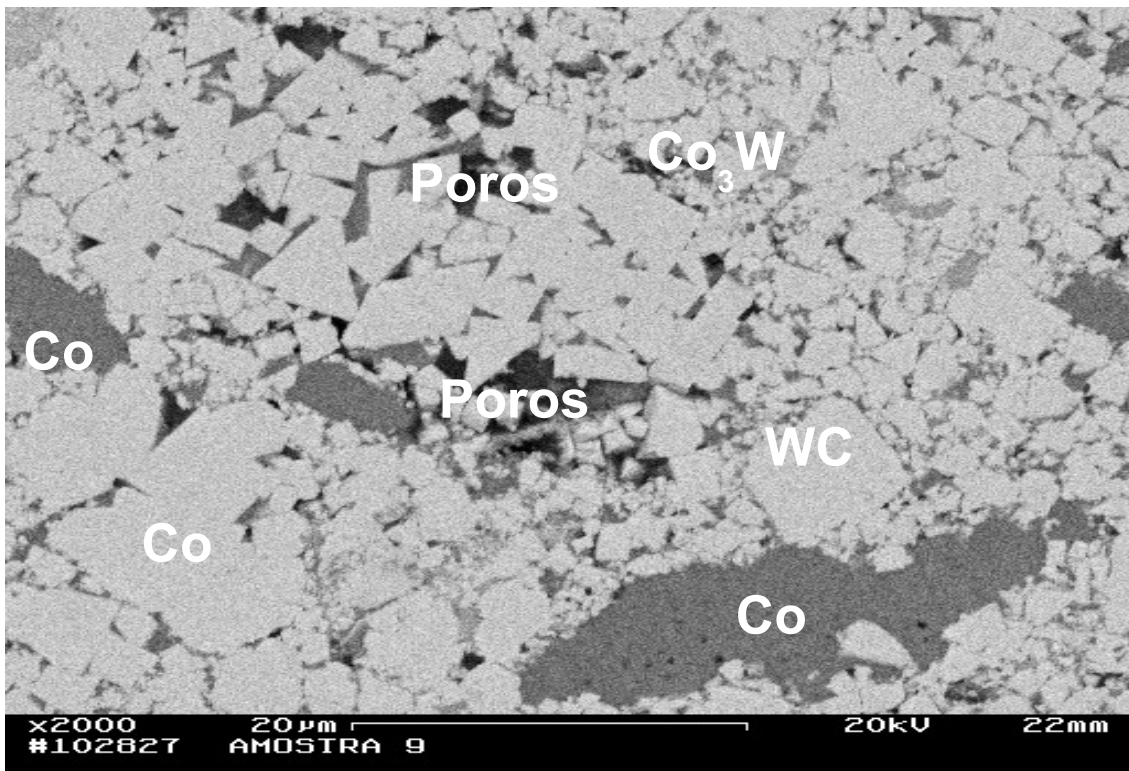


Figura 6.14 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/1min.

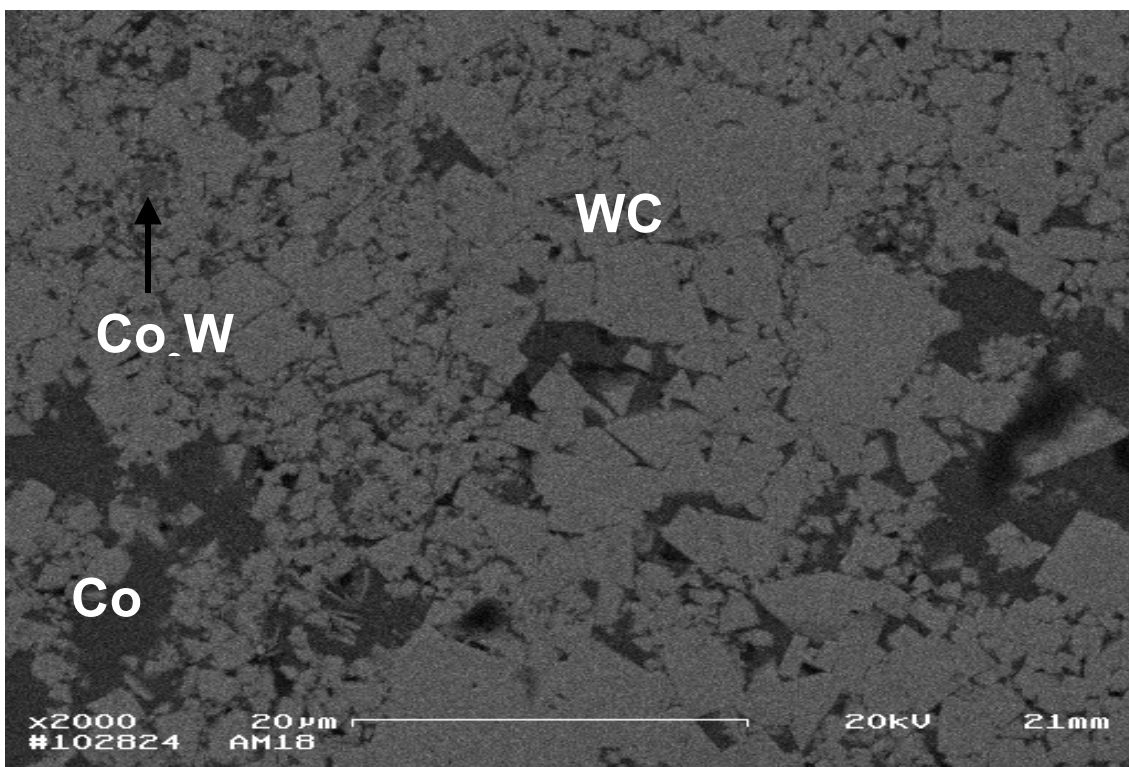


Figura 6.15 - Micrografia da amostra 5GPa/1400°C/2min.

Ao observarmos as figuras 6.10 a 6.15, referentes às amostras sinterizadas via HPHT, notamos que não há uma distribuição adequada da fase ligante. Alguns fatores podem ser atribuídos a isto, tais como:

- Processo de mistura ineficiente;
- Aprisionamento do ligante na estrutura rígida do WC;
- Formação de “lagos” durante as altas pressões.

Segundo Rodrigues (2006), o fator mistura pode ser praticamente descartado uma vez que a sinterização convencional não usou ligante/lubrificante e podemos notar na micrografia 6.9 uma boa distribuição da fase ligante. Quanto ao aprisionamento do ligante na estrutura rígida do WC, Bobrovnitchii (2005) atribuímos ocorrer durante a compactação inicial, isto faz com que o ligante não se distribua de forma adequada, dificultando o preenchimento dos espaços vazios, prejudicando assim, a sinterização durante a fase líquida. E o último fator, segundo North *et al.* (1991), está atrelado às altas pressões, aplicadas durante o ciclo de aquecimento, onde ocorre a formação de “lagos” de fase ligante rica em Co em algumas regiões sendo que algumas destas persistem em altas temperaturas, apesar do rearranjo estrutural do WC.

Em relação ao crescimento de grãos durante a sinterização, como observado nas figuras 6.11 e 6.12, podemos indicar alguns mecanismos. Um dos mecanismos principais é o crescimento através da solução e posterior precipitação do WC no metal ligante (Costa, 2003; Lavergne e Alibert, (1999)). Durante a sinterização é inevitável que os grãos de carbetos de tungstênio cresçam, mas costuma-se utilizar a introdução de alguns aditivos como já relatado no capítulo 2 item 2.2.1. Como estas amostras foram sinterizadas sem qualquer aditivo é natural que se tenha crescimento de grãos de WC.

Algumas amostras apresentam ainda poros na fase ligante, que podem ser justificados pela existência de ar trapeado durante a compactação e que não se difundiu durante a sinterização, devido às altas pressões, visto que neste tipo de processo não há controle de atmosfera.

#### 6.4 – Propriedades Térmicas:

Utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC) e expondo as seis amostras de metal duro ao laser de He-Ne, determinamos a difusividade térmica para as amostras sinterizadas sob Altas Pressões e a amostra sinterizada convencionalmente. Abaixo, seguem as curvas obtidas experimentalmente e seus respectivos valores de difusividade bem como, a faixa de frequência onde a amostra se enquadrou no modelo de configuração para OPC (incidência traseira). Assim, de acordo com a equação 4.5, o sinal fotoacústico deve ter um comportamento exponencial da forma:

$$S = e^{-b\sqrt{f}} \quad (6.1)$$

A linha contínua nas curvas que serão apresentadas abaixo representa o ajuste dos dados experimentais e a difusividade térmica é calculada pela sua inclinação. Os valores determinados de difusividade térmica conferem com valores encontrados na literatura (Miranzo *et al.* 2002) em torno de 0.32 cm<sup>2</sup>/s para amostras de metal duro com 6% em peso de cobalto (WC-6%Co). As amostras sinterizadas a 5GPa/1300°C/1min e 5GPa/1300°C/2min foram as que apresentaram menores valores de difusividade térmica 0,27 cm<sup>2</sup>/s e 0,25 cm<sup>2</sup>/s, respectivamente. Estas amostras (vide figuras 6.12 e 6.13) apresentam segregações, formações de “lagos” de cobalto (fase ligante e metálica) e crescimento exagerado de grãos de WC o que pode estar contribuindo para a baixa difusão do calor. Quanto às amostras sinterizadas a 1200°C e 1400°C quase não houve variação da difusividade térmica, sendo que a amostra 5GPa/1400°C/2min apresentou o maior valor,  $\alpha = 0,40$  cm<sup>2</sup>/s. A amostra sinterizada convencionalmente apresentou maior valor de difusividade térmica 0.46 cm<sup>2</sup>/s o que já era de se esperar, face à sua microestrutura (figura 6.9) onde apresenta boa distribuição da fase ligante e metálica e pouco ou nenhum crescimento de grão de WC. As figuras a seguir (6.16 a 6.22) mostram as curvas obtidas experimentalmente para a difusividade térmica das amostras sinterizadas convencionalmente e via HPHT.

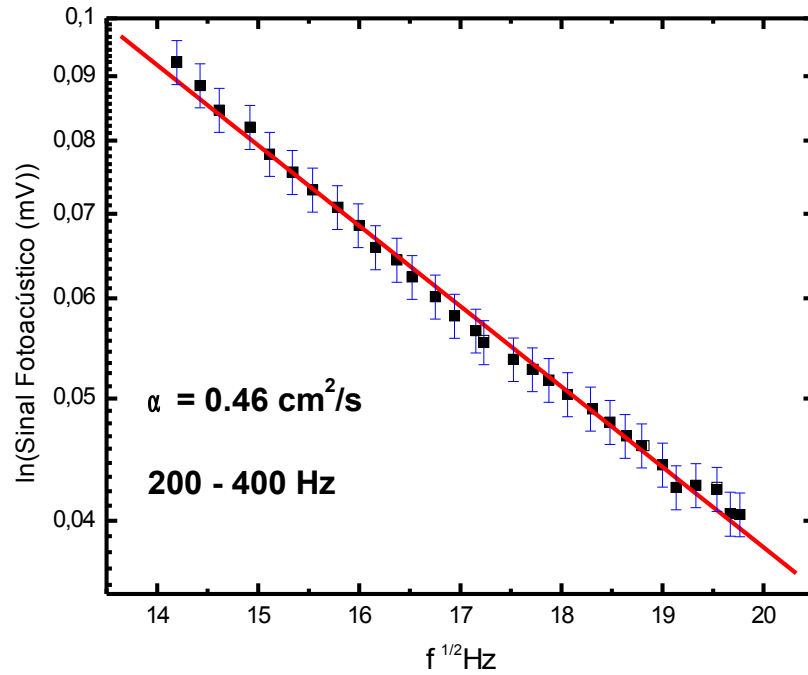


Figura 6.16 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra convencional.

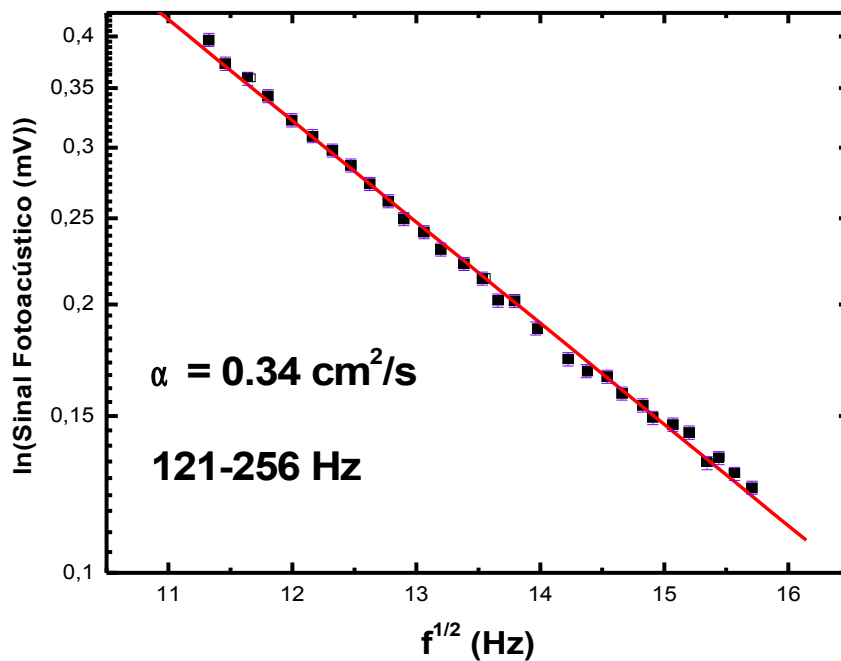


Figura 6.17 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1200°C/1min.



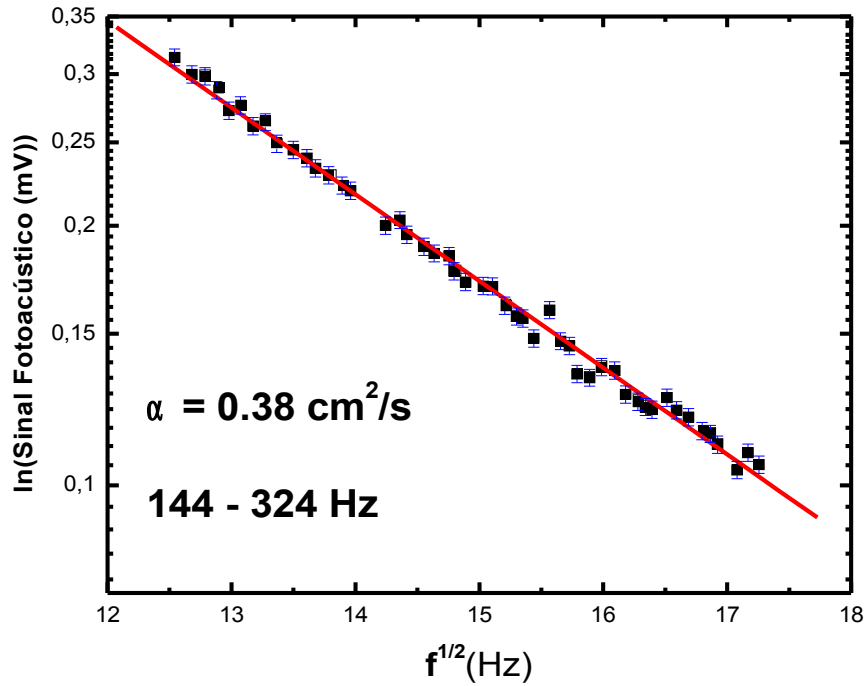


Figura 6.18 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1200°C/2min.

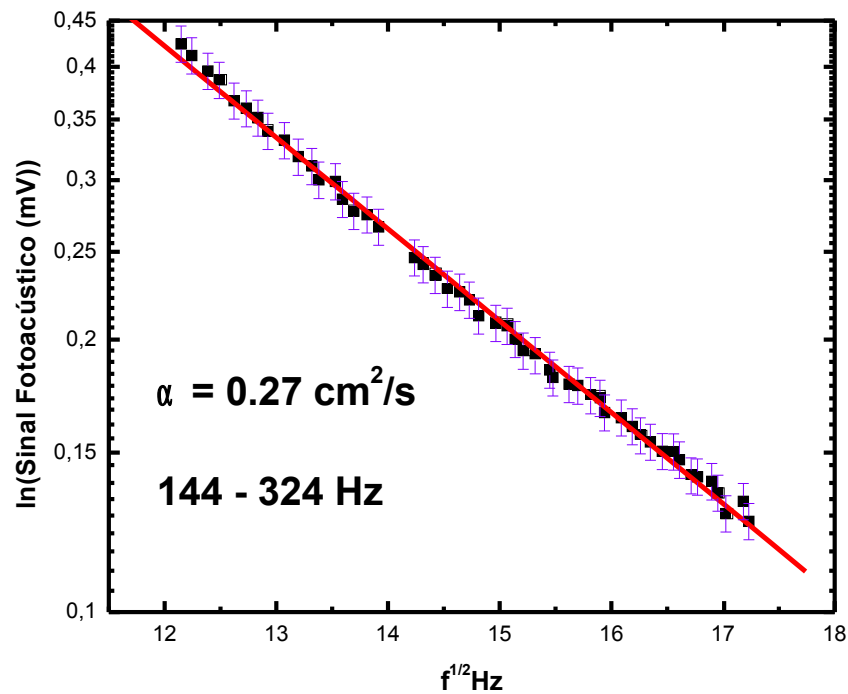


Figura 6.19 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1300°C/1min.

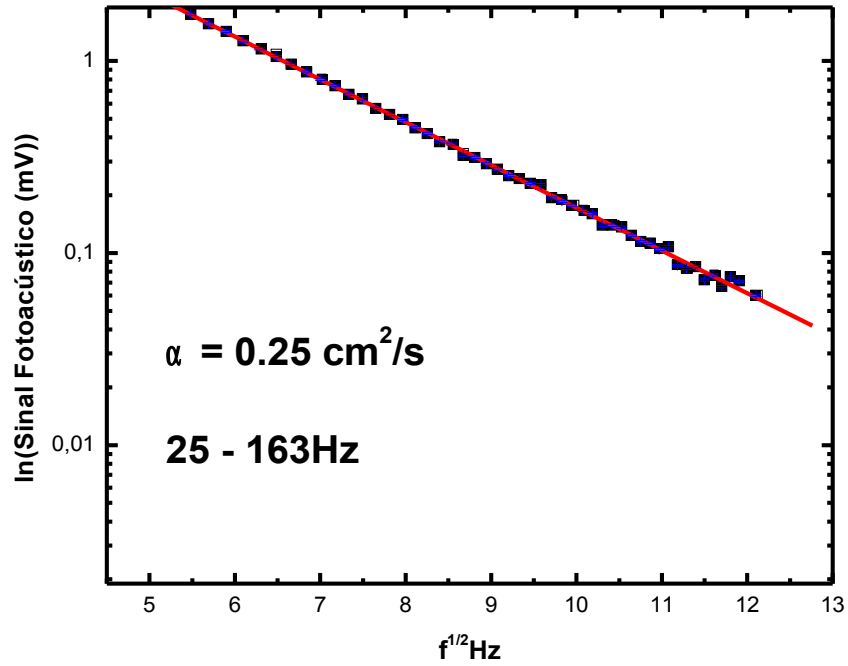


Figura 6.20- Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1300°C/2min.

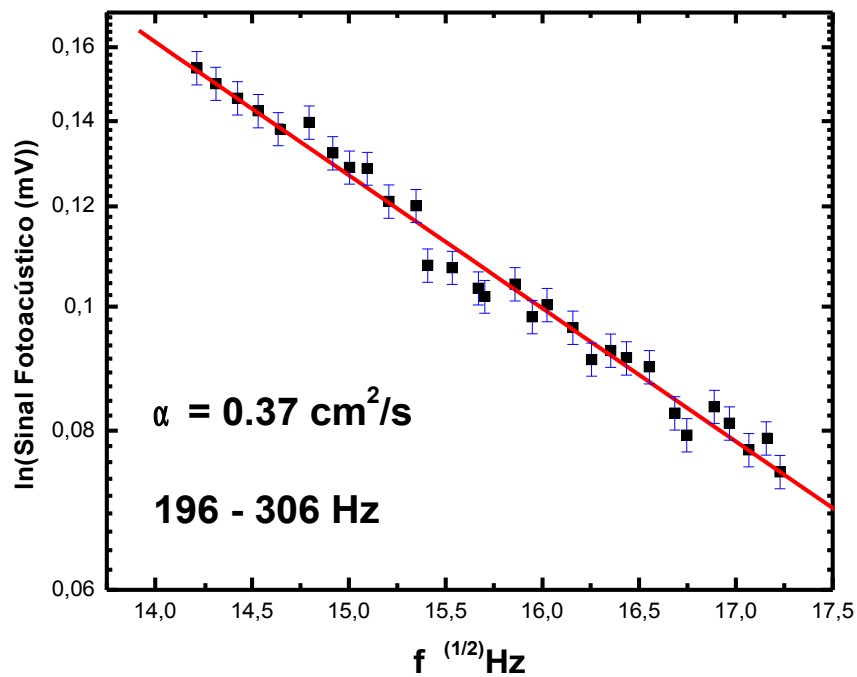


Figura 6.21 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1400°C/1min.

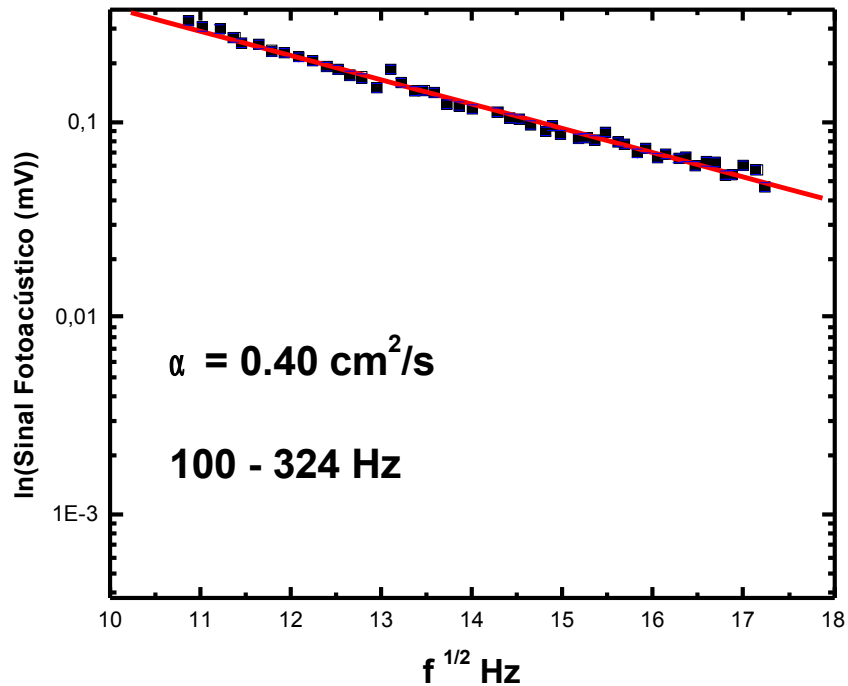


Figura 6.22 - Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a raiz da frequência para amostra 5GPa/1400°C/2min.

As figuras a seguir (6.23 a 6.29) mostram as curvas de subida e descida de temperatura, bem como os valores de capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) determinados para as seis amostras de metal duro (WC-10%pCo), listadas na tabela 6.3 e a amostra sinterizada convencionalmente. Esta última apresentou maior valor de capacidade térmica específica 1,75 J/cm<sup>3</sup>K, devido à sua excelente microestrutura, como já relatado anteriormente, o que contribui de forma significativa para um bom armazenamento de energia térmica.

O maior valor de capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) para as amostras sinterizadas via HPHT foi para a condição de sinterização 5GPa/1400°C/1min. 1,3 J/cm<sup>3</sup>K. Similar à difusividade térmica, a amostra sinterizada a 5GPa/1300°C/2 min. foi a que apresentou menor valor de capacidade térmica específica 0,83 J/cm<sup>3</sup>K. Quanto às outras amostras sinterizadas via HPHT, todas obtiveram valores de  $\rho c$  próximo a 1,0 J/cm<sup>3</sup>K.

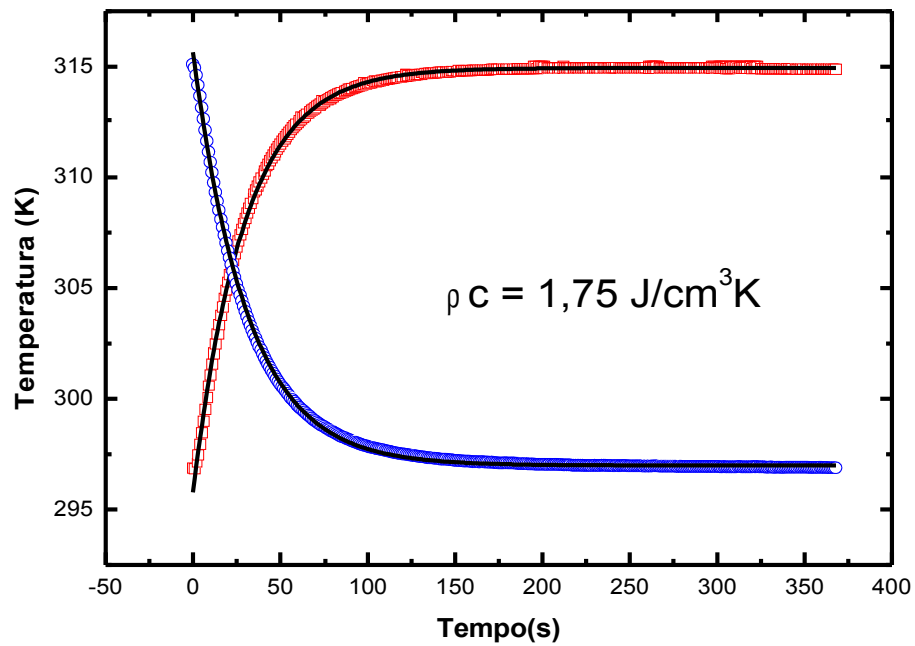


Figura 6.23 - Capacidade Térmica Específica para amostra sinterizada convencionalmente (1450°C/60min/10<sup>-2</sup>tor).

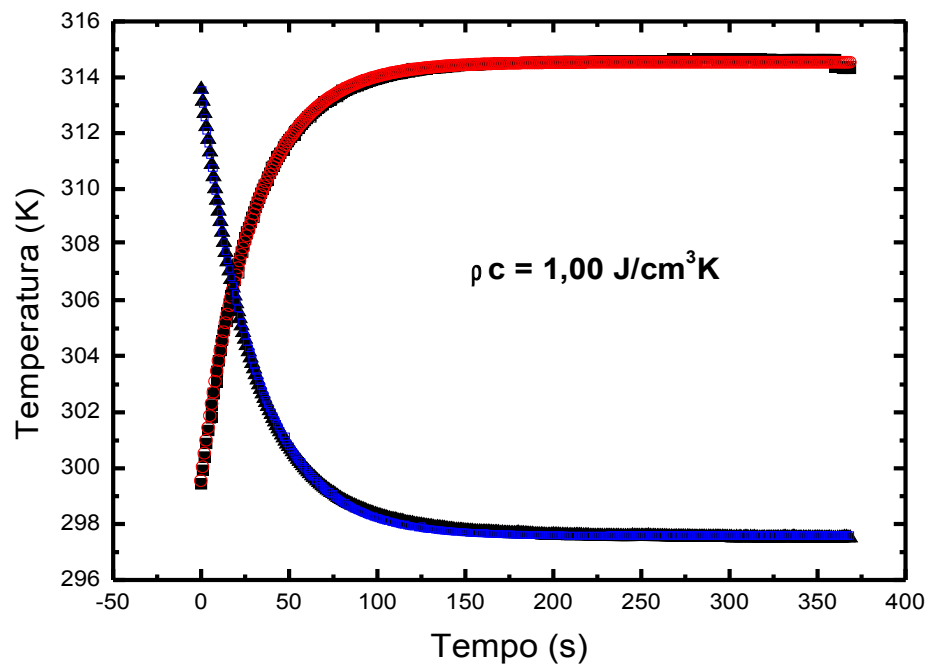


Figura 6.24 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1200°C/1min.

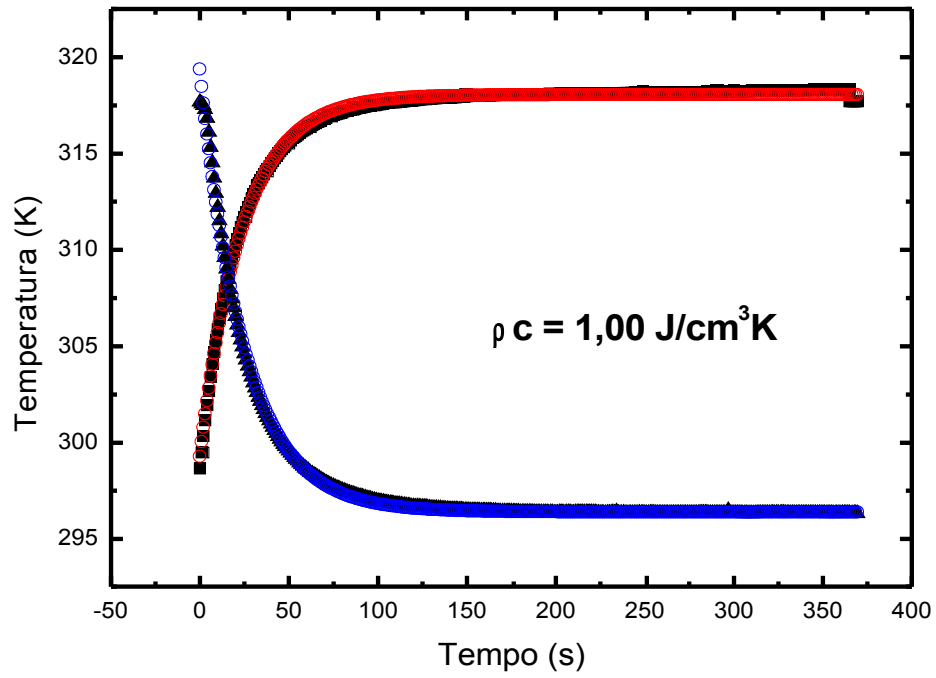


Figura 6.25 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1200°C/2min.

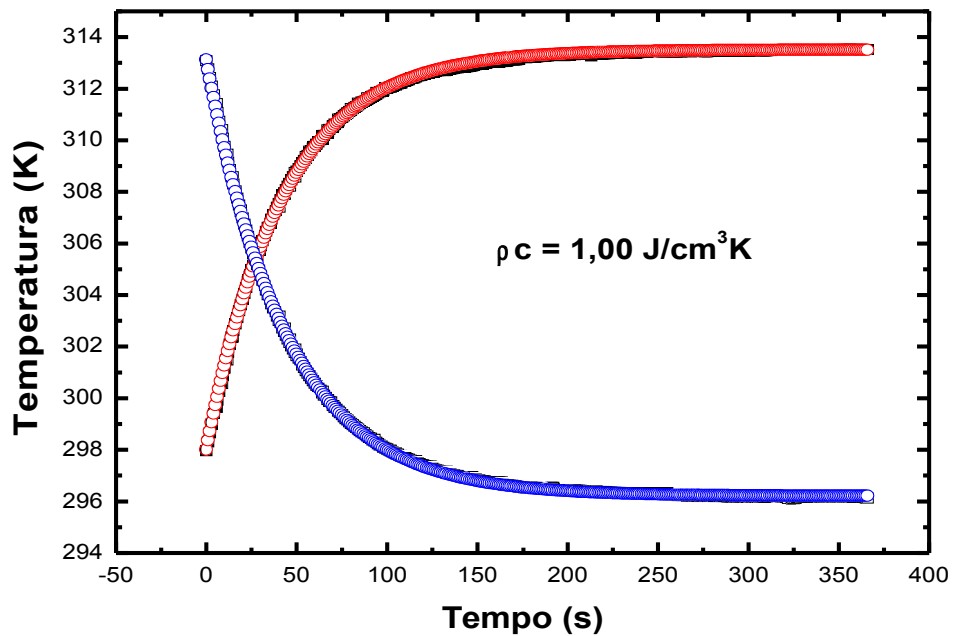


Figura 6.26 - Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1300°C/1min.

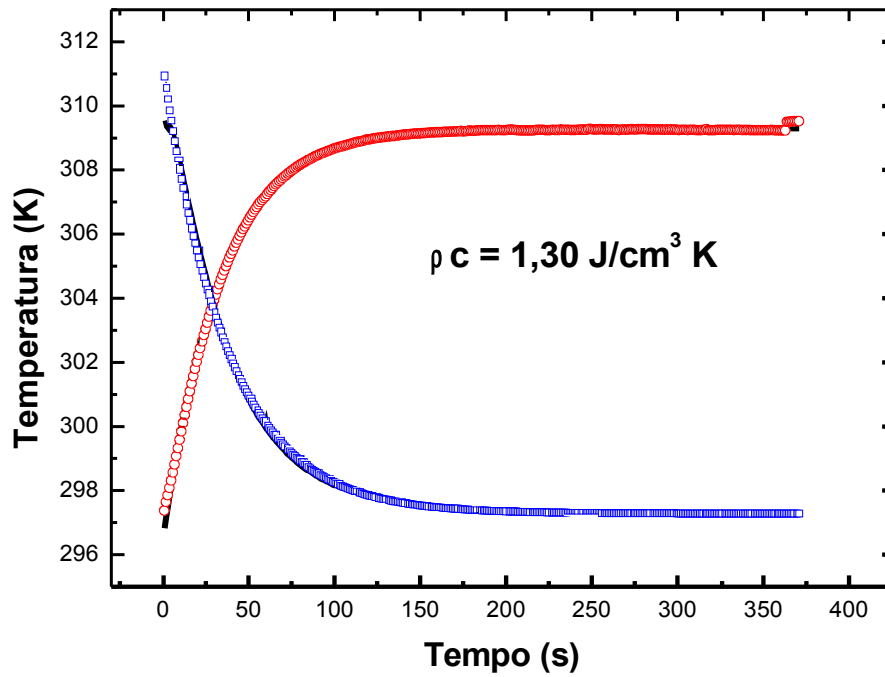


Figura 6.27 – Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1300°C/2min.

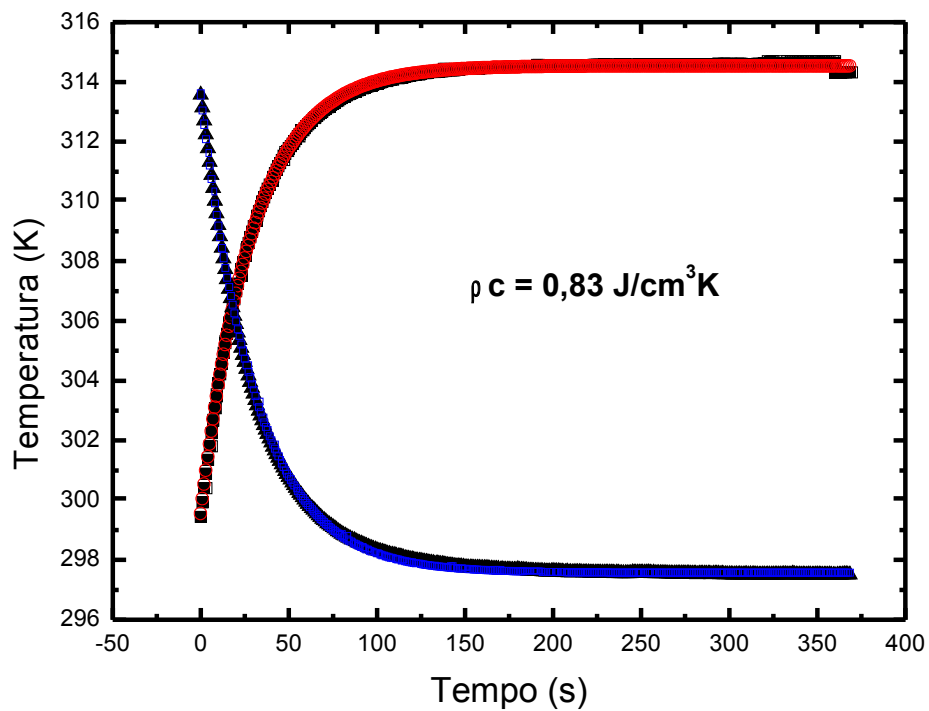


Figura 6.28 – Capacidade Térmica Específica para amostra 5 GPa/1400°C/1min.

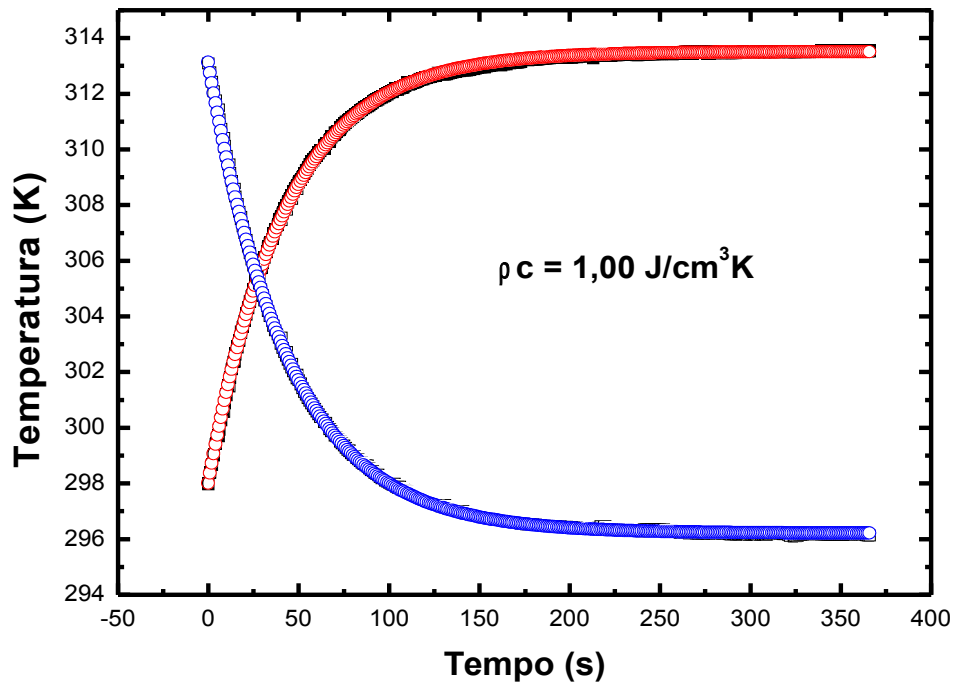


Figura 6.29 – Capacidade Térmica Específica para amostra 5GPa/1400°C/2min.

Os valores encontrados para capacidade térmica específica e condutividade térmica ( $k$ ) (tabela 6.3) são menores quando comparados com valores de amostras de metal duro sinterizados convencionalmente por Kny e Neumann (1985), em torno de 75 W/mK e 2,1 J/cm<sup>3</sup>K, respectivamente. O maior valor de condutividade térmica ( $k$ ) para as amostras sinterizadas via HPHT foi de 48,0 W/mK, para a condição de sinterização 5GPa/1400°C/1min. Como já era de se esperar, a amostra 5GPa/1300°C/2min. apresentou o menor valor de condutividade térmica ( $k$ ), uma vez que esta propriedade é determinada indiretamente pela equação 2.1.

Vale ressaltar que as amostras caracterizadas por Kny e Neumann (1985), são amostras de uso comercial e de fino acabamento, além de possuírem pequenas quantidades de carbeto de nióbio (NbC) e titânio (TiC). Como já relatado no capítulo 2 item 2.1. Estes carbeto, entre outros aditivos, são adicionados para promover a redução do tamanho do grão do WC. Por outro lado, a condutividade térmica para a nossa amostra sinterizada convencionalmente foi de 78,75 W/mK e confere com as várias literaturas (Miranzo *et al.* 2002, Lawers *et al.* 2000. e Kny e Neumann, 1985).

O WC possui uma estrutura hexagonal simples com um átomo de tungstênio

---

por unidade de célula (Buss, 2004), porém, como em todo material policristalino, os pequenos cristais se formam em posições cristalográficas aleatórias e formam grãos com contornos irregulares que agem como uma barreira tanto de difusão de calor quanto de massa. As amostras sinterizadas via HPHT apresentam tamanhos de partículas elevados (ver anexo 1) contribuindo para uma má difusão da fase líquida e, conseqüentemente, baixos valores de condutividade térmica ( $k$ ) e capacidade térmica específica ( $\rho c$ ). As micrografias apresentadas, como já discutido, comprovam esta má distribuição da fase líquida (grandes “lagos” de Co).

Quanto à efusividade térmica ( $e$ ), não encontramos nenhuma literatura que tenha determinado esta propriedade termofísica para o metal duro, a fim de efeito comparativo. Acreditamos ainda, este ser um trabalho pioneiro na determinação desta propriedade para este material. Os valores para as propriedades térmicas de todas as amostras estudadas neste trabalho estão listados na tabela 6.3.

Outro ponto importante a ser analisado e discutido é estudar o quanto as fases  $\eta$  do tipo  $W_3Co_3C$  e  $Co_6W_6C$ , que surgem na sinterização convencional, podem estar contribuindo nos valores das propriedades térmicas, uma vez que estas fases não surgiram nas amostras sinterizadas via HPHT como já relatado anteriormente.

Tabela 6.3 – Propriedades Térmicas das amostras sinterizadas via HPHT e convencional.



<b>Amostra</b>	<b><math>\alpha</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>\rho c</math> (J/cm<sup>3</sup> K)</b>	<b>K (W/ m K)</b>	<b>e (Ws<sup>1/2</sup>cm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>)</b>
Convencional	0,456 ± 0,041	1,75 ± 0,041	78,75 ± 0,090	1.17 ± 0,140
5 GPa/1200°C/1 min	0,340 ± 0,005	1,0 ± 0,039	34,0 ± 0,040	0,58 ± 0,050
5 GPa/1200°C/2 min	0,380 ± 0,023	1,0 ± 0,042	38,0 ± 0,050	0,62 ± 0,061
5 GPa/1300°C/1 min	0,270 ± 0,046	1,0 ± 0,082	27,0 ± 0,094	0,52 ± 0,107
5 GPa/1300°C/2 min	0,250 ± 0,013	0,83 ± 0,020	20,7 ± 0,020	0,41 ± 0,020
5 GPa/1400°C/1 min	0,370 ± 0,030	1,30 ± 0,080	48,1 ± 0,115	0,79 ± 0,156
5 GPa/1400°C/2 min	0,400 ± 0,006	1,0 ± 0,041	40,0 ± 0,043	0,63 ± 0,058

## **Capítulo 7 - Conclusões:**

Neste trabalho caracterizamos termicamente, utilizando métodos

---

fototérmicos, amostras de carbeto de tungstênio (WC) com a adição de cobalto (Co) (WC-10%pCo) sinterizadas por uma rota não convencional de metalurgia do pó, denominada Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT). Estes métodos nos permitem contribuir para que esta tecnologia experimental (HPHT) se consolide, desde que seja viável economicamente, frente à tecnologia atual. Assim, chegamos às seguintes conclusões:

- Os resultados encontrados para as propriedades térmicas da amostra sinterizada convencionalmente nos permitem afirmar que as técnicas fototérmicas utilizadas neste trabalho são altamente eficientes para a caracterização térmica do metal duro, uma vez que o valor da condutividade térmica  $k = 78,75 \text{ W/mK}$  está de acordo com as várias literaturas já mencionadas.
- Do ponto de vista térmico, as amostras sinterizadas a  $5\text{GPa}/1400^\circ\text{C}/1\text{min}$  e  $5\text{GPa}/1400^\circ\text{C}/2\text{min}$  foram as que apresentaram melhores valores de propriedades térmicas com condutividade térmica igual a  $48,1 \text{ W/mK}$  e  $40,0 \text{ W/mK}$ , respectivamente.
- As amostras apresentaram baixos valores de condutividade térmica ( $k$ ) e capacidade térmica específica ( $\rho c$ ), devido à má distribuição da fase ligante em todas as amostras sinterizadas via HPHT, o que contribuiu para formação de grandes “lagos” de Co.
- Observamos regiões de crescimento exagerado de grãos em algumas amostras, o que contribuiu diretamente para os baixos valores de condutividade térmica e capacidade térmica específica, principalmente para as condições de sinterização,  $5\text{GPa}/1300^\circ\text{C}/1 \text{ min}$  e  $5\text{GPa}/1300^\circ\text{C}/2 \text{ min}$ .
- Observamos a presença da fase intermediária  $\text{Co}_3\text{W}$  para todas as amostras sinterizadas via HPHT. Não foram encontradas as fases  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ .

- Os resultados das propriedades térmicas deste trabalho mostraram que são necessários mais estudos a respeito do processamento de metal duro via HPHT, uma vez que estas propriedades estão extremamente relacionadas com a microestrutura e esta se mostrou deficiente quanto à distribuição da fase ligante e metálica.
- A técnica fototérmica provou ser uma tecnologia extremamente poderosa no intuito de poder contribuir para que a sinterização via Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT) torne-se uma tecnologia experimental de ponta para produção do metal duro.

## **Capítulo 8: Sugestões e Perspectivas Futuras:**

Com o objetivo de contribuir para trabalhos futuros, ficam aqui sugeridos

alguns pontos a desenvolver:

- Melhorar o processo de mistura dos pós, reduzindo a para obter uma distribuição da fase ligante mais homogênea e, conseqüentemente, melhorar as propriedades térmicas;
- Reduzir a granulometria dos pós e/ou adicionar inibidores de crescimento de grãos para melhoria das propriedades térmicas;
- Sinterizar o metal duro com pós de granulometria nanométricas visando um material mais homogêneo;
- Realizar a pré-compactação dos pós antes da sinterização termobárica, para tentar diminuir o atrito entre os pós de WC e Co e, assim, promover uma melhor sinterabilidade e conseqüentemente uma mistura mais homogênea.
- Sinterizar amostras induzindo a formação das fases  $\eta$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  para que possamos fazer a análise térmica e constatarmos o quanto estas fases poderiam estar contribuindo para o aumento dos valores de condutividade térmica e capacidade térmica específica.

#### **Referências Bibliográficas:**

Allibert, C.H. (2001) Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders, *International Journal of Refractory Metal & Hard Materials*, 19: 53-61.

---

Almond, D.P., Patel, P.M. (1996) *Photohermal Science and Techniques*. 1. ed. London: Chapman & Hall, 237p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS ASTM – Test Methods for Apparent Porosity in Cemented Carbides – especificação B-276-86-(1998), Annual Book of ASTM Standards – Section 2 – Vol. 025 – pág 83.

Andr en, H.O. (2001) Microstructures of cemented carbides. *Materials & Design* 22: 491-498.

Baptista Filho, M., da Silva, M. G., Sthel, M. S., Schramm, D. U., Vargas, H., Mikl os, A., Hess, P. (2006) Ammonia Detection by Using Quantum-Cascade Laser Photoacoustic Spectroscopy. *Applied Optics* 45: 1-6.

Barja, P. R., Cella, N., Korpiun, P., Magalhães, A. C., Mansanares, A. M., da Silva, E. C., Vargas, H. (1998) Transport of Oxygen and Heat in Leaves During Photosynthesis Studied Photoacoustically on in Vivo Samples at Low Modulation Frequencies. *Medical Physics*. 463: 588.

Bell, A.G. (1880) On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science* 20: 305-324.

Bento, A.C., Vargas, H.,  guia, M. M. F., Miranda, L. C. M., (1987) Photoacoustic Characterization of Quartz: Thermal Diffusivity. *Physical Chemical of Glasses*. 28: 127-129.

Bento A.C., Aguiar M. M. F., Vargas H., da Silva M. D., Bandeira I. N., Miranda L. C. M. (1989) Open Photoacoustic Cell X-ray Detection. *Applied Physics B – Lasers and Optics*. 48: 269-272.

Bento, A.C. (1990) *Caracteriza o de propriedades ópticas e térmicas de materiais por Espectroscopia Fotoacústica*. Tese (Doutorado em Física) – Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 116p.

---

Bibriesca, S., Equihua, R., Villasenör, L. (1999) Photoacoustic Thermal Characterization of Electrical porcelains: Effect of Alumina Additions on thermal Diffusivity and Elastic Constants. *Journal of the European Ceramic Society*. 19: 1979-1985.

Bobrovitchii, G.S. (1972) *Dispositivos de Super Alta Pressão*. Moscou: Znanie, 5, p 131. (em russo).

Bobrovitchii, G. S. (2005) *Citação oral*. Professor do Laboratório de Materiais Avançados – Setor de Materiais Super Duros, CCT-UENF.

Bolsaitis, P. (1980) *Materials for Use in high Pressure Equipament*. 1. ed. Chapter 9, Nova York: Spain, I.L., Paauwe, J., High Pressure Technology, 741.

Brandis, E., Rosencwaig, A. (1980) Thermal-wave microscopy with electron beams. *Applied Physics Letters* 37: 98-100.

Brassinter, <http://www.brassinter.com.br/index2.htm> em 10/10/06.

Brookes, K.J.A. (1995) Half a Century of Hardmetals. *Metal Powder Repórter* 50: 22-28.

Buss, K. (2004) *High Temperature Deformation Mechanisms of Cemented Carbides and Cermets*. Tese (Doutorado em Ciências), Lausanne, Suíça, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 156p.

Calderon, A., Alvarado-Gil, J.J., Gurevich, Yu.G., Cruz-Orea, A., Delgadilho, I., Vargas, H., Miranda, L.C.M., (1997) Photothermal Characterization of Electrochemical Etching Processed n-Type Porous Silicon. *Physical Review Letters* 79: 5022-5025.

Callister Jr, W.D. (2002) *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 589p.

César, C.L., Vargas, H., Mendes Filho, J., Miranda, L. C. M. (1983) Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: Application to CdS. *Applied Physics Letters* 43: 555-557.

---

César, C. L., Vargas, H., Pelzl, J., Miranda, L. C. M. (1984) Phase-resolved photoacoustic microscopy: Application to ferromagnetic layered samples. *Journal of Applied Physics* 55: 3460-3464.

César, C. L., Lima, C. A. S., Leite, N. F., Vargas, H., Rubira, A. F., Galembeck, F. (1985) Optical Absorption Measurements In A New Composite Material By Combined Photoacoustic And Beam Transmission. *Journal of Applied Physics* 57: 4431-4436.

Chiaverini, V. (2004) *Metalurgia do Pó*, 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais, 326p.

Coelho, T.M., *Aplicação de Métodos Fototérmicos para o estudo de materiais: filmes poliméricos, corantes alimentícios e hidroxiapatita natural*. Tese (Doutorado em Física). Maringá- PR - Universidade Estadual de Maringá-UEM, 137p.

Contreras, M.E., Serrato, J., Zarate, J. (1997) Photoacoustic Thermal Characterization of Lime-Partially Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramics Society* 80: 245-249.

Corrêa, S. F., Baptista Filho, M., da Silva, M. G., Oliveira, J. G., Aroucha, E. M. M., Silva, R. F., Pereira, M. G., Vargas, H. (2005) Effect of the Potassium Permanganate During Papaya Fruit Ripening: Ethylene Production. *Journal de Physique IV*. 125: 869-871.

Costa, A.C.B. (2003) *Simulação de medidas de granulometria de WC em ligas de metal duro*. Tese (doutorado em Ciência da Engenharia dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 5-11.

da Silva, W. J., Vidal, B. C., Martins, M. L. L., Vargas, H., Pereira, A. C., Zerbetto, M.; Miranda, L. C. M. (1993) What Makes Popcorn Pop?. *Nature*. 362: 417.

Da Silva, A. G. P., Schubert, W. D., Lux, B. (2001) The role of the binder phase in the

---

WC-Co sintering. *Materials Research* 4: 59-62.

Espinoza, F. R.M. (2001) Production of Carbides Cemented by Mechanical Alloying. Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology.

Esquef, I. A., Siqueira, A. P. L., da Silva, M. G., Vargas, H., Miranda, L. C. M., (2006) Photothermal Characterization of Natural Gas Automotive Fuel. *Measurement science & technology*. 17: 1385-1389.

Exner, H.E. (1979) Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides. *International Metals Reviews* 4: 149-173.

Fancio, E. (1999) *Aplicação do Método de Rietveld para Análise quantitativa de fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios x*. Tese (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Aplicações) – São Paulo-SP, Universidade de São Paulo-USP, 172p.

Faria Jr., R.T., Filgueira, M., Esquef, I. A., Machado, F.A.L., Rodrigues, M.F., Bobrovitchii, Vargas H. (2005) Thermal characterization of sintered hardmetal. *Journal Physique IV* 125: 237-239.

Ferreira S. O., C. Y. An, Bandeira I. N., Miranda, L. C. M., Vargas, H. (1989) Phys. Ver. B, 39, 7967.

Garcia, A., Spim, J. A., Dos Santos, C. A. (2000) *Ensaio dos Materiais*, Rio de Janeiro – RJ, ed. LTC, 247p.

German, R.M. (1992) Principles of powder Metallurgy. MPIF, New Jersey.

Incropera, F.P., Dewitt, D.P. (1988) *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. 4. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 494p.

Kny, E., Neumann, W. (1985) Einflußgroßen auf Temperatur – und Wärmeleitfähigkeit von WC-Co Hartmetallen. *High Temperatures-High Pressures* 17:179-189. (em Alemão)



---

Lauwers B., Liu W., Eeraerts W. (2000), Influence of the composition of Wc-Based Cermets on the manufacturability by Wire-EDM, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, publicação interna.

Lavergne, O., Allibert, C.H. (1999) Dissolution mechanism of WC in Co based liquids. *High Temperatures-High Pressures*. 31:347-355.

Leite N. F.; Cella N.; Vargas H., Miranda L. C. M. (1987) Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity of Polymer Foils. *Journal Applied. Physics*. 61: 3025-3027.

Lima, C. A. S., Miranda, L. C. M., Vargas, H. (2006) Photoacoustic of Two-Layers Systems: Thermal Properties of Liquids and Thermal Wave Interference. *Instrumentation science & technology*, 34: 191-209.

Lima, J. A. P., Cardoso, S. L., da Silva, M. G., Sthel, M. S., Gatts, C. E. N., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2001)a Thermal Diffusivity as an Automotive Fuel Characterization Parameter: Correlation with Motor Octane Number. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 40: 6207-6212.

Lima, J.A.P. (2001)b *Contribuição ao estudo das propriedades ópticas e térmicas de líquidos e misturas gasosas usando a interferometria de ondas térmicas*. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia) – Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 100p.

Machado, F.A.L, Faria Jr., R.T., Filgueira, M., Rodrigues, M.F., Bobrovnitchii, G.S., Vargas, H. (2006) Thermal Properties Measurements Photoacoustic Techniques for Hardmetals. *Materials Science Forum*, 530-531:41-47.

Mansanares A. M., Baesso M. L., da Silva E. C., Gandra F. C. G., Vargas H. (1989) Photoacoustic and ESR Studies of Iron-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity. *Physical Review B*. 40:7912-7915.

Mari D. (2001) *Cermets and hardmetals in Encyclopedia of Materials*, Elsevier Science Publisher Pergamon Press, Amsterdam.

---

Marín, E. (1997) *Caracterización Fotoacústica de Sólidos: Propiedades Térmicas Y Mecanismos de Recombinación No Radiativos Em Semicondutores*. Tese – (Doutorado em Ciências Físico-Matemáticas) Cidade de La Habana, Universidade de La Habana, 157p.

Marquesini, M. V, (1990) *Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo “IN VIVO” da Toxicidade Metálica em Plantas*. Tese (Mestrado em Física) – Campinas- SP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 89p.

Mercadier, M. E. (1881). “On Radiophony,” *Philos. Mag.* 11: 78–80.

Mesquita, R. C., Mansanares, A. M., da Silva, E. C., Barja, P. R.; Miranda, L. C. M., VARGAS, H. (2006) Open Photoacoustic Cell: Applications in Plant Photosynthesis Studies. *Instrumentation science & technology*, 34: 33-58.

Miranzo, P., Osendi, M.I., Garcia, E., Fernandes, A.J.S., Silva, V.A., Costa, F.M., Silva, R.F. (2002) Thermal conductivity enhancement in cutting tools by chemical vapor deposition diamond coating. *Diamond and Related Materials* 11: 703-707.

Morse, P.M. (1948) *Vibrations and Sound*. 1. ed. New York: Mc Graw Hill, 193p.

Nery J. W.; Pessoa O. Jr, Vargas; H., Reis F. A. M.; Gabrielli A. C.; Miranda L. C. M., Vinha C. A. (1987) Photoacoustic Spectroscopy for Depth-profile Analysis and Herbicide Monitoring in Leaves. *Analyst*, 112: 1487-1489.

Netzelmann U.; Pelzl J.; Vargas H.; Cesar C. L.; Miranda L. C. M. (1984) Photoacoustic Detection of FMR Depth Profiles. *IEEE Trans. Mag* 20: 1252-1254.

Niihara, K. (1982) Evaluation of  $K_{IC}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent ratios. *Journal of Materials Science Letters* 1: 13-16.

North, B., Pfouts, W.R., Greenfield, M.S. (1991) Metal Powder Report. *PM Special Feature* 40-45.

Novikov, N.V., Ivakhnenko S.A., Katsay, M.Y. (1991) Kinetics o diamond crystals

---

growth at high static pressure. *New Diamond Science and Technology* 71-81.

Onodera, A. (1987) Octahedral-anvil high-pressure devices. *High-Temperatures-High Pressures* 19: 579-609.

Pandhija, S., Rai, N.K., Singh, A.K., Rai, A.K., Gopal, R. (2006) Development of photoacoustic spectroscopic technique for the study of materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 52: 53-60.

Perondi, L. F., Miranda, L. C. M. (1987) Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics* 62: 2955-2959.

Pessoa O. Jr; Cesar C.L.; Patel N. A.; Vargas H.; Ghizoni C. C., Miranda L. C. M. (1986) Two-beam Photoacoustic Phase Measurement of the Thermal Diffusivity of Solids. *Journal Applied Physics*, 59: 1316-1318.

Poehch M. H. (1982) Fischmeister. *Acta Metall. Mater.* 40:487-494.

Preece, W. H. (1881) On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations, *Proc. R. Soc. London* 31: 506–520.

Ramalho, A.M. (1998) *Influência da Construção e dos Materiais sobre o estado de tensão do Cintamento dos Dispositivos de Alta Pressão do Tipo Bigorna usados na Produção do Materiais Superduros*. Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 221p.

Raveendranath, K., Ravi, J., Jayalekshmi, S., Rasheed, T.M.A., Nair, K.P.R. (2006) Thermal diffusivity measurement on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and its de-lithiated form ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) using photoacoustic technique. *Materials Science and engineering B* 131: 210-215.

---

Rayleigh, L. (1881) The Photophone. *Nature* 23: 274–275.

Revista Metalurgia e Materiais , 60, 551, dezembro, 2004.

Rietveld, H.M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallografy* 22:151-152.

Rietveld, H.M. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal Applied of Crystallografy* 2:65-71.

Rodrigues, M.F. (2006) *Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo*. Tese - (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Campos dos Goytacazes -RJ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 124p.

Rodrigues, M.F. (2003) *Sinterização da liga WC-15% Co via Altas Pressões*. monografia (Bacharel em Engenharia de Metalurgia e Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 45p.

Romanova, N. et al (1972). *Sintered Metal Carbides*. Mir Publishers. Moscow, 332p.

Rontgen, W.C. (1881), *Philos, Mag.*, 31, 307.

Rosencwaig, A., Gersho, A. (1976) Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* 47: 64-69.

Sessler.G.M, West.J.E (1980) "Electrets", *Spring Series in Topics in Applied Physics*. 33: 347.

Shetty, D.K. (1985) Indentation Fracture of WC-CO Cermets. *Journal of Materials Science* 20: 73-82.

Shi, X.L. et al. (2005) Mechanical properties, phases and microstruture of ultrafine hardmetals prepared by WC-6,29Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering A* 392: 335-339.

---

Swimm, R.T. (1983) Photoacoustic determination of thin film thermal properties. *Applied Physics Letters* 42: 955-957.

Tavares, E.C.S (2001) Mechanical Characterization of Alumina-Doped Tungsten Carbide. Proc. Of the Third International Latin-American Conference on Powder Technology,

Torres-Filho A., Leite N. F., Miranda L. C. M., Cella N., Vargas H. (1989) Photoacoustic Investigation of Iodine-Doped Polystyrene. *Journal Applied Physics*. 66: 97-102.

Toledo, R., dos Santos, D. R., Faria Jr, R. T., Miranda, L. C. M., Auler, L. T., Vargas, H. (2005) Crystallinity Evolution in Ceramic Materials Monitored by Thermal Diffusivity. *Journal de Physique IV*, 125: 241-243.

Toledo, R (2003), *Técnicas Fototérmicas e de Raio-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos*, Tese – (Doutorado em Ciências da Engenharia dos Materiais) Campos dos Goytacazes, RJ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 315p.

Tyndall, J. (1881) Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter. *Proc. R. Soc. London* 31: 307–317.

Vargas, H. (2000) Measuring of Optical and Thermal Properties of Liquids Using Open Photoacoustic Cell. *Measurement Science Technology*. 11: 412.

Vargas, H., Miranda, L.C.M. (1988) Photoacoustic and related Photothermal techniques. *Physics Reports* 161: 43-101.

Vargas, H., Miranda, L.C.M. (2003) Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary) *Review of Scientific Instruments* 74: 794-799.

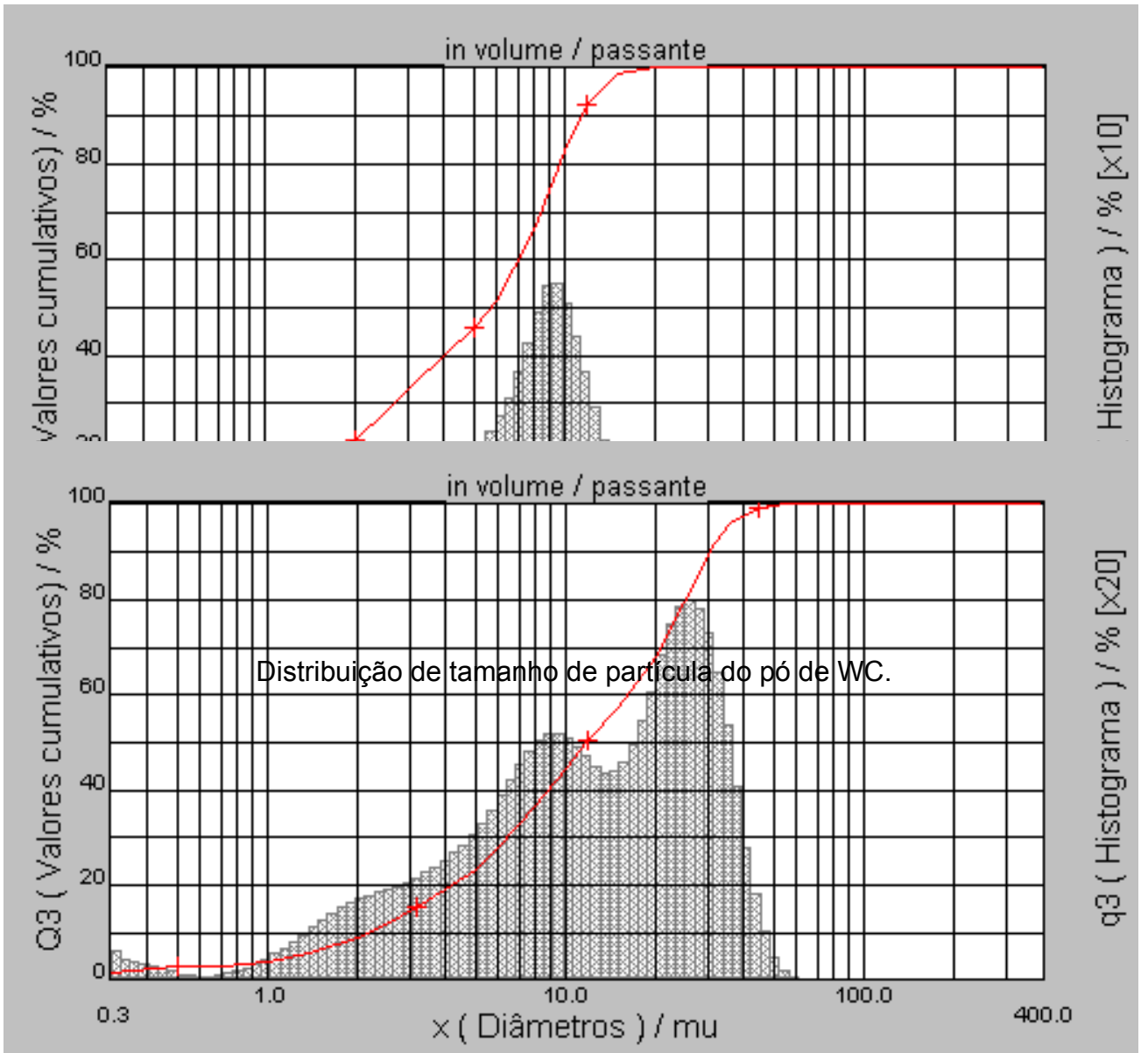
Viana, W.S.( 2001), Estudo da Influência da variação dos parâmetros elétricos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes em pó. Tese – (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) Campos dos Goytacazes, RJ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 131p.

Yang, G., Migone, A. D., Johnson, K. W. (1994) Relationship between thermal diffusivity and free path. *American Journal of Physics*. 62: 370-372.

Yu, L.G. et al. (2004) Retoring WC in plasma sprayed WC+Co coatings through spark plasma sintering (SPS). *Svr. Coat. Technol*. 182:308-317.

## **Anexo I**

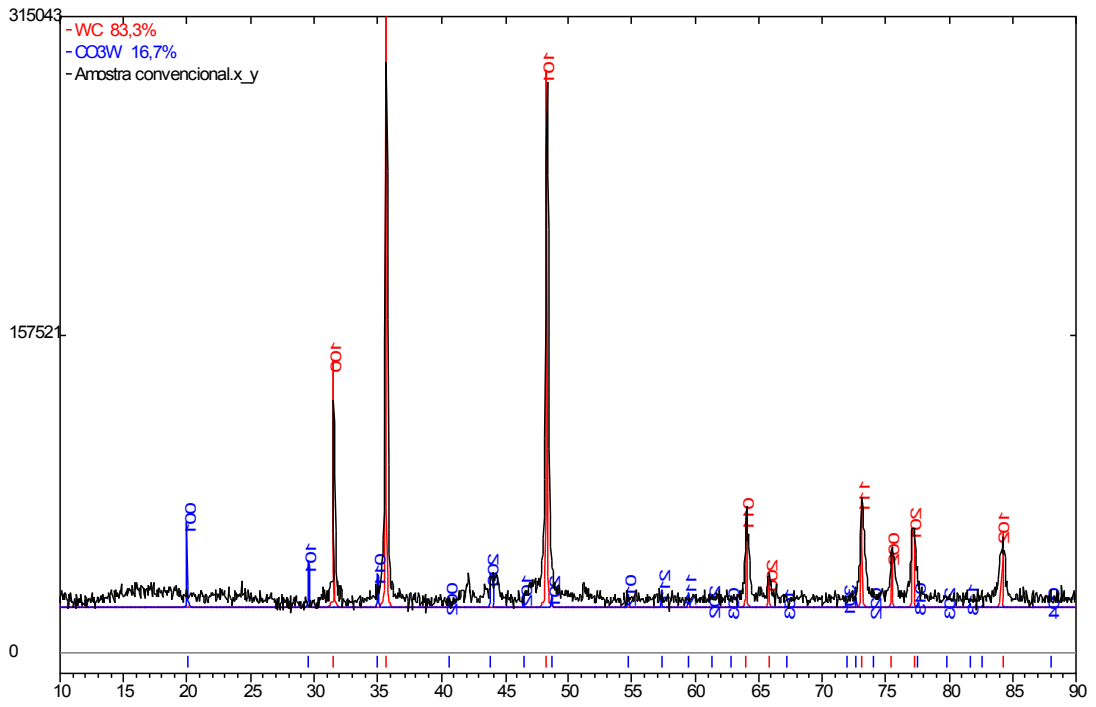
**Tamanhos médios de partícula e distribuição de tamanho de partícula dos pós de WC e Co obtidos por Sedimentação Gravimétrica a Laser**



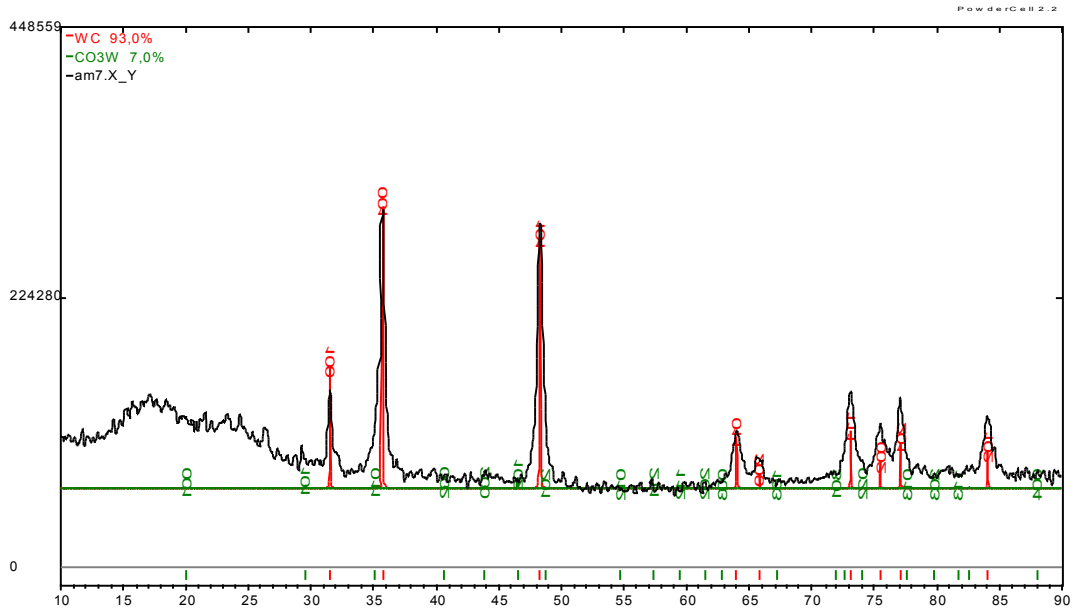
Distribuição de tamanho de partícula do pó de Co.



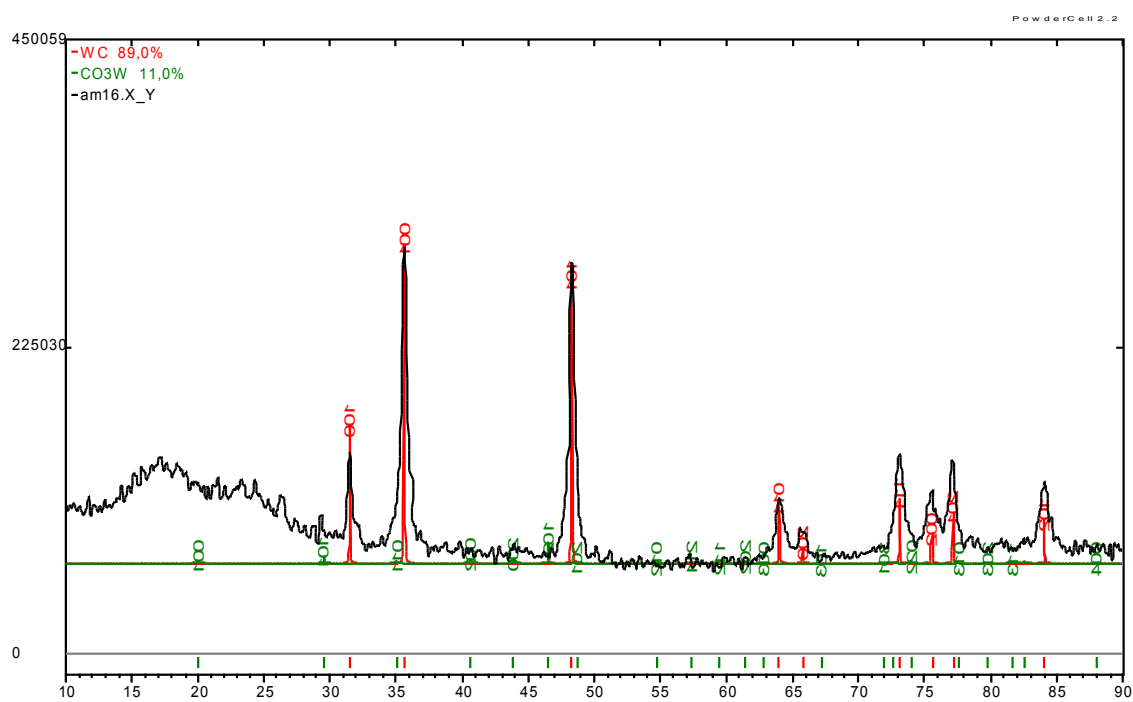
**Anexo II**  
**(QUANTITATIVO DE FASES – MÉTODO DE**  
**RIETVELD)**



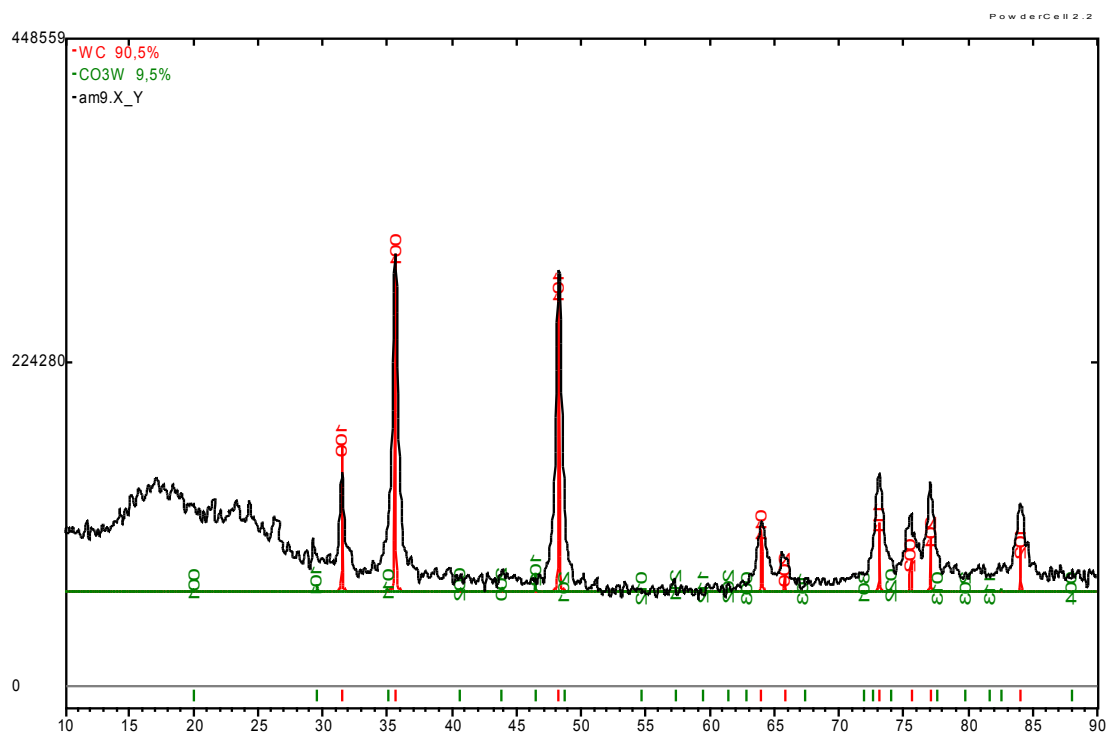
Difratograma da amostra Convencional (1450°C/60min/10<sup>-2</sup>tor).



Difratograma da amostra 5GPa/1200°C/1min.



Difratograma da amostra 5GPa/1200°C/2min.



Difratograma da amostra 5GPa/1400°C/1min.