

**UNIVERSIDADE DE SOROCABA**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E**  
**AMBIENTAIS**

**ODIRLEI AMARO FERREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICA-METAL DE ELEVADA**  
**DUREZA**

**Sorocaba/SP**

**2025**

**ODIRLEI AMARO FERREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICA-METAL DE ELEVADA  
DUREZA**

Tese apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Doutor em Processos Tecnológicos e Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo

**Sorocaba/SP**

**2025**

#### Ficha Catalográfica

F442d Ferreira, Odirlei Amaro  
Desenvolvimento de compósito cerâmica-metal de elevada  
dureza / Odirlei Amaro Ferreira. – 2025.  
68 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo  
Tese (Doutorado em Processos Tecnológicos e Ambientais) -  
Universidade de Sorocaba, Sorocaba, SP, 2025.

1. Metais cerâmicos. 2. Metalurgia do pó. 3. Sinterização. 4.  
Materiais. I. Restivo, Thomaz Augusto Guisard, orient. II.  
Universidade de Sorocaba. III. Título.

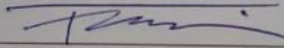
ODIRLEI AMARO FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICA-METAL DE ELEVADA DUREZA**

Tese apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Doutor(a) em Processos Tecnológicos e Ambientais.

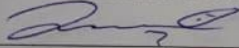
Aprovado: 23/10/2025

BANCA EXAMINADORA



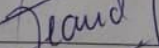
Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo

Universidade de Sorocaba



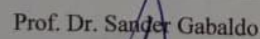
Prof. Dr. Raphael Basilio

Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC



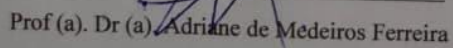
Prof. Dr. Claudio Roberto Leandro

Faculdade de Tecnologia de Indaiatuba - Dr. Archimedes Lammoglia



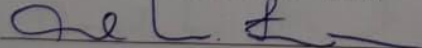
Prof. Dr. Sander Gabaldo

Universidade de Sorocaba – Uniso



Prof. (a). Dr. (a) Adriane de Medeiros Ferreira

Universidade de Sorocaba – Uniso



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os meus antepassados, parentes que já não estão mais entre nós, como o meu Pai João Amaro Ferreira (in memoriam), aos meus avôs e avós, à minha mãe Nanci, à minha esposa Bia Stefan, ao meu filho Gustavo e a minha filha Lívia, e a todos os demais familiares. Que este trabalho não apenas inspire, mas também motive as futuras gerações a sonharem mais alto, superarem desafios para deixarem sua própria marca no mundo.

Lembrem-se: ***A chave do sucesso, quem tem, somos nós. Cabe a você utilizá-la***

## **AGRADECIMENTOS**

Em março de 2022, dei o primeiro passo em uma jornada repleta de sonhos, incertezas e grandes desafios. Desde então, enfrentei obstáculos que, por vezes, pareciam intransponíveis. Contudo, foi justamente nesses momentos que encontrei forças para me reerguer, seguir em frente e jamais desistir.

Ao alcançar esta conquista, experimento uma alegria indescritível, pois poucas sensações se comparam ao prazer de vencer uma longa e árdua caminhada. As dificuldades se dissipam como névoa diante da luz da vitória e, passada a euforia, novos horizontes se abrem, trazendo consigo novos sonhos e objetivos.

Manifesto minha sincera gratidão a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha esposa Bia e aos meus filhos, Gustavo e Lívia, pelo amor incondicional, paciência e apoio constante, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Ao corpo docente do programa de doutorado da Universidade de Sorocaba (UNISO), pelos valiosos ensinamentos, e em especial ao Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo, que, ao longo de dez anos, me orientou com dedicação e sabedoria, desde o mestrado até a conclusão deste importante ciclo acadêmico.

À Universidade de Sorocaba (UNISO), pelo apoio institucional, pela excelência no ensino e por proporcionar um ambiente acadêmico favorável ao desenvolvimento científico e humano.

Estendo ainda meus agradecimentos aos membros da banca de qualificação e de defesa, cujas valiosas contribuições e considerações foram fundamentais para o aprimoramento e a consolidação desta pesquisa.

Muito obrigado!

## RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo compósito cerâmico-metal (cermet) com elevada dureza e resistência ao desgaste, com potenciais aplicações em diversos setores da indústria metal-mecânica. A formulação do compósito baseia-se na combinação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com uma liga multielementar ultradura, visando propriedades superiores ao metal duro convencional ou WC-Co (carboneto de tungstênio com cobalto). O mercado global de materiais compósitos tem apresentado crescimento significativo, estimado em US\$ 1,69 bilhão em 2022, segundo o relatório de Pesquisa de Mercado da ENR (fevereiro de 2024), destacando a relevância tecnológica e econômica deste estudo. O material proposto foi produzido utilizando a técnica de metalurgia do pó, envolvendo etapas de mistura, compactação e sinterização em temperaturas entre 1350°C e 1450°C sob atmosferas controladas. A caracterização incluiu medições de massa e dimensionais antes e depois da sinterização, ensaios de microdureza Vickers, bem como análises físico-químicas e microestruturais. Os resultados indicaram uma dureza acima de 2118 HV e uma densidade relativa próxima a 85% do valor teórico, demonstrando tanto a viabilidade econômica quanto o potencial do compósito como uma alternativa promissora aos materiais tradicionais utilizados em aplicações de desgaste severo. Este desenvolvimento contribui para o avanço de materiais funcionais de alto desempenho, com aplicabilidade nos setores de manufatura industrial, automotivo e equipamentos de usinagem e conformação.

**Palavras-chave:** alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); cermet; dureza; sinterização; metalurgia do pó.

## ABSTRACT

This study presents the development of a novel ceramic-metal composite (cermet) characterized by high hardness and enhanced wear resistance, with potential applications across various sectors of the metal-mechanical industry. The composite formulation is based on the combination of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with an ultra-hard multielement alloy, aiming to achieve superior properties compared to conventional hard metals, such as tungsten carbide with cobalt (WC-Co). The global market for composite materials has exhibited significant growth, reaching an estimated value of USD 1.69 billion in 2022, according to the ENR Market Research Report (February 2024), underscoring the technological and economic relevance of this research.

The material was produced through powder metallurgy techniques, encompassing the stages of mixing, compaction, and sintering at temperatures ranging from 1350°C to 1450°C under controlled atmospheric conditions. The characterization procedures involved mass and dimensional measurements before and after sintering, Vickers microhardness testing, and comprehensive physicochemical and microstructural analyses.

The experimental results revealed a hardness exceeding 2118 HV and a relative density approaching 85% of the theoretical value, confirming both the economic viability and the technological potential of the developed composite as a promising alternative to traditional materials employed in severe wear conditions. This development contributes to the advancement of high-performance functional materials, with prospective applications in industrial manufacturing, the automotive industry, and machining and forming equipment.

**Keywords:** Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); Cermet; Hardness; Sintering; Powder Metallurgy.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AISI.....	American Iron and Steel Institute
$Al_2 O_3$ .....	Óxido de Alumínio
CAGR.....	Compound Annual Growth Rate:Taxa de Crescimento Anual Composta
CB.....	Carbon Black
ENR.....	Engineering News-Record: Registro de Notícias de Engenharia
HEA.....	High Entropy Alloys (ligas de alta entropia)
HV.....	Dureza Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> )
KIC.....	Índice de Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )
MPa.....	Mega Pascal
MEV.....	Microscópio eletrônico de varredura
USD.....	Dolar (Moeda Americana)
WIPO.....	World Intellectual Property Organization

## LISTA DE QUADRO

QUADRO 1 - DESENVOLVIMENTO DAS LIGAS ULTRA DURAS .....	4
--	---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO .....	6
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DE LIGA MULTI-COMPONENTES E SUAS VARIANTES.....	7
TABELA 3 - PROPRIEDADES DE DIFERENÇAS METAIS DUROS (WC-Co) E CUSTOS .....	11
TABELA 4 - ELEMENTOS DA LIGA L5.1.....	18
TABELA 5 - EQUIPAMENTOS, MÉTODOS, MATERIAIS E OBJETIVOS .....	23
TABELA 6 - COMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS .....	24
TABELA 7 - DIMENSÕES DAS AMOSTRAS E DENSIDADE TEÓRICA (VERDE) .....	25
TABELA 8 - DIMENSÕES DAS AMOSTRAS E DENSIDADE TEÓRICA (SINTERIZADAS).....	26
TABELA 9 - DUREZA EM VICKERS DAS AMOSTRAS À 1400°C. ....	29
TABELA 10 - DENSIDADE SINTERIZADA X DUREZA DOS COMPÓSITOS .....	33
TABELA 11 - RESUMO DAS ANÁLISES DAS DILATOMETRIAS .....	39

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MICROESTRUTURA DE WC-15%Co:WC-FASE CINZA CLARA; W-Co –FASE ESCURA (LIGANTE).	12
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DO MÉTODO PARA CONFEÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	17
FIGURA 3 - RESULTADO DE MEDIDA POR GRANULOMETRIA A LASER LIGA L.5.1 .....	19
FIGURA 4 - GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA A LASER DA LIGA L.5.1 .....	19
FIGURA 5 - CONJUNTO (MATRIZ +PRENSA).....	21
FIGURA 6 - CADINHO COM AMOSTRAS VERDES E FORNO HORIZONTAL SINTER F1700 .....	22
FIGURA 7 - MICRODUREZAS DOS COMPÓSITOS A2,5 L5.1 .....	30
FIGURA 8 - DUREZA DO COMPÓSITO A5L5.1 = 1545,3 HV .....	31
FIGURA 9 - DUREZA DO COMPÓSITO A10L5.1 = 1316,7 HV .....	31
FIGURA 10 - DUREZA DO COMPÓSITO A20L5.1 = 1185,6 HV .....	32
FIGURA 11 - DUREZA DO COMPÓSITO A38L5.1 = 1203,1 HV .....	32
FIGURA 12 - ANÁLISE DA ALUMINA E SEUS ELEMENTOS.....	41
FIGURA 13 - ALUMINA SINTERIZADA SEM-SED: COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	41
FIGURA 14 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 200X – ALUMINA (AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	42
FIGURA 15 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 2000X – ALUMINA (AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	42
FIGURA 16 - COMPÓSITO A2,5L5.1 ANÁLISE SEM-SED .....	43
FIGURA 17 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 200X E 500X – COMPÓSITO A2,5L5.1.....	44
FIGURA 18 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 1000X – COMPÓSITO A2,5L5.1 .....	44
FIGURA 19 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 1000X - BED COMPÓSITO A2,5L5.1 - INDENTAÇÃO .....	45
FIGURA 20 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 7000X - BED COMPÓSITO A2,5L5.1 .....	45
FIGURA 21 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A2,5L5.1 .....	46
FIGURA 22 - ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO COMPÓSITO A5L5.1 .....	47
FIGURA 23 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A5L5.1 .....	48
FIGURA 24 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 1000X – CERMET A5L5.1 .....	49
FIGURA 25 - ANÁLISE DE VARREDURA 2000X – COMPÓSITO A5L5.1 .....	49
FIGURA 26 - ANÁLISE SUPERFICIAL DO COMPÓSITO A10L5.1 .....	50
FIGURA 27 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A10L5.1 .....	51
FIGURA 28 - ANÁLISE DE VARREDURA EM 1000X E 2000X – CERMET A10L5.1 .....	51
FIGURA 29 - ANÁLISE SUPERFICIAL DO COMPÓSITO A20L5.1 SINTERIZADA.....	52
FIGURA 30 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A20L5.1 .....	53
FIGURA 31 - IMAGEM DE MEV COM AUMENTOS DE 500X E 2000X– CERMET A20L5.1.....	54
FIGURA 32 - COMPÓSITO A38L5.1 ANÁLISE SEM-BED – RETROESPALHADO 100% .....	55
FIGURA 33 - ANÁLISE COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA EM RETROESPALHADO 100%.....	55
FIGURA 34 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X DA LIGA L5.1 .....	56
FIGURA 35 - DRX DO COMPÓSITO A2,5L5.1 .....	58
FIGURA 36 - DRX DO COMPÓSITO A38L5.1 .....	59
FIGURA 37 - DIFRATOGRAMAS DA L5.1 NOS ESTADOS DE FUSÃO, NA FORMA DE PÓ E APÓS SINTERIZADO ....	60

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICOS 1 - DENSIDADE VERDE X DENSIDADE SINTERIZADA.....	27
GRÁFICOS 2 - DUREZA DAS AMOSTRAS À 1400°C.....	34
GRÁFICOS 3 - DUREZA (HV) X CUSTO TOTAL (R\$/KG) .....	35
GRÁFICO 4 - ALUMINA (AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 1400°C .....	36
GRÁFICO 5 – DILATOMETRIA DA LIGA L5.1.....	37
GRÁFICO 6 – DILATOMETRIA DO COMPÓSITO A38L5.1 .....	38
GRÁFICO 7 – DILATOMETRIA DO COMPÓSITO A10 L5.1 + ADITIVOS.....	39
GRÁFICO 8 - MAPEAMENTO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DA ALUMINA.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
GRÁFICO 9 - MAPEAMENTO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A2,5 L5.1 .....	46
GRÁFICO 10 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO COMPÓSITO A5L5.1 .....	47
GRÁFICO 11 - ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO A10L5.1 .....	50
GRÁFICO 12 - ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO A20L5.1.....	52

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Ligas ultra duras (Ultra-hard alloys) .....	4
2.2. Material Cerâmico.....	6
2.3. Óxido de alumínio .....	6
2.4. A liga multi-componente (L5.1).....	7
2.5. Processo de fusão da liga L5.1 .....	9
2.6. Compósitos Cerâmica- Metal Cermets.....	10
2.6.1. Propriedades dos cermets.....	11
2.6.2. Aplicações dos cermets .....	13
2.7. Metalurgia do Pó.....	14
2.8. Processo de Sinterização .....	14
2.9. Atmosfera controlada de forno .....	15
2.10. Limite de percolação .....	15
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
3.1. Objetivos específicos da tese.....	16
3.2. Hipótese .....	16
3.3. Contribuição original da tese .....	16
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
4.1. Fluxograma do método de confecção dos compósitos .....	17
4.2. Matérias Primas .....	18
4.2.1. Alumina – Almatis - CT 3000 SG.....	18
4.2.2. Composição da Liga Multi-componente L5.1 .....	18
4.2.3. Moagem de bolas de alta energia .....	20
4.2.4. Preparo da suspensão .....	20
4.2.5. Compactação – Conjunto (Matriz + Prensa) .....	20
4.2.6. Caracterização das amostras verdes .....	21
4.2.7. Caracterização do pó dos compósitos (Picnômetro).....	22
4.2.8. Processo de Sinterização (Forno Horizontal).....	22
4.3. Caracterização dos compósitos sinterizados .....	23
4.3.1. Formulação dos compósitos .....	23
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
5.1. Análise dos pós compactados (a verde) e compósitos sinterizados .....	25
5.2. Análise da Micro dureza das amostras e compósitos .....	28
5.3. Análise da dilatométrica da Alumina ( $Al_2O_3$ ), liga L5.1 e dos compósitos. .	35

5.3.1.	Análise da dilatometria da alumina ( $Al_2O_3$ ) .....	36
5.3.2.	Análise da dilatometria da liga L5.1 .....	37
5.3.3.	Análise da dilatometria do compósito A38L5.1 .....	38
5.3.4.	Análise da dilatometria do compósito A10L5.1 .....	39
5.4.	Análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	40
5.4.1.	Análise da alumina.....	40
5.4.2.	Análise dos compósitos.....	43
5.5.	Análise de difração de raio X (DRX) .....	56
5.6	Limite de Percolação.....	61
6.	CONCLUSÕES .....	62
6.1.	Conclusões e contribuições .....	62
6.2.	Sugestões para futuros trabalhos de pesquisa.....	63
	REFERÊNCIAS .....	64

## 1. INTRODUÇÃO

Esta introdução apresenta ao mercado de ferramentas de corte, mercado de cermets, óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou alumina, a liga multi-componente (L5.1), metalurgia do pó, ligas ultra duras e alta entropia (HEA).

O mercado global de ferramentas de corte está em crescimento. Com base nos dados da Market Data Forecat (2024), a taxa de crescimento anual composto (CAGR) é de cerca de 6,20% até 2032.

O volume do mercado de ferramentas de corte em 2024 atingiu US\$ 24,59 bilhões. Segmentos como os setores aeroespacial, automotivo e construção vêm impulsionando esse crescimento com base nas suas exigências em maior qualidade nos produtos e processos, mudanças no comportamento do consumidor em todo mundo, aumento da automação nos processos e avanços tecnológicos.

Um material que se destaca neste mercado de ferramentas de corte é o carboneto de tungstênio (WC), compondo um mercado com uma avaliação de aproximadamente de US\$ 18,03 bilhões; conforme dados da SPHERICAL INSIGHTS (2023), o carboneto de tungstênio mostra crescimento de demanda com taxa de 6,36% (CAGR).

Dentro da família do carboneto de tungstênio (WC), um determinado compósito cerâmica-metal (cermet), que inclui cobalto como fase metálica ligante (WC+Co), se destaca, sendo conhecido como metal duro. Esse cermet tem como diferencial ou propriedade, alta dureza e resistência ao desgaste.

Conforme levantamento da YATECH MATERIALS (2025), o carboneto de tungstênio alcançou em julho de 2025 o valor de US\$51,65/kg enquanto o cobalto (Co), neste período, atingiu US\$37,97/kg. Com base nesses valores, observa um elevado custo, trazendo uma desvantagem para o cermet a base de WC+Co. O relatório da ENR Market Research (2024), afirma que os cermets são amplamente utilizados em indústrias como aeroespacial, fabricação de equipamentos e mineração de materiais de construção.

É um produto da metalurgia do pó feito de partículas duras finamente divididas de carbonetos de metais refratários, sinterizados com um ou mais metais do grupo do

ferro (ferro, níquel ou cobalto – o mais usual é o cobalto) formando um corpo de alta dureza e resistência à compressão. As partículas duras são carbonetos de tungstênio, usualmente em combinação com outros carbonetos, como carbonetos de titânio, tântalo e nióbio. O tamanho destas partículas varia geralmente entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  e ocupam de 60 a 95% do volume do material (SANDVIK COROMANT, 2003).

Os cermets são oportunidades de mercado para o ramo da indústria, ou seja, sempre haverá desenvolvimento de novos cermets. O presente trabalho pretende avaliar preliminarmente a viabilidade de se aliar um material cerâmico de elevada dureza com uma nova liga metálica multi-elementares ultra-dura, em lugar do cobalto normalmente empregado em cermets.

A cerâmica utilizada no trabalho é o óxido de alumínio, mais conhecida como Alumina, que possui dureza máxima de 1600 Vickers (HV) quando sinterizada densa e resistência ao desgaste, com um custo aproximado de R\$ 34,00/kg, conforme empresa Almatris. A alumina é uma cerâmica técnica amplamente empregada e de baixo custo comparada com os carbonetos. A alumina CT 3000 SG Almatris com 99,7% de pureza, é uma opção para substituir o carboneto de tungstênio (WC) em futuros cermets.

O desenvolvimento de um novo cermet inclui a escolha de um metal ou uma liga metálica que faz o papel de ligante. Este papel é desempenhado por uma nova liga multi-elementares, denominada diamante metálico, descrita em patente depositada em 2019 (Restivo, 2019). A patente define um conjunto de critérios quantitativos e qualitativos para a validação da composição. Entre os critérios de seleção de elementos, está a escolha preferencial de elementos metálicos normalmente cristalizados em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e demais parâmetros que buscam aumentar a solubilidade sólida destes elementos entre si através da maximização do equivalente de cromo (Creq) e minimização de outros parâmetros, como diferenças entre raios atômicos e concentração de elétrons de valência (VEC). Esse projeto de liga conduz a durezas superiores comparadas a outras ligas metálicas existentes no mercado e pesquisa (Restivo, 2021). Dentre as ligas de diamante metálico, o material ligante selecionado para emprego no trabalho é a liga 5.1 (ou variante B) descrita em patente depositada em 2023 (RESTIVO, 2023; RESTIVO, 2023b). Os documentos revelam uma liga multi-componente contendo os

elementos alumínio (Al), cromo (Cr), ferro (Fe), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), titânio (Ti) e vanádio (V), onde o pó de liga atinge dureza de 1.100 HV, com custo estimado entre US\$80/kg à US\$100/kg. Assim, a liga metálica multi-componente de nomenclatura de L5.1 (AlCrFe<sub>3</sub>MoNbTiV) se apresenta como uma oportunidade para o desenvolvimento de um novo cermet em conjunto com o composto de óxido de alumínio, onde podemos destacar alguns objetivos como:

- Analisar a sinergia entre a liga metálica multi-componente e óxido de alumínio, sendo uma alternativa para cermet carboneto de tungstênio (WC) e cobalto (Co), em comparação as suas propriedades, como dureza e resistência ao desgaste;
- Obter um compósito onde o pó apresente um custo menor, comparado com o custo do pó de WC e cobalto.

O novo compósito de alta dureza é produzido por meio da técnica de metalurgia do pó. Conforme Rodrigues (2024), trata-se do processo que envolve a produção de pós-metálicos e sua conformação ou consolidação por compressão e sinterização.

Os compósitos cerâmica-metal ultraduros surgiram há mais de 100 anos pela empresa Osram em 1923 com o surgimento do metal duro, como WC-Co (carboneto de tungstênio e cobalto). Como o nome do material diz, sua principal característica é a alta dureza associada à elevada resistência ao desgaste. A elevada dureza é conferida ao metal duro pelas partículas dispersas da cerâmica WC. Por outro lado, o metal ligante cobalto é mole. Portanto, dispor de um metal ligante igualmente de elevada dureza tem o potencial de melhorar as propriedades do metal duro a níveis superiores.

Sob essa perspectiva, a tese apresenta um foco em tecnologia de produto e processo (TPP), visando avaliar um novo material promissor de excelentes propriedades e futuras aplicações.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão apresenta uma breve pesquisa bibliográfica fundamental para essa tese, como os conceitos das ligas ultraduras, óxido de alumínio, liga multi-componentes, processo de fusão, metalurgia do pó, processo de sinterização, atmosfera controlada, compósito, metal duro e cobalto e limite de percolação.

### 2.1. Ligas ultra duras (Ultra-hard alloys)

Os materiais ultraduros têm uma história marcada por avanços significativos na metalurgia e ciência dos materiais, impulsionados pela necessidade de materiais com alta resistência ao desgaste e dureza para aplicações industriais e tecnológicas. O quadro 1 descreve um panorama histórico das ligas ultra duras, mas os avanços recentes apresentam novas gerações de ligas ultra dura conforme quadro abaixo:

Quadro 1 - Desenvolvimento das ligas ultra duras

Período	O desenvolvimento
Século XIX	De acordo com Callister e Rethwisch (2014), o desenvolvimento das primeiras ligas de aço comercial de elevada dureza é atribuído a Robert Forester Mushet, que, em 1868, descobriu que a adição de tungstênio ao aço promovia um aumento significativo de sua resistência e dureza.
Início do Século XX	A invenção do metal duro (hard metal), uma liga composta por partículas finas de carboneto cementadas em uma matriz metálica, foi patenteada em 1923 por Karl Schröter, afirma SCHATT; WULFF; KIEBACK (2007)  O metal duro é o mais importante material para ferramentas de corte utilizado na indústria moderna, devido a sua combinação de dureza a temperatura ambiente, dureza a quente, resistência ao desgaste e tenacidade, combinação essa possível de obter-se pela variação da sua composição (FERRARESI, 1995).

<p>Décadas de 1940 a 1960</p>	<p>Conforme FAGERFJALL (2012), a empresa começou a desenvolver e comercializar ferramentas de metal duro para usinagem, revolucionando a indústria com pastilhas de metal duro e, posteriormente, com revestimentos cerâmicos que aumentaram a resistência ao desgaste e ao calor das ferramentas.</p>
-------------------------------	--

Fonte: Elaboração própria

- **Ligas Platina-Ouro (2018)**

De acordo com CURR, J.F et al. (2018), pesquisadores criaram uma liga metálica composta por 90% platina e 10% ouro, que é 100 vezes mais resistente ao desgaste do que o aço de alta resistência, colocando-a na mesma classe de dureza do diamante e da safira, os materiais naturais mais resistentes ao desgaste. A inovação está em fase de desenvolvimento do processo de fabricação e estudos de estabilidade térmica e mecânica da liga, que mantém sua microestrutura, mesmo sob estresse cíclico intenso. Entretanto, essas ligas são compostas de metais preciosos, o que inviabiliza o emprego abrangente devido ao custo.

- **Diamante Metálico (2020)**

Pesquisas recentes desenvolvidas por Restivo (2021), apontam para o desenvolvimento do chamado diamante metálico, uma liga metálica com dureza superior a 2500 HV (kgf/mm<sup>2</sup>), muito acima do metal duro tradicional (Widia), com potencial alternativo em relação a ferramentas de corte e abrasão extrema.

- **Ligas CrCoNi (2022)**

Pesquisadores desenvolveram uma liga composta por cromo, cobalto e níquel (CrCoNi), que é cinco vezes mais resistente que os melhores aços, com alta ductilidade e resistência que aumenta em baixas temperaturas. Conforme LIU, D. et al. (2022), essa liga é promissora para aplicações em ambientes criogênicos, como exploração espacial.

Essas novas gerações inspiraram o desenvolvimento de um novo compósito ultraduro, sendo a matriz o óxido de alumínio.

## 2.2. Material Cerâmico

O material cerâmico é considerado ferramenta de usinagem desde a década de 50, quando as primeiras ferramentas foram utilizadas, mas só passou a ser um material com uma porcentagem não desprezível do mercado de ferramentas de corte na década de 80, depois dos desenvolvimentos conseguidos no campo das propriedades de cerâmica (DINIZ et al., 2008). As ferramentas de óxidos metálicos ou de cerâmica, como são também designadas, possibilitam altas velocidade de corte. Sendo assim as máquinas ferramentas necessitam altas potências de corte e rigidez mecânica. Segundo Trent (2000), a cerâmica utilizada como ferramenta de corte consiste de grão finos com alta densidade, contendo menos de 2% porosidade.

## 2.3. Óxido de alumínio

A obtenção do óxido de alumínio, matéria-prima principal empregada nesta tese, se dá pelo processo Bayer. Esse processo é um dos mais importantes métodos utilizados para produção de alumina metalúrgica, consistindo em três etapas principais: a digestão da bauxita, a precipitação da gibsita presente no licor rico (rico em concentração de alumina em relação à concentração de cáustico) e a calcinação da gibsita precipitada, de acordo com Alves (2017).

A alumina possui excelentes propriedades mecânicas, destacando-se por sua alta dureza, excelente capacidade de isolamento elétrico, resistência química elevada, resistência à abrasão e inércia química. Tais propriedades fazem deste óxido um material perfeito para ambientes extremos e agressivos em vários segmentos na indústria e para desenvolvimento de novos materiais. A tabela 1 mostra algumas destas propriedades, onde a dureza é uma propriedade chave para esse trabalho.

Tabela 1 - Propriedades do óxido de alumínio

Propriedades	Valores
Densidade (g.cm-3)	3,98
Dureza (GPa)	23
Temperatura de fusão (°C)	2000
Resistência à compressão (MPa)	4.500

Fonte: Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2ª Edição.

## 2.4.A liga multi-componente (L5.1)

Além da matriz definida em  $Al_2O_3$ , o outro componente do novo compósito consiste em pós de ligas multi-componentes desenvolvida e revelada em patente (RESTIVO, 2023). Ao analisar a patente mencionada, observam-se três exemplos de ligas distintas, A, B e C, conforme a tabela 2:

Tabela 2 Composição de liga multi-componentes e suas variantes

Elemento	% em massa		
	A	B	C
Liga			
Alumínio	0	5,06	2,21
Cromo	7,55	9,73	8,5
Ferro	24,4	31,43	27,48
Molibdênio	13,93	17,95	15,69
Nióbio	13,49	17,38	15,19
Tântalo	26,28	0	14,78
Titânio	6,95	8,95	100
Vanádio	7,4	9,53	8,33

Fonte: Adaptado RESTIVO, 2023.

A liga multi-componente B foi escolhida devido ao menor custo em comparação com as ligas contendo tântalo.

A escolha dos elementos para a liga multi-componente B tem como base a patente depositada (RESTIVO, 2019). Essas ligas recebem o nome de diamante metálico, inspirado em um processo de usinagem ou corte usual de metais: as ligas podem atingir durezas acima de 2000 HV ( $kgf/mm^2$ ), valor esse muito superior em relação ao valor de um aço duro que sofre usinagem, digamos, 400 HV; muito embora as ferramentas diamantadas atinjam durezas de 4000 a 8000 HV, as diferenças entre as durezas de 2000 HV ou 4000 – 8000 HV em relação a 400 HV são, ambas, tão altas, que não se tem ganhos substanciais em se empregando as maiores durezas; assim, as ligas multi-elementares desenvolvidas, incluindo a liga 5.1, se comporta como se fosse diamante em relação ao aço a ser usinado.

A metalurgia de ligas foi redesenhada a partir da criação de uma nova classe de ligas conhecida como "Ligas de Alta Entropia" (HEA). Inicialmente proposta no

trabalho de Ye e Cantor (2004). Essas ligas são compostas por 5 a 12 elementos metálicos diferentes em proporções atômicas semelhantes, sem que nenhum deles seja o principal. Resultados de caracterização mostraram propriedades aprimoradas em relação às ligas convencionais baseadas em certo metal, como o Fe em aços. Frequentemente, as ligas HEA são cristalizadas em microestruturas monofásicas, mesmo com muitos elementos constituintes devidos à alta entropia configuracional, que reduz a energia livre de formação da fase de solução sólida. Trabalhos e revisões recentes tentaram desenvolver e reunir vários parâmetros termodinâmicos e topológicos propostos (KING, 2016; CHEN, 2023) e estudar alguns metais refratários em HEA (ZHUO, 2024). Segundo Liu et al. (2023), a liga de alta entropia refratária de tungstênio apresenta resistência de aproximadamente 2,15 GPa com razoável ductilidade. Tais estudos mostram avanços significativos no desenvolvimento de ligas ultra duras, combinando nanoengenharia, ciência de dados e novos elementos para criar materiais que resistem a condições extremas de temperatura, pressão e desgaste. Em geral, a microestrutura mais provável de uma liga HEA é a de um cristal monofásico, o que leva a propriedades de alta dureza graças aos mecanismos de endurecimento por solução sólida, com alguma ductilidade e tenacidade.

As chamadas ligas de diamante metálico (MD) empregam princípios similares às ligas HEA, com conceitos adicionais para o projeto da liga. Primeiramente, o objetivo é expandir os campos de soluções sólidas cúbicas de corpo centrado (CCC) por meio da seleção de elementos (RESTIVO, 2021, 2023). As ligas MD são baseadas no Projeto de Liga de Ocupação de Rede (LOP), que considera 9 posições atômicas disponíveis em uma célula cúbica de corpo centrado (CCC) ou células similares com número de coordenação 8. Isso significa que é possível misturar 9 elementos diferentes no teor de 1/9 at.% cada. Além disso, as ligas MD podem não ser equiatômicas, enquanto alguns elementos podem ser replicados 2 ou mais vezes. Isso é muito conveniente, pois elementos de alto custo pode ser evitados e substituídos por outros mais baratos, como Fe e Cr. As ligas MD mostraram propriedades superiores em comparação a quaisquer outras ligas, atingindo dureza entre 1380 e 2500 HV (kgf /mm<sup>2</sup>), competindo com materiais cerâmicos e cermets WC-Co. Além disso, as ligas MD são metálicas, condutivas e cristalinas, com densidades entre 7 a 10 g/cm<sup>3</sup>.

O projeto de liga LOP considera alguns parâmetros comuns às ligas HEA, derivados das regras de Hume-Rothery, para produzir ligas em solução sólida. Além desses, o parâmetro de equivalente de cromo é introduzido, onde os elementos são escolhidos entre aqueles com os maiores coeficientes da equação Creq (RYO, 1998), como Nb, Ti, V, Mo e Al, o que promove a cristalização no sistema CCC (Equação 1). O objetivo é aumentar a solubilidade sólida dos elementos entre si e impor uma estrutura monofásica CCC.

$$C_{req} = Cr + 0,8Si + 2Mo + 1W + 4V + 2Nb + 1,7Al + 60B + 2Ti + 1Ta - 2Ni - 0,4Mn - 0,6Co - 0,6Cu - 20N - 20C \quad (\text{Equação 1})$$

Ligas MD desenhadas de acordo com o projeto LOP têm algumas outras diferenças em relação às ligas HEA. O projeto considera a distribuição aleatória de elementos para reduzir distorções e favorecer estruturas de CCC em solução sólida, onde a condição monofásica é obtida por taxas de resfriamento razoavelmente altas durante a solidificação. Como destacado anteriormente, ligas MD não são necessariamente equiatômicas, onde o projeto da liga prevê que elementos com raios atômicos próximos podem ser substituídos entre si, com replicações molares inteiras ou fracionárias (RESTIVO, 2021). Com base nesses princípios, a liga 5.1 (AlCrFe<sub>3</sub>MoNbTiV), utilizada nesse trabalho, foi elaborada pela substituição de Ta por Al, cujos raios atômicos são próximos: respectivamente 146 e 143 pm. Esta liga possui menor custo em razão desta substituição, sendo igualmente mais fácil de se elaborar, visto que o Al possui ponto de fusão muito inferior em relação ao Ta (660 contra 3020 °C). Deste modo, o trabalho concentra esforços para aliar 2 materiais de maior dureza conhecidos em um material compósito cerâmica-metal: ligas metálicas MD 5.1 com cerâmicas como a alumina no presente caso.

## 2.5. Processo de fusão da liga L5.1

O processo de fundição foi empregado para a fabricação da liga metálica L5.1, utilizada posteriormente na produção dos cermets desta tese. Os elementos constituintes, apresentados na Tabela 2, foram carregados em um forno de fundição a arco elétrico sob atmosfera de titânio (modelo Rematitan Autocast), capaz de atingir temperaturas de aproximadamente 2500 °C durante cerca de 45 s. Segundo Oliveira (2013), fornos de arco elétrico possuem uma das maiores

concentrações de potência térmica entre os processos de fusão, variando de 30 a 50 kW/cm<sup>3</sup>, o que favorece uma fusão completa e homogênea dos elementos.

Ao final do processo, a liga fundida foi vertida em um molde de cobre (lingotamento) para solidificação controlada.

Após a fundição, o lingote da liga L5.1 foi fragmentado mecanicamente (martelado) a fim de obter partículas menores para as etapas subsequentes de moagem e processamento por metalurgia do pó.

## 2.6. Compósitos Cerâmica- Metal Cermets

Os compósitos cerâmica-metal, ou cermets, constituem uma classe de materiais em que partículas cerâmicas (duras e frágeis) são dispersas em uma matriz metálica ligante (tenaz e dúctil). Buscam aliar elevadas durezas dos materiais cerâmicos com a tenacidade de metais ligantes ao mesmo tempo. Entre os sistemas mais estudados destacam-se os metais duros, inventados na Alemanha em 1923. O metal duro é baseado em carboneto de tungstênio com ligante de cobalto (WC-Co), que desde a sua introdução comercial em 1927 vêm sendo amplamente utilizados em ferramentas de corte, brocas e revestimentos resistentes ao desgaste (GARCÍA et al., 2019; KÜBARSEPP; JUHANI; TARRASTE, 2022). Além dos sistemas WC-Co, há grande interesse em cermets contendo TiC, Ti (C, N) ou Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ligados em matrizes de Ni ou ligas de alta entropia, bem como em compósitos onde cerâmicas óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> conferem estabilidade química e térmica superiores em ambientes agressivos (HEYDARI et al., 2021; NÚÑEZ et al., 2021).

As principais fases cerâmicas empregadas em cermets incluem: – Carbonetos covalentes: WC, TiC, Ti (C, N), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C; – Óxidos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (puro ou estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os ligantes metálico mais usado é o cobalto (Co), devido à sua excelente molhabilidade, promovendo a sinterização líquida em torno de 1 350 °C. Além desse, por vezes são empregados o níquel (Ni) e ligas NiAl, que possuem boa resistência à corrosão, e ferro (Fe) e ligas de alta entropia (HEAs), que oferecem boas propriedades combinadas de resistência, ductilidade e custo (XU et al., 2024; NÚÑEZ et al., 2021).

A rota clássica de preparação de cermets baseia-se em metalurgia do pó, composta por moagem, compactação e sinterização. Em geral, o processo

empregado é de sinterização via fase líquida sob atmosfera controlada ou vácuo na faixa de 1 300–1 500 °C. Outros processos menos importantes comercialmente incluem a prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressing – HIP, a sinterização assistida por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS) e a sinterização com aquecimento rápido (Flash Sintering), este último voltado para a retenção de microestruturas ultrafinas, reduzindo crescimento de grão (HU et al., 2015; XU et al., 2024). Há ainda outras técnicas de consolidação que envolvem micro-ondas e manufatura aditiva a laser, ainda não amplamente utilizadas na indústria. (KLOCKE, 2011).

O uso de inibidores de crescimento de grão, como VC, TaC e NbC, durante a moagem ou sinterização, tem se mostrado essencial para manter grãos de WC abaixo de 500 nm e otimizar dureza versus tenacidade (HEYDARI et al., 2021). A qualidade dos pós (tamanho médio, distribuição granulométrica e pureza) influencia diretamente a densificação, a homogeneidade microestrutural e as propriedades finais do cermet (HEYDARI et al., 2021).

### 2.6.1. Propriedades dos cermets

A Dureza e resistência ao desgaste de cermets Co-WC medida via método Vickers (HV) varia tipicamente de 1500 a 1800 HV para 10 % Co, podendo atingir valores acima de 2000 HV em TiC–Ni ou Ti (C, N) –Ni com alta fração cerâmica. Cermets contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibem durezas menores (1600–1900 HV), mas melhoram a resistência ao choque térmico e à abrasão em meios corrosivos (KÜBARSEPP; JUHANI; TARRASTE, 2022). Os valores de dureza dependem inversamente do teor de metal ligante presente, como evidencia a Tabela 3. Os custos do material sofrem pequena redução pelo aumento do teor de Co, visto que este metal possui uma cadeia de suprimento complexa e concentrada, elevando o custo.

Tabela 3 - Propriedades de diferenças metais duros (WC-Co) e custos

Metal Duro	Dureza (HV)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Custo (US\$) /kg
WC-3Co	1900	15,25	42,66
WC-10Co	1625	14,50	41,69
WC-20Co	1050	13,55	40,30

Fonte: Adaptado de Zhengui, 1998.

A tenacidade à fratura segundo o coeficiente de tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) de sistemas WC–Co gira em torno de 5–15  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , equilibrando a rigidez cerâmica com a ductilidade metálica. Ligas NiAl substitutas apresentam tenacidade ligeiramente menor, porém maior resistência à corrosão e oxidação (NÚÑEZ et al., 2021).

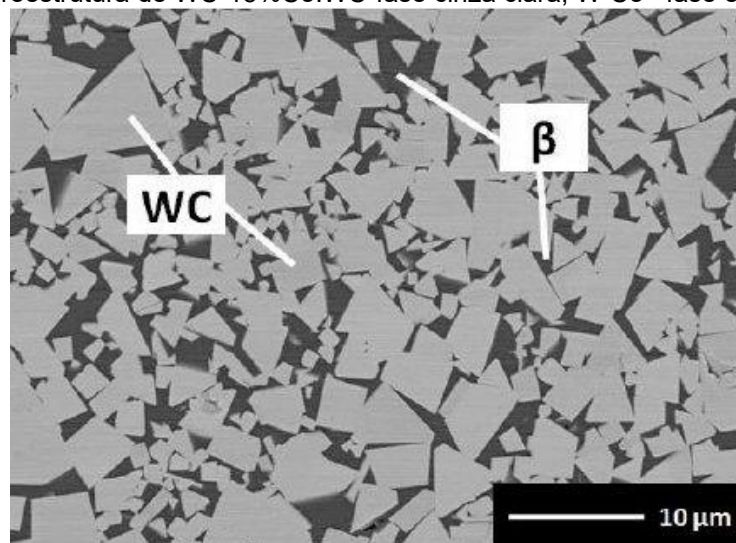
Cermets de óxidos com ligantes metálicos suportam temperaturas de trabalho acima de 1 000 °C sem perda de integridade, sendo indicados em ambientes oxidantes e de alta abrasão química. Os materiais WC–NiAl mantêm resistência ao desgaste em faixas de até 800 °C, superior ao WC–Co convencional, que pode oxidar desde 600°C (HEYDARI et al., 2021).

A estrutura dos cermets de metal duro é composta principalmente por dois componentes:

- Fase de Carboneto (WC e outros): Esta é a fase dura e responsável pela resistência ao desgaste.
- Ligante Metálico: Este é o material que mantém as partículas de carboneto unidos e confere tenacidade ao compósito.

A microestrutura dos cermets é caracterizada por grãos cerâmicos facetados (WC) e matriz metálica contínua, que envolve os grãos cerâmicos e absorve energia de fratura, além de uma rede de poros remanescentes de 1–2 %. A Figura 1 mostra uma microestrutura típica do metal duro sinterizado.

Figura 1 - Microestrutura de WC-15%Co:WC-fase cinza clara; W-Co –fase escura (ligante).



Fonte: TARRASTE et al., 2015.

### 2.6.2. Aplicações dos cermets

Os cermets são amplamente empregados em:

- Ferramentas de corte (pastilhas de torneamento, fresamento e perfuração);
- Componentes automotivos (válvulas, pastilhas de freio);
- Indústria aeroespacial (componentes de turbinas, revestimentos anti-erosão);
- Mineração e petróleo (brocas, revestimentos internos resistentes a abrasão).

Cermets à base de cerâmicas óxidos vêm ganhando espaço em aplicações de alta temperatura e corrosão, enquanto cermet Ti(C, N) em matriz Ni são promissores na usinagem de ligas difíceis de cortar (KÜBARSEPP; JUHANI; TARRASTE, 2022).

Cermets zircônia- Ni acima de 25% Ni é o material empregado como anodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC), por vezes com aditivos. Esses anodos são os catalisadores da conversão de gás hidrogênio, hidrocarbonetos ou álcool em hidrogênio atômico que reage com íons oxigênio provenientes do catodo, gerando vapor d'água acima de 600°C. Sun e Stimming (2007) publicaram uma revisão abrangente sobre avanços em ânodos de SOFC, ressaltando as limitações do sistema Ni-YSZ puro (zircônia cúbica estabilizada com ítria) principalmente a deposição de carbono ao usar hidrocarbonetos e o envenenamento por H<sub>2</sub>S. Aponta rotas de melhoria via cermets alternativos, como Ni-GDC e perovskitas, que apresentam maior tolerância ao carbono e ao enxofre, além de densidades de corrente superiores a 1 A·cm<sup>-2</sup> a 700–800 °C. Estudos do efeito da dopagem de anodos com outros metais, preparando anodos multimetálicos de Ni, Mo, W e Cu mostram-se promissores (RESTIVO, 2014). Recentemente, Ahmed et al. (2024) revisaram materiais de ânodo, enfatizando a incorporação de reforços como Ag, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e aditivos de cério em cermets Ni-YSZ, assim como a utilização de perovskitas e fases complexas para ampliar a zona tripla de contato (TPB). Os autores relatam reduções de até 30 % na resistência de polarização e funcionamento estável acima de 1000 h. Guisard Restivo e Mello-Castanho (2008) prepararam cermets contendo 40 vol.% de Ni disperso em ZrO<sub>2</sub>-ítria (YSZ) via moagem de alta energia, seguida de sinterização ativada. A

microestrutura resultante apresenta partículas nanométricas bem dispersas e porosidade controlada, favorecendo a extensão da TPB.

## **2.7. Metalurgia do Pó**

O método mais comum para fabricação de cermets é a metalurgia do pó, cujas etapas são a mistura do pó, moagem da mistura do pó e peneiramento da mistura em telas para ajustar o tamanho de partícula, compactação e sinterização.

Trata-se do processo que envolve a produção de pós metálicos e de sua conformação ou consolidação, sendo esta por compressão e sinterização, ou por qualquer outro processo que venha a conferir o desempenho desejado ao componente metálico produzido, como moldagem de pós por injeção (MPI) ou manufatura aditiva (MA), popularmente conhecida por “impressão 3D para metais” (Rodrigues, 2024.p.15).

As operações do processo de produção dos compactos podem envolver duas ou mais operações descritas abaixo:

- Prensagem a frio da mistura de pós;
- Aquecimento (sinterização);
- Deformações plásticas (laminação, extrusão, trefilarão, forjamento etc.);
- Tratamentos térmicos;
- Acabamento das peças.

Esse método envolve a produção de peças a partir de pós-metálicos e cerâmicos compactados sob alta pressão, resultando em produtos de alta densidade. Segundo Morais (2022) a metalurgia do pó permite a obtenção de peças rígidas densas, porosas, maleáveis ou até camadas de recobrimento sobre outros materiais. Esse processo será utilizado nesta tese para obtenção dos compósitos.

## **2.8. Processo de Sinterização**

A sinterização em altas temperaturas é o processo térmico utilizado para promover a união de partículas, formando uma estrutura coesa, predominantemente sólida, por meio de eventos de transporte de massa que ocorrem em escala atômica. Essa união resulta em um aumento da resistência e em uma redução da energia livre de superfície e eliminação de poros dos compactos.

Conforme Nguyen (2016), o processo de sinterização leva à densificação dos materiais e resulta em componentes com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas elevadas. No nível microestrutural, a ligação por sinterização torna-se evidente à medida que os pescoços formados entre as partículas aumentam de tamanho.

## 2.9. Atmosfera controlada de forno

Durante o processo de sinterização, o controle da atmosfera gasosa no interior do forno é necessário desde as etapas iniciais de aquecimento até a obtenção da temperatura de sinterização. De modo geral, o controle da atmosfera tem como principais objetivos:

a) Proteger o material sendo processado termicamente de reações que podem ocorrer em sua superfície como, por exemplo, a oxidação;

b) Permitir que a superfície do material seja alterada em caso de tratamento térmico ou termoquímico (adicionando carbono, nitrogênio etc.), ou seja, a atmosfera deve ser reativa com relação à superfície do material.

As propriedades que se pode melhorar no material são:

- Resistência mecânica;
- Densidade do material;
- Dureza;
- Propriedades magnéticas.

Alguns gases, utilizados para o controle de atmosfera, são: Hidrogênio ( $H_2$ ), Nitrogênio ( $N_2$ ) e Argônio (Ar). O processo do controle atmosférico dentro do forno é obtido por meio de injeção do gás escolhido, regulando a entrada do gás.

## 2.10. Limite de percolação

Segundo Stauffer e Aharony (1994), o limite de percolação é a fração volumétrica crítica acima da qual uma fase dispersa passa a formar uma rede contínua no interior de um material. Considerando que uma amostra de compósito desenvolvido (A38L5.1), neste trabalho, contém 25% em volume de uma liga metálica dispersa em uma matriz de alumina ( $Al_2O_3$ ), é possível afirmar que esse valor está acima do limite de percolação volumétrica típico para sistemas particulados tridimensionais, geralmente situado entre 15% e 30%. A fração elevada de fase metálica favorece a formação de uma rede contínua, o que pode impactar positivamente propriedades como condutividade térmica e tenacidade, além de contribuir para a melhoria da resistência ao desgaste em ambientes severos.

### 3. OBJETIVOS

Esta tese tem como propósito desenvolver um novo cermet (cerâmica-metal), utilizando óxido de alumínio e uma liga multi-componente (L5.1), por meio da técnica de metalurgia do pó. Investigar como o teor da liga L5.1 afeta a densificação relativa (%DT) e a dureza (HV) em compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -L5.1, apoiando a interpretação por evidências qualitativas de molhamento/interfase, fases por DRX e percolação.

#### 3.1. Objetivos específicos da tese

- Processar séries  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -L5.1 com teores graduais de L5.1 (0; 2,5; 5; 10; 20; 38 vol%), analisando a compatibilidade (molhabilidade) e sinergia entre o óxido de alumínio e a liga metálica multi-componente;
- Determinar %DT dos sinterizados e a microdureza (HV) sob parâmetros fixos e reprodutíveis.
- Viabilizar o processo de sinterização no intervalo entre 1400°C a 1450°C com foco em alcançar compósitos com densidade superior a 81% da densidade teórica e alta dureza, sendo acima de 2000 HV.

#### 3.2. Hipótese

Aliar a alta dureza de uma liga multi-elementar (L5.1) constituída de sete elementos com um óxido cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de alta dureza pode conduzir a uma sinergia de propriedades finais do material (cermet).

#### 3.3. Contribuição original da tese

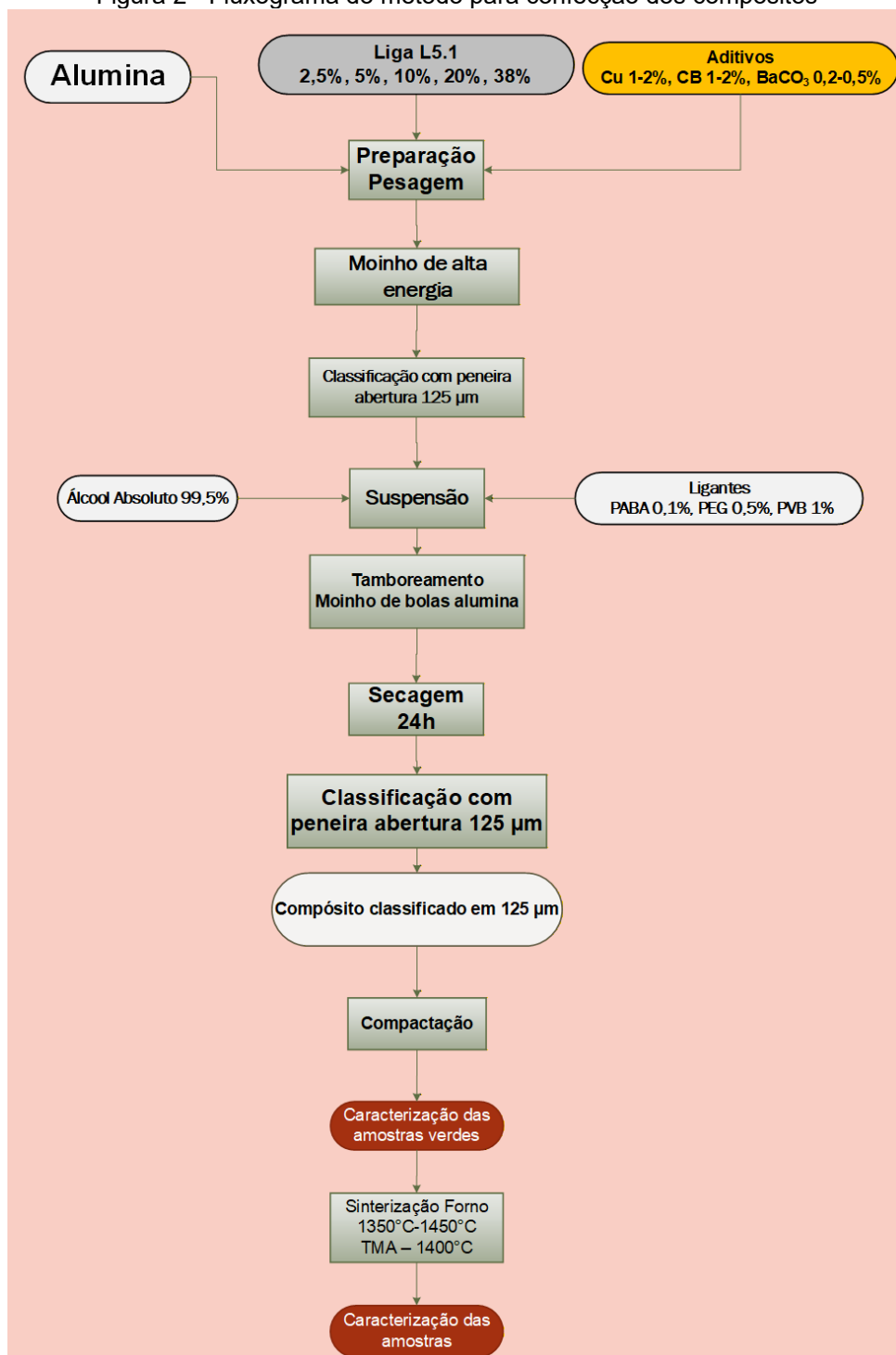
- Desenvolver um compósito com o custo mais acessível em comparação a referência de mercado (metal duro) com média de US\$300,00/kg (WC-Co);
- Desenvolver um ou mais compósitos com propriedades competitivas em termos de dureza e desgaste;
- Desenvolver um compósito com alta dureza e acima do limite de percolação elétrica.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Fluxograma do método de confecção dos compósitos

A figura 2 trata do fluxograma referente ao método de preparo dos compósitos. Será detalhado quais matérias-primas, métodos e equipamentos foram utilizados.

Figura 2 - Fluxograma do método para confecção dos compósitos



Fonte: Elaboração própria.

## 4.2. Matérias Primas

### 4.2.1. Alumina – Almatís - CT 3000 SG

O pó de alumina foi adquirido da empresa Almatís com 99,70% de pureza e demais impurezas conforme composição abaixo:

- Composição Química (%):
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 99,70;
  - $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,08;
  - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,02;
  - $\text{SiO}_2$ : 0,03;
  - $\text{CaO}$ : 0,02;
  - $\text{MgO}$ : 0,07.
- Propriedades Cerâmicas:
  - Densidade Verde: 2,25 g/cm<sup>3</sup>: 45% da densidade teórica de 3,98 g/cm<sup>3</sup>
  - Densidade sinterizada (1560°C, 1h): 3,88 - 3,90 g/cm<sup>3</sup>: 98% da densidade teórica.
- **Propriedades Físicas:**
  - Área Superficial Específica (BET): 6,5 - 8,5 m<sup>2</sup>/g (típico: 7,5 m<sup>2</sup>/g);
  - Tamanho médio da partícula: 1 µm.

### 4.2.2. Composição da Liga Multi-componente L5.1

A composição e propriedades dos pós de ligas metálicas multi-componentes de extrema dureza e seus produtos derivados foi determinada por Restivo (2019).

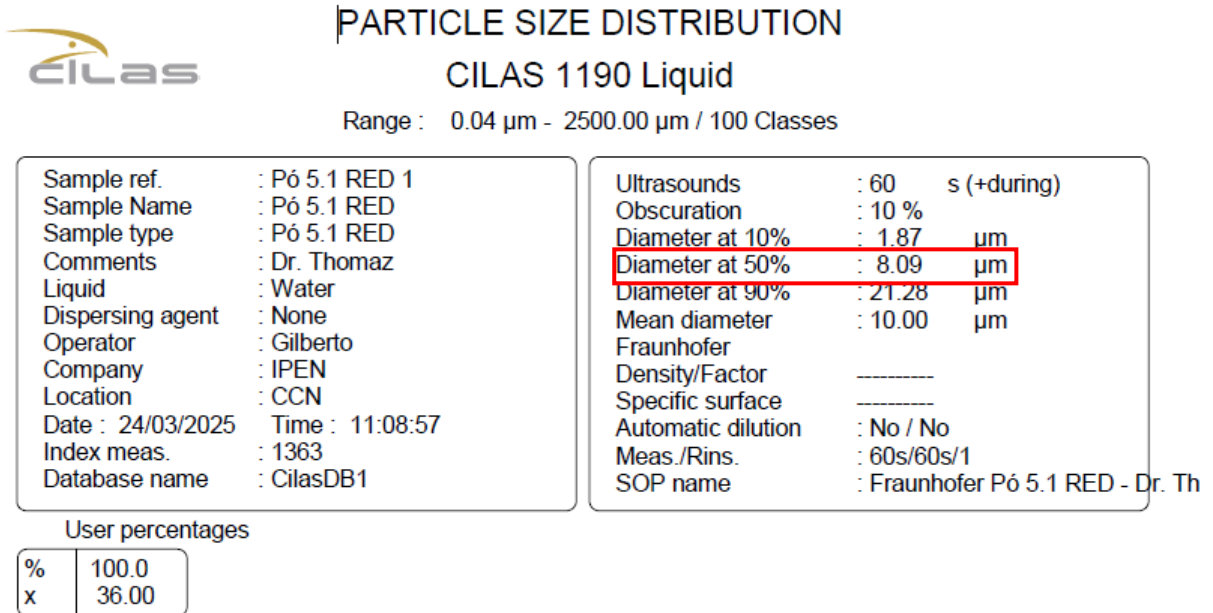
Tabela 4 - Elementos da Liga L5.1

Elemento	Massa Atômica	% Atômica	% Massa
Cromo	52	11,111	9,73491
Molibdênio	95,94	11,111	17,96091
Alumínio	26,98	11,111	5,05092
Nióbio	92,91	11,111	17,39366
Vanádio	50,94	11,111	9,53646
Titânio	47,87	11,111	8,961734
Ferro	55,84	33,334	31,36140
Total		100	100

Fonte: Elaboração própria.

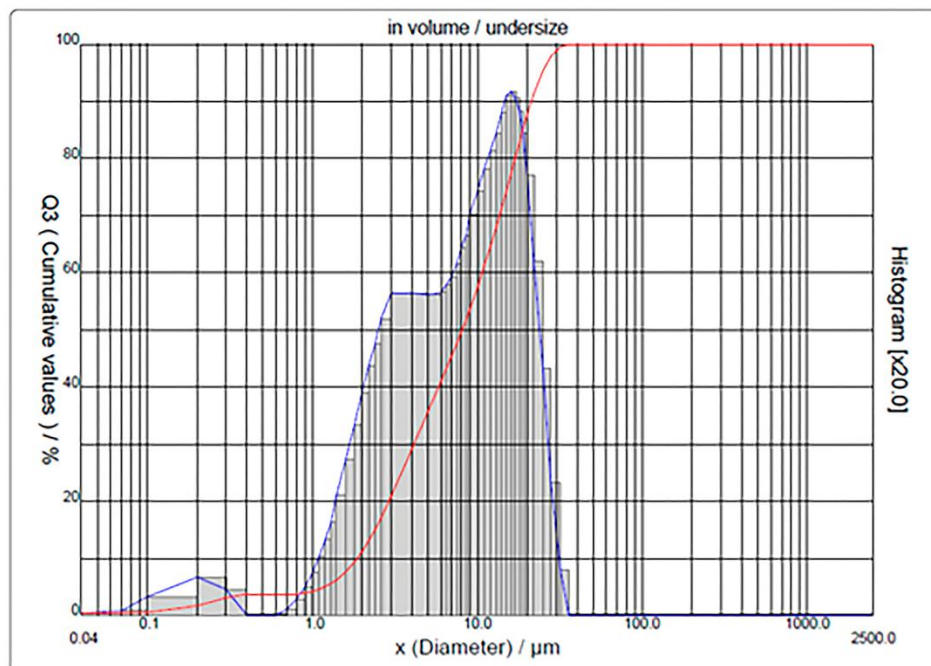
- **Propriedades da liga L5.1:**
  - Densidade: 7,166 g/cm<sup>3</sup>:
  - Densidade Verde: cerca de 65% da densidade teórica.
- **Propriedades Físicas:**
  - Tamanho médio da partícula: 8 µm (Figura 4)

Figura 3 - Resultado de medida por granulometria a laser liga L.5.1



Fonte: Elaboração própria.

Figura 4 - Gráfico da distribuição granulométrica a laser da liga L.5.1



Fonte: Elaboração própria.

Os materiais componentes foram pesados nas proporções em massa estabelecidas através de balança analítica Bell Mark 210 A com precisão de 0,1 mg, sendo então misturados entre si a seco ou com dispersão em suspensão de álcool absoluto.

#### **4.2.3. Moagem de bolas de alta energia**

A moagem de alta energia foi conduzida em moinho vibratório de esferas de frequência 19 Hz durante 20 min com esferas de aço 52100. A razão entre a massa de esferas e massa de pó foi de 10:1. Objetivou-se homogeneizar a mistura de pós, promover o contato íntimo entre os constituintes e produzir algum refino de tamanho de partículas, evitando a aglomeração. A mistura de pós foi peneirada em malha 125 microns, sendo coletada a fração passante para a compactação, evitando a presença de aglomerados.

#### **4.2.4. Preparo da suspensão**

Em outra série de preparações, os pós componentes foram preparados através de moagem de bolas em virador de potes a 74 rpm durante 3h com esferas de alumina e sob suspensão em álcool etílico absoluto com os ligantes polietilenoglicol - PEG, ácido p-aminobenzóico - PABA e polivinil butiral – PVB, sendo secos ao ar por 24 h e peneirados do mesmo modo descrito anteriormente.

#### **4.2.5. Compactação – Conjunto (Matriz + Prensa)**

As misturas de pós foram compactadas em prensa de 30 ton, empregando matrizes de aço ferramenta VC 131 (figura 5a) Ø7 e Ø8 mm. Utilizou-se pressões de compactação entre 2 e 4 ton./cm<sup>2</sup> durante 10 segundos, cujo ferramental é mostrado na figura 5b. A área da seção transversal das pastilhas (5c) é dada pela Equação 1.

$$A = \pi \times (\text{Ø}/2)^2 \quad (1)$$

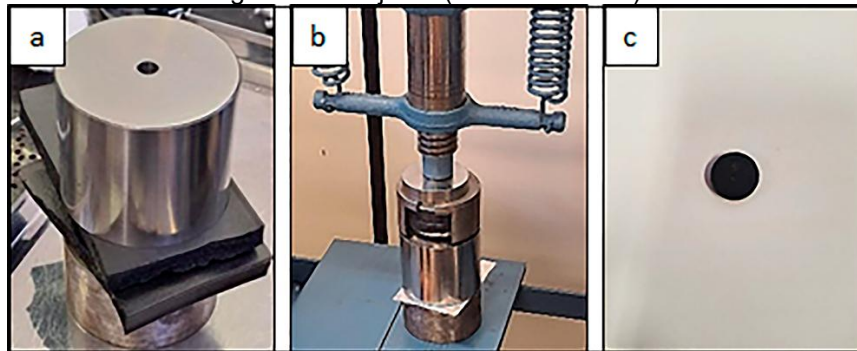
Onde:

A = Área da seção transversal (cm<sup>2</sup>);

Ø = Diâmetro do corpo de prova (cm);

π = 3,1416.

Figura 5 - Conjunto (Matriz + Prensa)



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.2.6. Caracterização das amostras verdes

As densidades geométricas aparentes foram medidas para cada pastilha compactada a partir da pesagem e medidas dimensionais através de paquímetro quadrimensional (resolução 0,02 mm), conforme a Equação 2 e 3.

$$V = \pi \times (\varnothing/2)^2 \times h \quad (2)$$

Onde:

- $V$  = volume ( $\text{cm}^3$ );
- $\varnothing$  = Diâmetro do corpo de prova (cm);
- $h$  = Altura do corpo de prova (cm);
- $\pi = 3,1416$ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Onde:

$\rho$  = densidade a verde geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$m$  = massa (g);

$V$  = volume ( $\text{cm}^3$ ).

$$\% \rho \text{ teórica} = (\rho \text{ geométrica} / \rho \text{ teórica}) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

- $\% \rho \text{ teórica} = \%$ ;
- $\rho \text{ geométrica} = \text{g}/\text{cm}^3$ ;
- $\rho \text{ teórica} = \text{g}/\text{cm}^3$ .

A densidade teórica do material em diversas composições estudadas é determinada pela regra das misturas, Equação 5.

$$\rho T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (5)$$

$m_A$  = massa da  $Al_2 O_3$ ;

$m_B$  = massa da liga L5.1;

$\rho_{TA}$  = Densidade  $Al_2 O_3$  = 3,98 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{TB}$  = Densidade da liga L5.1 = 7.166 g/cm<sup>3</sup>

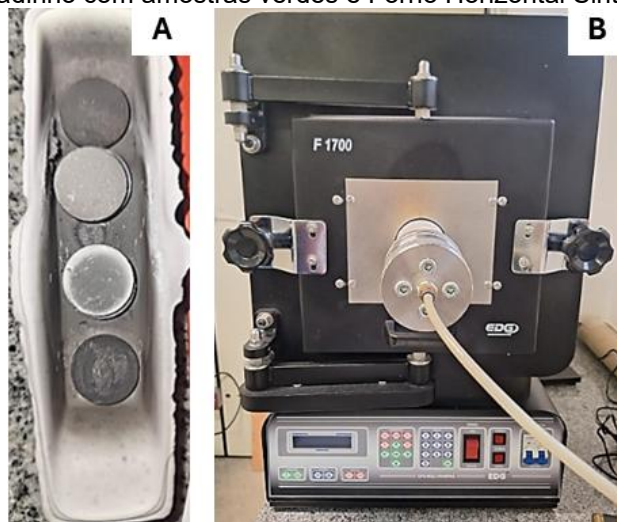
#### 4.2.7. Caracterização do pó dos compósitos (Picnômetro)

As densidades dos pós foram medidas em picnômetro de hélio Ultrapyc 1200e de resolução 0,0001 g/cm<sup>3</sup> que determina o volume deslocado pelo material, desconsiderando poros abertos ou vazios.

#### 4.2.8. Processo de Sinterização (Forno Horizontal)

O processo de sinterização foi conduzido em forno de sinterização Sinter F 1700 EDG (figura 6b), com mufla e cadinhos de alta alumina (Figura 6a). As amostras foram aquecidas segundo um ciclo de temperatura programado com taxa de 8°C/min e isotermas entre 1350°C e 1450 °C, sob atmosferas dinâmicas de argônio ou argônio + 4% hidrogênio. O processo de sinterização visa consolidar e densificar os materiais.

Figura 6 - Cadinho com amostras verdes e Forno Horizontal Sinter F1700



Fonte: Elaboração própria.

### 4.3. Caracterização dos compósitos sinterizados

Os métodos de caracterização dos compósitos sinterizados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Equipamentos, métodos, materiais e objetivos

Equipamentos e Materiais	Métodos	Objetivos
Balança analítica Mark 210 A (intervalo de 0,001 a 210 g, resolução de 0,0001 g); Micrometro externo (exatidão $\pm$ 0,002 mm, resolução de 0,01 mm)	Pesagem manual e medições utilizando as equações para os dados de pastilhas sinterizadas	Determinação da densidade sinterizada dos compósitos
Lixadeira modelo Aropol 2V; Materiais: Resina acrílica, endurecedor e suporte de silicone.	Embutimento, lixamento e polimento progressivo	Preparo de amostras para análise microestrutural
Durômetro Micron 1-30kg; Notebook com software View Image.	Ensaio de microdureza Vickers, conforme ISO 6507-1:2018	Medição da microdureza (HV) dos compósitos sinterizados
Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV (JEOL, modelo JSM-IT200A); Metalizador DII-29010SCTR Smart Coater	Metalização das amostras e análise por elétrons retroespalhados e secundários com EDS	Caracterização da morfologia e contagem dos elementos nos compósitos
Dilatometria (TMA – SETSS 18)	Análise termomecânica até 1400°C, avaliação de retração e expansão	Avaliação do comportamento térmico dos compósitos verdes
Difratômetro de Raios X DRX Rigaku Miniflex	Difração de Raios X, análise dos padrões de difração para identificação das fases cristalinas presentes	Caracterização estrutural de materiais cristalinos

Fonte: Elaboração própria

#### 4.3.1. Formulação dos compósitos

Foram desenvolvidos sete (7) compósitos com porcentagem distintas com base em dois elementos principais: liga L5.1 e alumina. A tabela 6 apresenta a formulação dos compósitos. As densidades teóricas foram determinadas pela Equação 5, enquanto a densidade da liga 5.1 foi obtida por picnometria. Alguns aditivos promotores de sinterização foram utilizados em certos compósitos, como Cu, negro de fumo (CB – Carbon black) e carbonato de bário, com base em trabalhos anteriores (RESTIVO, 2023; RESTIVO, 2018). O ponto de fusão do Cu é de 1085 °C e, portanto, atua como fase líquida nas temperaturas de sinterização (1350°C – 1450 °C) de modo a acelerar a densificação, enquanto o carbono e carbonato geram uma atmosfera redutora para evitar a oxidação dos metais. Os aditivos tendem a evaporar e coalescer em pontos triplos da microestrutura, não afetando as propriedades mecânicas.

Tabela 6 - Composições das amostras

Nº	Nome da amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	L5.1(%)	Cu (%)	CB (%)	BaCO <sub>3</sub> (%)	DT(g/cm <sup>3</sup> )
1	alumina	100	0	0	0	0	3,980
2	A2,5L5.1	97,5	2,5	0	0	0	4,025
3	A5L5.1	95	5	0	0	0	4,070
4	A10L5.1	90	10	0	0	0	4,165
5	A20L5.1	80	20	0	0	0	4,368
6	A38L5.1	62	38	0	0	0	4,789
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	97,8	0	1	1	0,2	3,98
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+2CB+ BaCO <sub>3</sub>	95,5	0	2	2	0,5	3,98
9	Liga L5.1	0	0	0	0	0	7,166

Fonte: Elaboração própria.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise dos pós compactados (a verde) e compósitos sinterizados

Os pós (alumina + L5.1) foram compactados, utilizando o processo de metalurgia do pó, sendo confeccionadas vinte (20) amostras a verde para análise, onde utilizou-se o método conforme o item 4.2.6. A tabela 7 apresenta os resultados.

Tabela 7 - Dimensões das amostras e densidade teórica (verde)

N.º	Nome amostra	Massa(g)	Ø(mm)	h(mm)	%DTverde
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,3284	8,1400	2,7800	57,03
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,6826	8,1500	5,4200	60,66
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,1866	8,1400	1,6400	54,93
4	A2,5L5.1	0,3445	8,3000	2,7200	58,15
5	A2,5L5.1	0,2708	8,3400	2,0600	59,78
6	A2,5L5.1	0,3060	8,1400	2,0600	70,91
7	A5L5.1	0,3631	8,3200	2,9000	56,58
8	A5L5.1	0,1769	8,0600	1,5000	56,79
9	A5L5.1	0,2610	8,1600	2,1200	57,84
10	A10L5.1	0,3782	8,3400	3,3200	50,06
11	A10L5.1	0,4055	8,3000	3,5400	50,83
12	A10L5.1	0,1905	8,1400	1,6400	53,59
13	A20L5.1	0,3122	8,1400	2,2000	62,42
14	A20L5.1	0,3370	8,3200	2,6000	54,58
15	A20L5.1	0,3305	8,3200	2,4400	57,03
16	A38L5.1	0,3149	8,1900	2,0800	60,01
17	L 5.1	0,8596	7,0600	4,3800	69,96
18	A10 L5.1 + 1%Cu + 1%CB + BaCO <sub>3</sub>	0,3439	8,1200	2,7600	59,91
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	0,2508	8,1400	2,0800	57,65
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+2%CB+ BaCO <sub>3</sub>	0,3155	8,1600	2,6800	55,43

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados da % densidade teórica verde segue a equação 5. Os compósitos mostram uma boa compactabilidade, atingido densidades a verde acima de 60 %DT. A presença do componente metálico L5.1 parece aumentar moderadamente a densidade a verde, por vezes atingido valores de 70 %DT. Esse efeito indica que há alguma deformação nos pós metálicos L5.1 durante a compactação.

Os resultados obtidos de cada amostra após a compactação são utilizados em cálculos complementares. Seguindo o processo de metalurgia do pó, as amostras analisadas foram direcionadas para o forno para a sinterização. Os corpos de prova foram aquecidos até 1400°C, mantidos por 3 horas e resfriados naturalmente no interior do forno, por um período de 12 horas, antes de serem submetidos às análises posteriores.

Em seguida, foram realizadas medições de diâmetro, espessura e massa, e os resultados são apresentados na tabela 8.

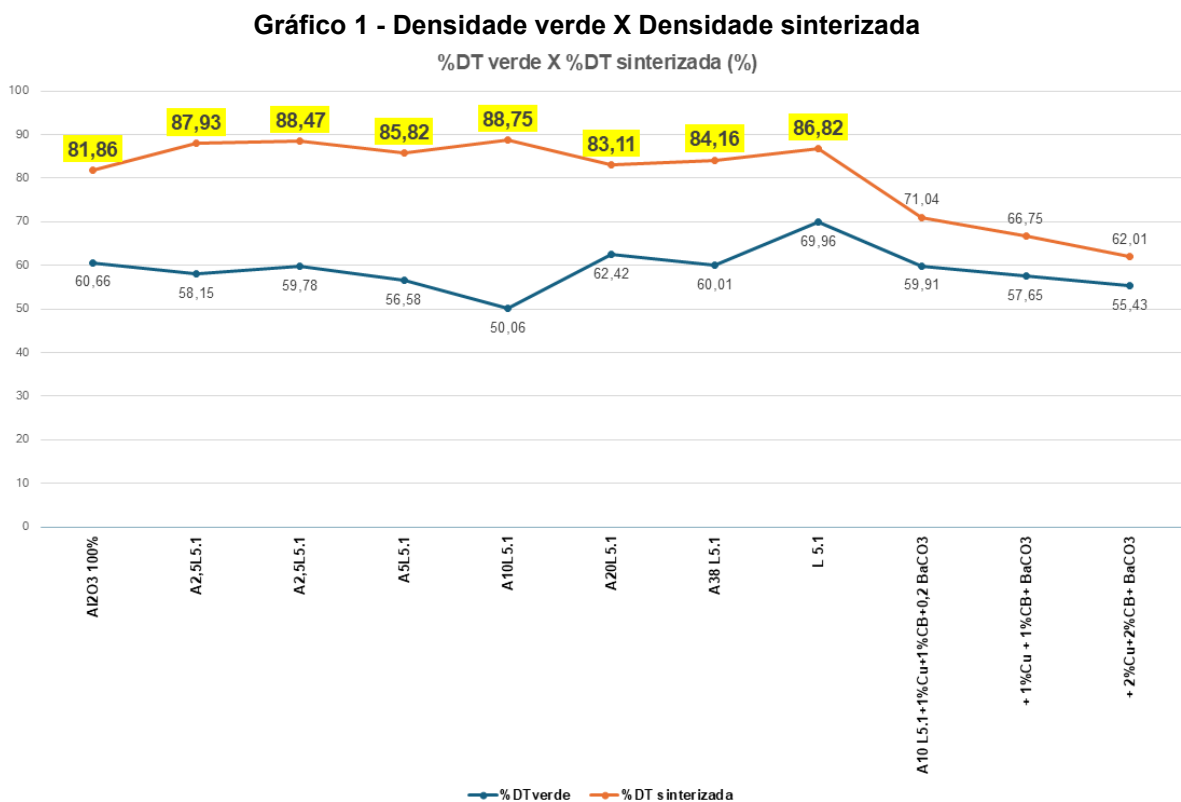
Tabela 8 - Dimensões das amostras e densidade teórica (sinterizadas)

N.º	Nome amostra	Massa(g)	Ø(mm)	h(mm)	%DT sinterizada
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,3193	7,3100	2,4400	78,34
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,6636	7,2600	4,9200	81,86
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	0,1798	7,3700	1,4600	72,53
4	A2,5L5.1	0,3295	6,9700	2,4400	87,93
5	A2,5L5.1	0,2669	7,0500	1,9200	88,47
6	A2,5L5.1	0,3008	7,0000	2,6500	73,28
7	A5L5.1	0,3554	7,1000	2,5700	85,82
8	A5L5.1	0,1745	7,0600	1,3800	79,36
9	A5L5.1	0,2595	7,0900	1,9000	85,00
10	A10L5.1	0,3736	7,0900	2,5600	88,75
11	A10L5.1	0,4010	7,0500	2,8200	87,46
12	A10L5.	0,1813	7,0300	1,3500	83,07
13	A20L5.1	0,3089	7,2000	2,0900	83,11
14	A20L5.1	0,3333	7,1500	2,3500	80,87
15	A20L5.1	0,3260	7,1900	2,4400	75,34
16	A38 L5.1	0,3153	7,2400	1,9000	84,16
17	L 5.1	0,8634	6,4100	4,3000	86,82
18	A10 L5.1+1%Cu+1%CB+0,2 BaCO <sub>3</sub>	0,3348	7,700	2,5200	71,04
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1%Cu + 1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	0,2476	7,5900	2,0400	66,75
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2%Cu+2%CB+ BaCO <sub>3</sub>	0,3241	7,1500	2,5200	62,01

Fonte: Elaboração própria.

Observou-se que as amostras dos compósitos n°4 (A2,5L5.1), n°5(A2,5L5.1), n°7(A5L5.1), n°9(A5L5.1), n°10(A10L5.1), n°11(A10L5.1), n°12(A10L5.1), n°13(A20L5.1) e n°16(A38L5.1) atingiram mais de 81% da densidade teórica, indicando uma redução significativa da porosidade interna. De acordo com Coble (1956), a resistência mecânica (modulus of rupture) decresce exponencialmente com o aumento da porosidade, especialmente acima de 15%-20% de porosidade. Dessa

forma, essas amostras apresentam potencial para aplicações que demandam alta dureza e integridade estrutural. As demais amostras dos compósitos de menores densidade que 81%DT podem comprometer a integridade estrutural e a resistência mecânica do material. Os compósitos abaixo de 81 %DT não seguiram no estudo desta tese. O gráfico nº1 apresenta a comparação entre as densidades teóricas em relação às densidades sinterizadas, após o processo de sinterização á 1400°C durante 3h. Constata-se que os compósitos A2,5L5.1 e A10L5.1 apresentam maiores densidades, acima de 88 %DT (88,47% e 88,75%).



Fonte: Elaboração própria.

O Gráfico nº1 evidencia que os compósitos A2,5L5.1, A5L5.1 e A10L5.1 apresentaram uma redução de poros entre a densidade verde e densidade sinterizada de 28,69%, 29,24% e 38,69%, indicando maiores densidades e, possivelmente, alta dureza. Os resultados indicam que as densidades dos compósitos alumina-L5.1 são superiores em relação à alumina pura. Entretanto, com altas concentrações de L5.1, a densidade tende a ser algo menor. Por outro lado, os aditivos de sinterização Cu, carbono e carbonato de bário não surtiram efeito positivo na densificação. Muito embora tais aditivos sejam efetivos para cerâmicas a base de zircônia, o mesmo não ocorre para a alumina (RESTIVO, 2018).

A análise dos resultados de densidades no estado a verde e após a sinterização (Gráfico 1) demonstra que existe uma relação direta entre a pressão e força aplicadas durante a conformação das amostras verdes e as densidades finais obtidas após o processo de sinterização. As variações nas densidades sinterizadas seguiram uma tendência linear ou proporcional em relação às densidades a verde iniciais. Em geral, esse comportamento é observado em sinterização de compactos cerâmicos e metálicos, ou seja, quanto maior a densidade a verde, mais elevada é a densidade sinterizada final. A maior compactação eleva o contato entre as partículas e aumenta a difusão atômica responsável pela densificação. Dessa forma, conclui-se que, após a sinterização, a densidade final dos compósitos é determinada não apenas pelas condições de prensagem, mas por outros fatores como a composição do cermet.

## **5.2. Análise da Micro dureza das amostras e compósitos**

A tabela 9 apresenta os resultados da dureza Vickers (HV) das amostras. Nota-se que as amostras do cermet A2,5L5.1 com dureza média acima de 2271 HV, dureza acima 5L5.1 e A10L5.1 apresentam durezas acima de 1420 HV ou 15 GPa. Essas durezas se aproximam dos valores do metal duro com teor de cobalto de 10% (1625 HV), conforme a tabela 3. Assim, os potenciais substitutos para o metal duro Co-WC são as amostras dos compósitos A5L5.1 e A10L5.1. Por outro lado, as amostras de óxido de alumínio contendo 2,5% de liga metálica L5.1 alcançam 2000 HV, o que indica que há uma possível elevação da dureza do cermet pelo efeito sinérgico entre os dois materiais nessa composição.

Os compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{Cu}+1\%\text{CB}+\text{BaCO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3+2\%\text{Cu}+1\%\text{CB}+\text{BaCO}_3$  em função dos resultados apresentados no ensaio de microdureza conforme a tabela 9, sendo média da microdureza para  $\text{Al}_2\text{O}_3+1\%\text{Cu}+1\%\text{CB}+\text{BaCO}_3$  de 741,4 HV e  $\text{Al}_2\text{O}_3+2\%\text{Cu}+1\%\text{CB}+\text{BaCO}_3$  e 405,3 HV, estes não seguiram os estudos desta tese. Mesmo apresentado microdureza abaixo do esperada, os resultados destes dois compósitos são resultados para futuros trabalhos acadêmicos. A decisão para descontinuar esses compósitos da tese, tem como referência o valor do WC-20Co (1050 HV), sendo valores abaixo do WC-20Co não são atrativos para o estudo desta tese.

Tabela 9 - Dureza em Vickers das amostras à 1400°C

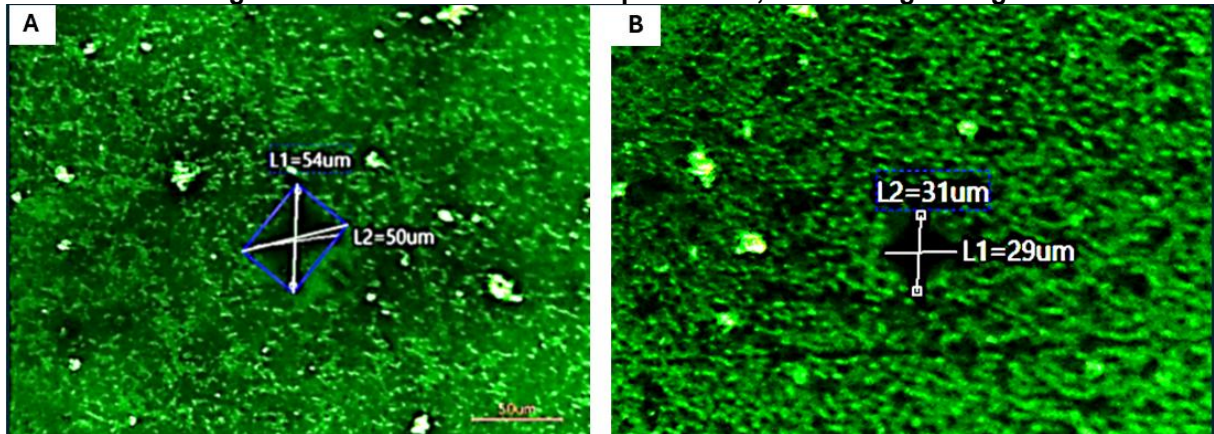
N°	Amostra	Carga(kgf)	Dureza (HV)	Média	Desvio Padrão
1	Alumina	3	1637,4	1450,5	143,9
2	Alumina	3	1412,9		
3	Alumina	3	1277		
4	Alumina	3	1598,2		
5	Alumina	3	1327		
6	A2,5L5.1	3	2057,4	2271,4	308,9
7	A2,5L5.1	3	2247,7		
8	A2,5L5.1	3	2873,6		
9	A2,5L5.1	3	2060		
10	A2,5L5.1	3	2118,1		
11	A5L5.1	3	1424,2	1237,4	451,2
12	A5L5.1	3	1337		
13	A5L5.1	3	348		
14	A5L5.1	3	1532,5		
15	A5L5.1	3	1545,3		
16	A10L5.1	3	1459	1535,9	167,4
17	A10L5.1	3	1447,2		
18	A10L5.1	3	1682,6		
19	A10L5.1	3	1774		
20	A10L5.1	3	1316,7		
21	A20L5.1	3	1188,5	1139,5	55,0
22	A20L5.1	3	1185,6		
23	A20L5.1	3	1088,2		
24	A20L5.1	3	1058,4		
25	A20L5.1	3	1177		
26	A38 L5.1	3	1267,5	1231,7	33,2
27	A38 L5.1	3	1185,6		
28	A38 L5.1	3	1267,5		
29	A38 L5.1	3	1203,1		
30	A38 L5.1	3	1235		
31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	691	741,4	96,4
32	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	621,5		
33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	687		
34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	827,4		
35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	880		
36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	370	405,3	25,1
37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	420		
38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+1%CB+ BaCO <sub>3</sub>	3	426		

Fonte: Elaboração própria.

As figuras 7 (A2,5L5.1), 08(A5L5.1), 09(A5L5.1), 10(A5L5.1), 11(A20L5.1) e 13(A38L5.1) mostram algumas indentações de micro durezas dos compósitos, comparação geral entre eles.

A figura 7a registra a micro dureza do compósito A2,5L5.1, com valor de 2057,4 HV com carga de 3kgf, sendo superior a valores referentes a WC-3Co (1900), conforme apresentado no capítulo 2 desta tese conforme Tabela 3 - Propriedades de diferenças metais duros (WC-Co) e *custos*. A figura 7b mostra o resultado do ensaio de micro dureza de 2060 HV com carga de 1 kgf, reforçando esse ponto. Os pontos claros na figura 7a e 7b referem-se à liga L5.1 e as demais áreas referem-se à alumina.

Figura 7 - Microdurezas dos compósitos A2,5 L5.1 – 3kgf e 1 kgf

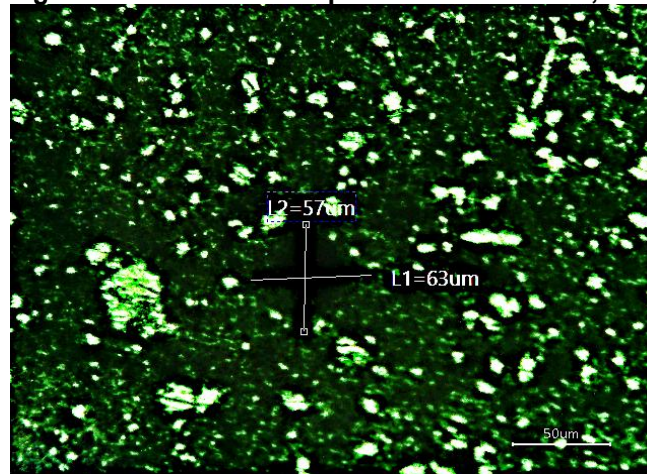


Fonte: Elaboração própria.

A figura 8 apresenta a microdureza do compósito A5L5.1, com resultado de 1545,3 HV, valor essa que se apresenta acima do WC-20Co (1050 HV, *Tabela 3 - Propriedades de diferenças metais duros (WC-Co) e custos*, resultado próximo ao WC-10Co.

Outro ponto a se destacar é a quantidade de partículas claras (Liga L5.1) apresentado no compósito A5L5.1 é visualmente superior em relação as figuras 7a e 7b (A2,5 L5.1). A microdureza tem relação inversa com a quantidade de liga L5.1 junto ao compósito em análise na figura 7b e 7b.

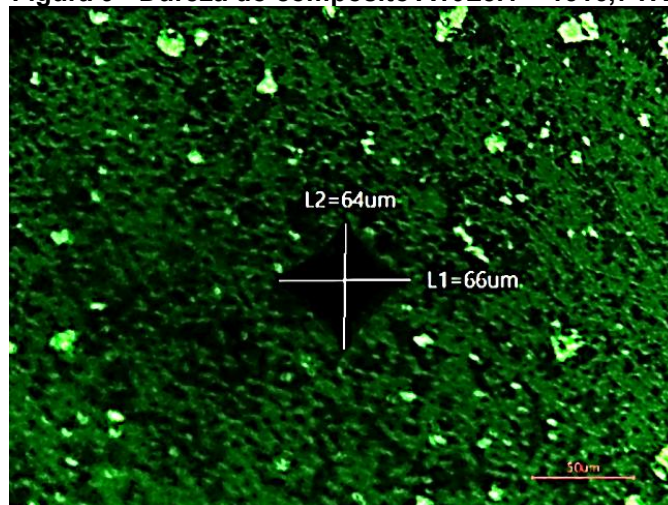
**Figura 8 - Dureza do compósito A5L5.1 = 1545,3 HV**



Fonte: Elaboração própria.

A figura 9 apresenta a medição da microdureza do compósito A10L5.1, com resultado de 1316,7 HV, valor essa que se apresenta acima do WC-20Co, Tabela 3 - Propriedades de diferenças metais duros (WC-Co) e custos (1050 HV).

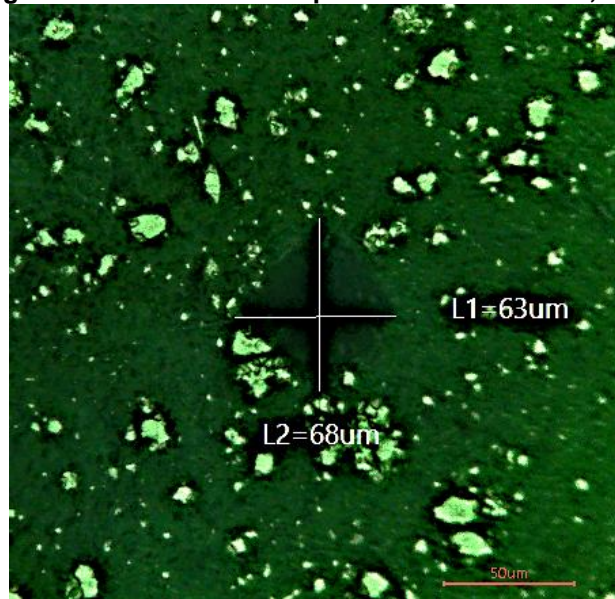
**Figura 9 - Dureza do compósito A10L5.1 = 1316,7 HV**



Fonte: Elaboração própria.

A figura 10 apresenta a medição da microdureza do compósito A20L5.1, com resultado de 1185,6 HV, valor esse que se apresenta acima do WC-20Co (1050 HV) conforme literatura descrita no capítulo 2 como apresenta o autor Zhengui (1998).

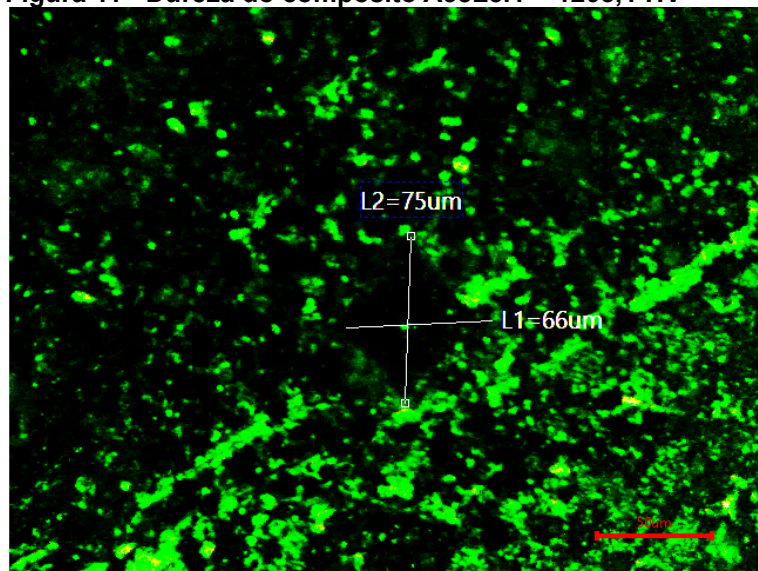
**Figura 10 - Dureza do compósito A20L5.1 = 1185,6 HV**



Fonte: Elaboração própria.

A figura 11 apresenta a medição da microdureza do compósito A38L5.1, com resultado de 1096 HV, valor esse que se apresenta acima do WC-20Co (1050 HV) conforme literatura descrita no capítulo 2 de acordo com Zhengui (1998).

**Figura 11 - Dureza do compósito A38L5.1 = 1203,1 HV**



Fonte: Elaboração própria.

Assim, analisando as figuras 7 a 11, observa-se que o aumento do teor de liga 5.1 no compósito de matriz alumina reduz a dureza do cermet como um todo, exceto para o cermet com 2,5%L5.1. Esse resultado é consistente devido às menores durezas intrínsecas da liga 5.1 em relação à cerâmica alumina. Por outro lado, a

porosidade residual após a sinterização também influi na queda da dureza como demonstra a tabela 10. Assim, caso a amostra contenha muitos poros, o material não resiste à penetração do indentador devido à menor seção transversal resistente disponível, resultando em menores valores de dureza.

**Tabela 10 - Densidade sinterizada X Dureza dos compósitos**

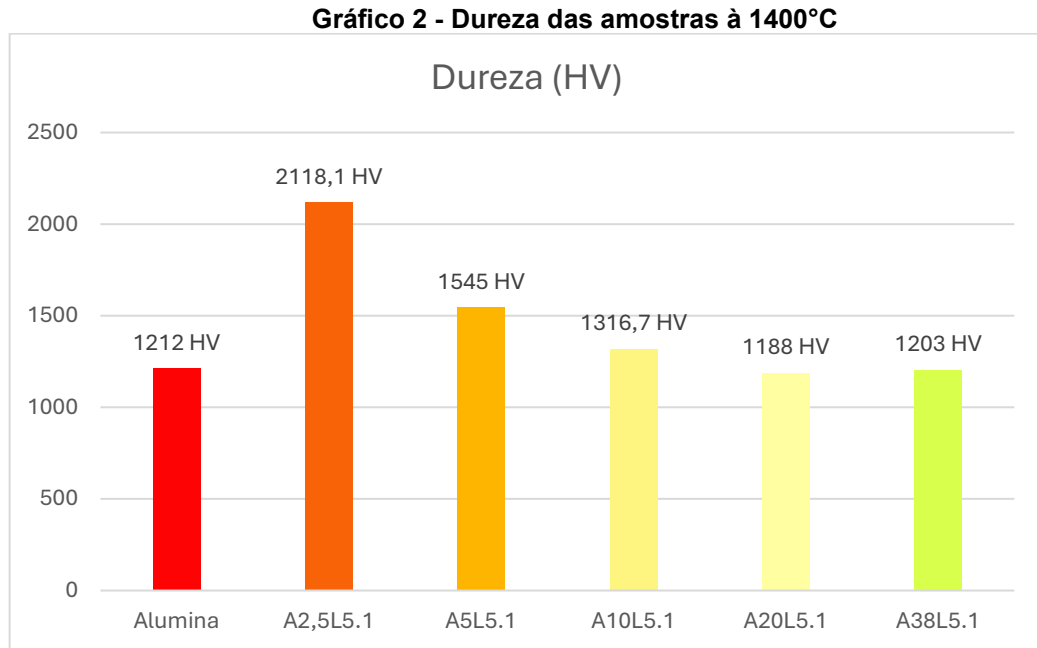
N.º	Nome amostra	%DT sinterizada	Dureza (HV)
1	A10L5.1	83,07	1316,7
2	A20L5.1	83,11	1188,5
3	A38 L5.1	84,16	1203,1
4	A5L5.1	85,00	1532,5
5	A5L5.1	85,82	1424,2
6	A10L5.1	87,46	1447,2
7	A2,5L5.1	87,93	2118,1
8	A2,5L5.1	88,47	2060,0
9	A10L5.1	88,75	1459,0

Fonte: Elaboração própria.

Em todas as micrografias, observa-se um tamanho aproximado dos pontos claros, ou seja, as partículas de liga 5.1, de cerca de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , conforme escala (50 $\mu\text{m}$ ).

Os compósitos A2,5L5.1 e A5L5.1 revelam uma sinergia entre a liga L5.1 e alumina( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sendo possíveis substitutos para o WC-20Co (1050 HV) em aplicações mecânicas futuras em que exigem durezas.

O gráfico nº2 apresenta os resultados da microdureza (eixo Y) dos compósitos desenvolvidos em comparação a dureza do metal duro nas composições WC-3Co, WC-6Co, WC-10Co e WC-20Co (eixo X).

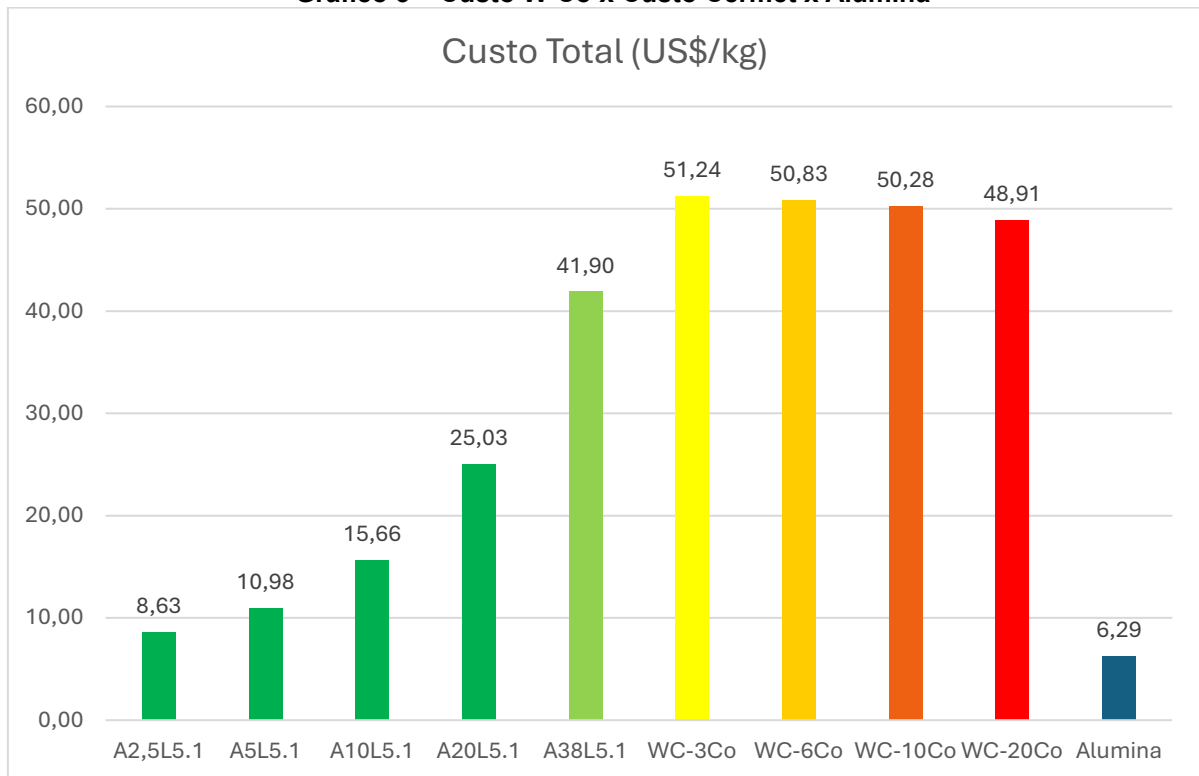


Fonte: Elaboração própria.

Conforme apontado por Zhengui, 1998, a dureza do cermet 97WC-3Co é 1900 HV, sendo a dureza do compósito A2,5L5.1 superior ao apresentado na literatura conforme gráfico nº2, onde as amostras nº7 e 8 do compósito A2,5L5.1 atingiram dureza acima de 2060 HV.

Existe a possibilidade de substituição dos cermets 94WC-6Co, 90WC-10Co, 85WC-15Co e 80WC-20Co pelo compósito A2,5L5.1, reduzindo a dependência de Cobalto (Co) e do Carboneto de Tungstênio (WC) para futuros compósitos e aplicações.

A análise comparativa dos custos em função a dureza, conforme ilustrado no gráfico 3, demonstra de forma clara a relação entre a dureza Vickers (eixo Y - HV) e o custo total por quilograma dos compósitos desenvolvidos, em comparação com compósitos comerciais de WC-Co (eixo X). Observa-se que o compósito A2,5L5.1, mesmo utilizando alumina Almatris CT 3000 SG de alto valor de R\$34,02/kg apresenta dureza superior a todos os WC-Co analisados (2118 HV contra 1900 HV do WC-3Co), com custo total próximo a R\$ 424/kg. Além disso, os compósitos A20L5.1 e A38L5.1 apresentaram os menores custos (R\$ 343/kg e R\$ 248/kg, respectivamente), mantendo valores de dureza competitivos com WC-20Co (1050 HV).

**Gráfico 3 – Custo W-Co x Custo Cermet x Alumina**

Fonte: Elaboração própria

### 5.3. Análise da dilatométrica da Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), liga L5.1 e dos compósitos.

Os gráficos 4 a 7 mostram análises de dilatométrica (TMA) para os principais compósitos. Ciclo térmico programado: taxa de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e isoterma de 1 hora, seguido de resfriamento a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os gráficos apresentam três curvas: curva laranja (Furnace Temperature  $^\circ\text{C}$ ) que demonstra o ciclo térmico aplicado no ensaio de dilatométrica; a curva verde (DISPL%), que revela o comportamento inicial de expansão térmica e depois de retração da amostra ou compósito durante o ciclo térmico, devido à redução do volume por eliminação de poros e formação de ligações densas; e a curva roxa (dDISPL -  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) onde apresenta a velocidade de densificação, podendo ser lenta, moderado ou rápida dependendo da amostra ou compósito analisado.

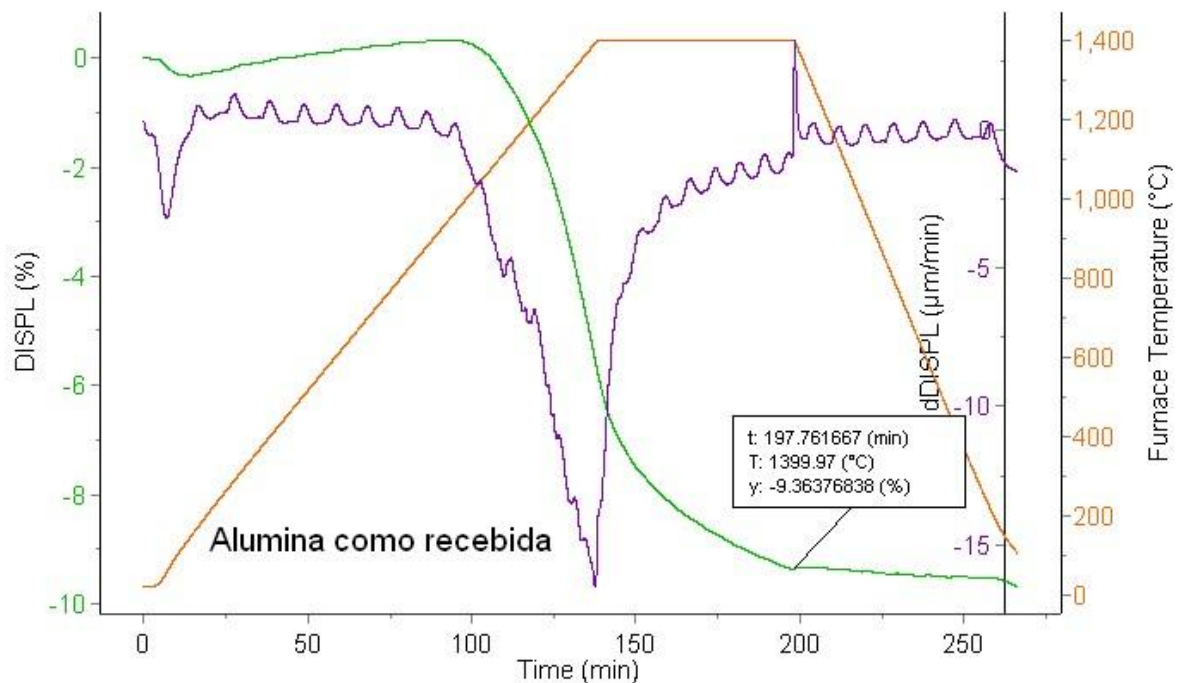
### 5.3.1. Análise da dilatometria da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A amostra de alumina como recebida (Almatis CT 3000 SG) inicia o processo de sinterização a  $950^\circ\text{C}$ . A curva verde de variação dimensional relativa (DISPL%) da amostra revela uma retração total de 9,36% ao final do ciclo térmico a  $1400^\circ\text{C}$ . Esse comportamento evidencia uma densa consolidação microestrutural, associada à redução da porosidade e à formação de ligações densas entre partículas de alumina.

A curva roxa de taxa de variação (dDISPL) indicou que, ao atingir  $1400^\circ\text{C}$ , a amostra atinge sua velocidade de retração máxima, de aproximadamente  $-16 \mu\text{m}/\text{min}$ . Essa velocidade moderada de densificação sugere que a alumina utilizada apresenta boa reatividade térmica, permitindo continuidade no fechamento dos poros e na eliminação de defeitos estruturais em regimes isotérmicos prolongados.

De maneira geral, o comportamento dilatométrico observado confirma a adequação da alumina como matéria-prima para a obtenção de corpos cerâmicos de alta densidade e baixa porosidade residual, características essenciais para aplicações que exigem elevada resistência mecânica e estabilidade dimensional.

Gráfico 4 - Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) –  $1400^\circ\text{C}$



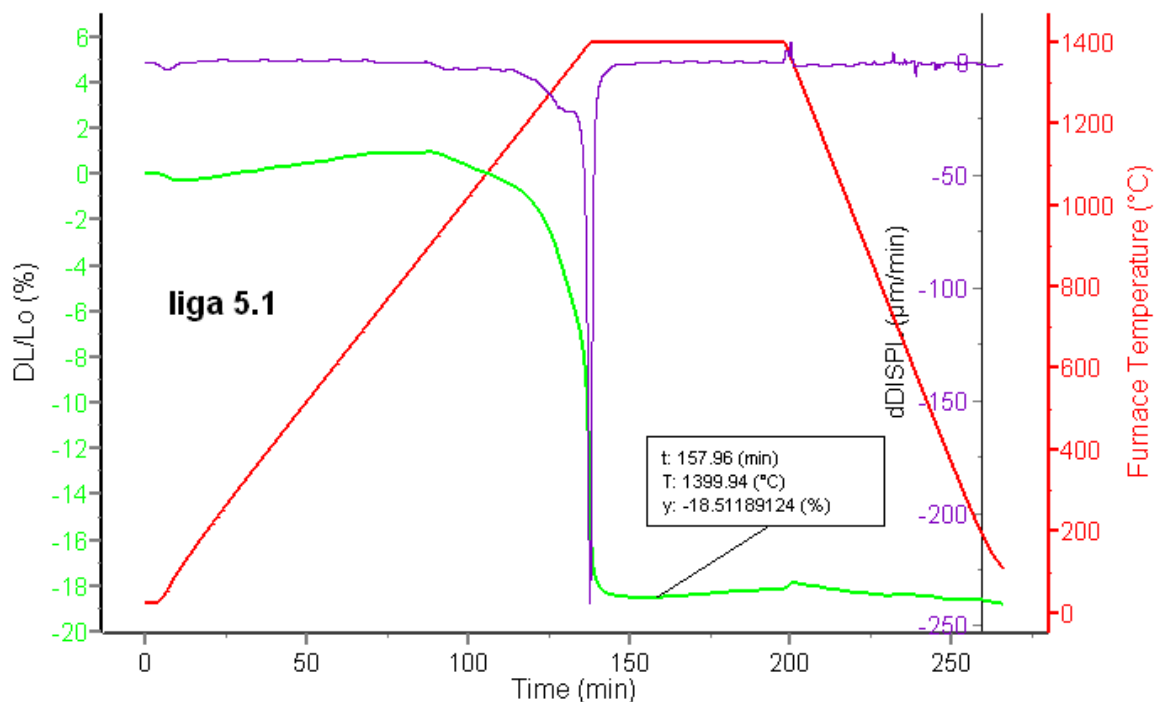
Fonte: Elaboração própria.

### 5.3.2. Análise da dilatometria da liga L5.1

Durante o processo de sinterização, a curva de variação dimensional relativa (DISPL%) da amostra da Liga 5.1 revela o ponto inicial da sinterização em cerca de 900 °C, e uma retração total de 18,51% ao final do ciclo térmico a 1400 °C. Esse comportamento evidencia uma densa e intensa consolidação microestrutural, associada a uma elevada difusão de massa, significativa eliminação de porosidade e formação de uma microestrutura compacta.

A curva roxa de taxa de variação (dDISPL) indica que, ao atingir 1400 °C, a amostra atinge a velocidade de retração máxima mais acentuada, de aproximadamente  $-230 \mu\text{m}/\text{min}$ , demonstrando que o processo de sinterização ocorria de forma extremamente ativa. Essa velocidade elevada de densificação sugere que a Liga 5.1 apresenta altíssima reatividade térmica, permitindo uma rápida consolidação e fechamento de poros, característica associada à presença de elementos metálicos de alta difusividade e possível presença de fase líquida. De maneira geral, o comportamento dilatométrico observado confirma que a Liga 5.1 possui excelente capacidade de densificação, favorecendo a formação de compósitos de alta densidade e baixa porosidade residual, aspectos essenciais para aplicações que exigem elevada resistência mecânica, estabilidade estrutural e resistência ao desgaste.

Gráfico 5 – Dilatometria da liga L5.1

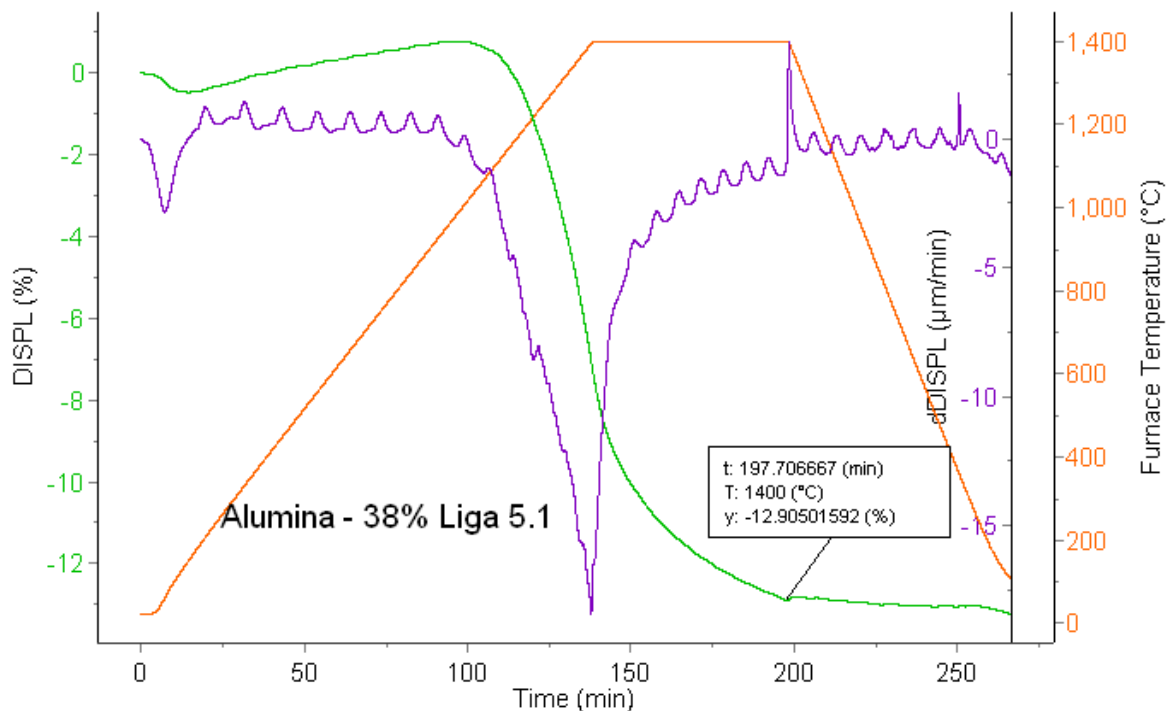


Fonte: Elaboração própria.

### 5.3.3. Análise da dilatometria do compósito A38L5.1

O curva de sinterização do compósito A38L5.1 (DISPL%) revela uma retração inicial a 1000 °C, totalizando 12,95% ao final do ciclo térmico a 1400 °C. Esse comportamento evidencia uma consolidação microestrutural densa e progressiva, associada à redução significativa da porosidade inicial e à formação de uma estrutura mais compacta e homogênea. A curva roxa de taxa de variação (dDISPL) indicou que, ao atingir 1400 °C, a amostra atinge a velocidade de retração máxima de aproximadamente  $-18 \mu\text{m}/\text{min}$ , demonstrando que o processo de sinterização ainda ocorria de forma ativa, porém de maneira menos efetiva em comparação à Liga 5.1 pura. Essa velocidade controlada de densificação sugere que o compósito A38L5.1 apresenta boa reatividade térmica, equilibrada por uma matriz cerâmica dominante (alumina), permitindo uma consolidação eficaz. Vale notar que este material mostra velocidades de retração intermediárias entre a alumina pura e a liga L5.1. De maneira geral, o comportamento dilatométrico observado confirma que o compósito A38L5.1 possui bom potencial de densificação, combinando alta densidade final e baixa porosidade residual, características essenciais para aplicações que exigem elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência ao desgaste.

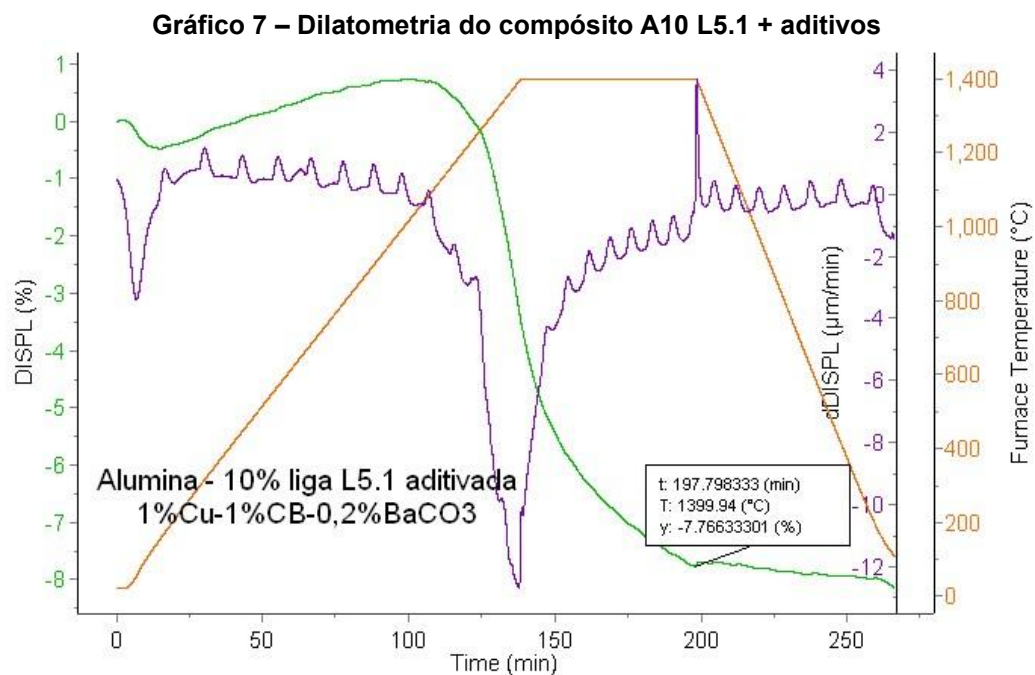
Gráfico 6 – Dilatometria do compósito A38L5.1



Fonte: Elaboração própria.

### 5.3.4. Análise da dilatometria do compósito A10L5.1

Durante o processo de sinterização, a curva de variação dimensional relativa (DISPL%) da amostra de alumina – 10% Liga L5.1 aditivada com 1%Cu, 1%CB e 0,2%BaCO<sub>3</sub> revelou uma retração total de 7,77% ao final do ciclo térmico a 1400 °C. Esse comportamento evidencia uma menor consolidação microestrutural, associada à redução da porosidade inicial e formação de uma estrutura pouco compacta, influenciada pela presença dos aditivos. A curva roxa de taxa de variação (dDISPL) indicou uma velocidade de retração máxima de apenas –5 µm/min, demonstrando que o processo de sinterização evolui de forma lenta. Essa velocidade reduzida de densificação sugere que a adição do aditivo metálico (Cu) e carbonáceos prejudicou a cinética de sinterização, favorecendo uma consolidação gradual e limitando a retração volumétrica intensa, coerentemente às menores densidades obtidas. De maneira geral, o comportamento dilatométrico observado confirma que o compósito aditivado não produz os efeitos promotores de sinterização da alumina.



Fonte: Elaboração própria.

**Tabela 11 - Resumo das análises das dilatometrias**

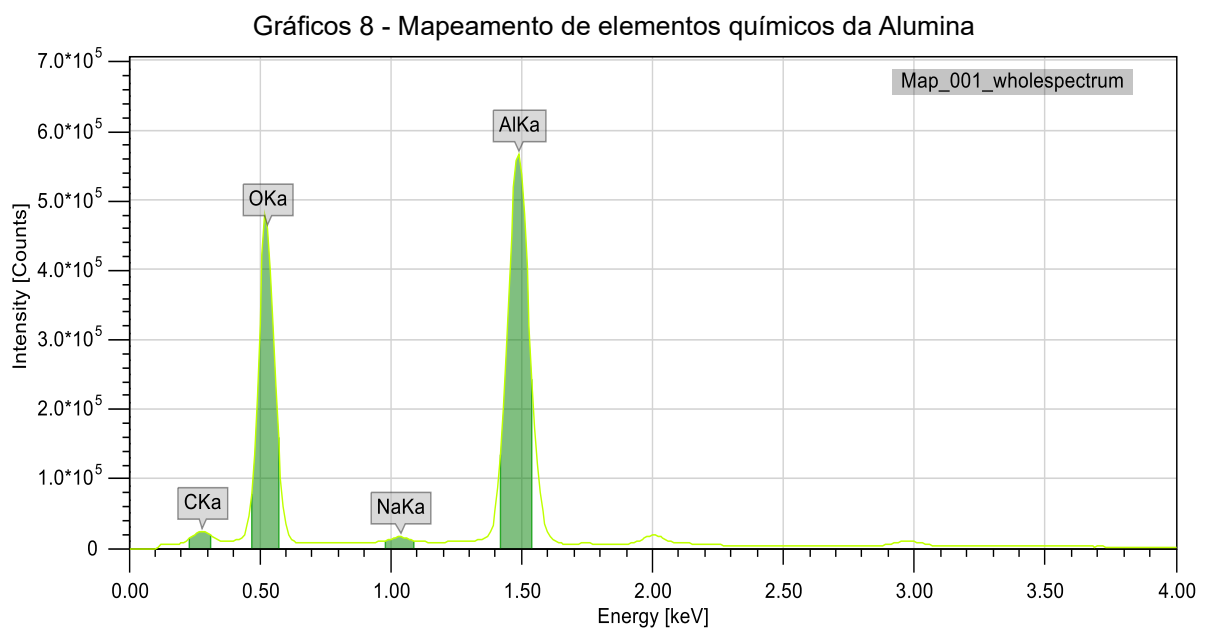
Amostra	Retração (%)	Interpretação principal
Alumina (Almatis)	- 9,36%	Sinterização sólida típica
Liga L5.1	- 18,51%	Sinterização intensa com provável fase líquida
A38L5.1	- 12,95%	Densificação intermediária entre alumina e L5.1
A10L5.1+aditivos	- 7,77%	Baixa retração

Fonte: Elaboração própria

## 5.4. Análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

### 5.4.1. Análise da alumina

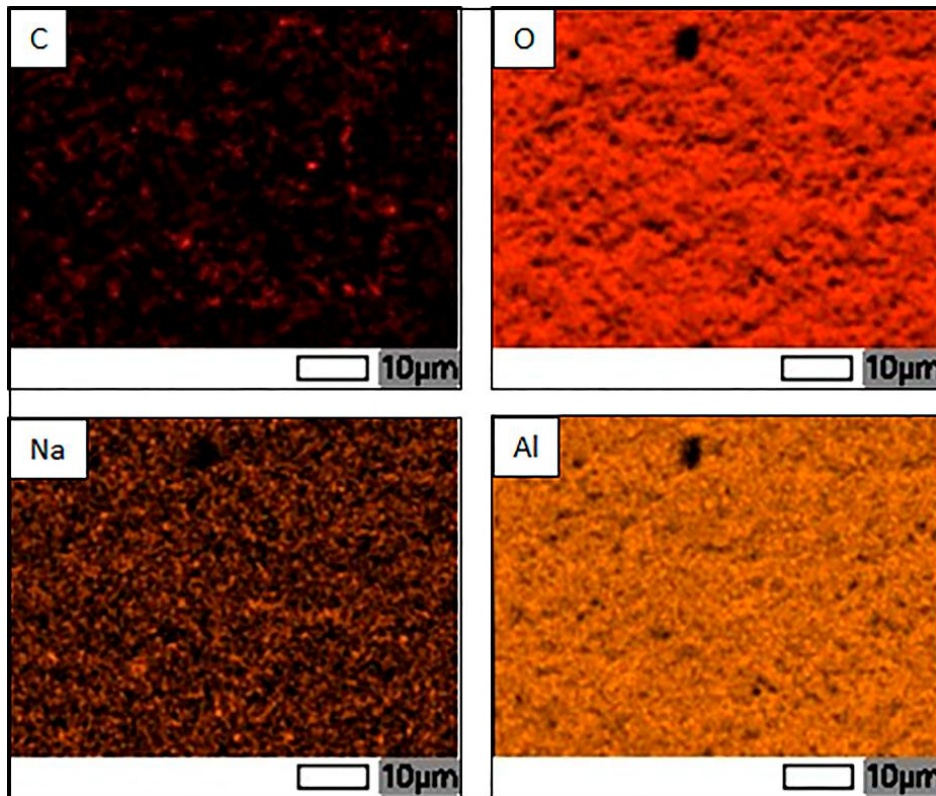
A amostra de alumina (Almatis) passou por uma análise de EDS (Energy Dispersive X-ray Detector) no MEV IT-200, gráfico 8, apresentando os respectivos picos de energia dos elementos oxigênio e alumínio. Traços de sódio são detectados, contudo é uma impureza comum nesse material. O pico de carbono também é mostrado, embora o sistema não tenha capacidade de quantificação de carbono, sendo irrelevante à análise.



Fonte: Elaboração própria.

Na figura 12 obtive o mapa de EDS das concentrações da alumina sinterizada. Os elementos encontrados nesta análise estão homogeneamente dispersos, enquanto o sinal de carbono aparece de forma pontual e deve ser considerado com ressalvas.

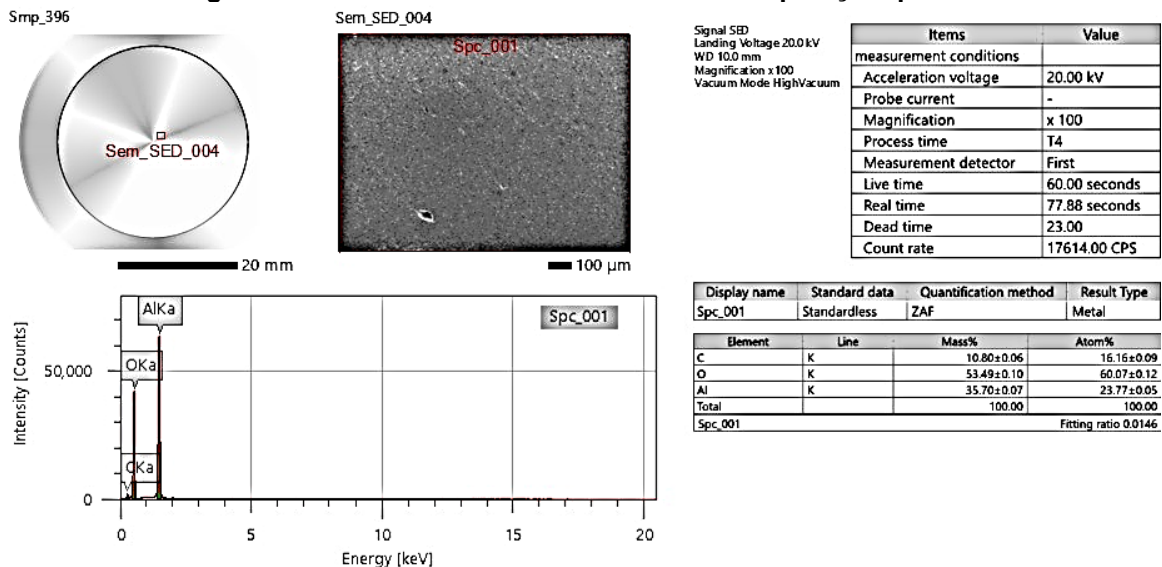
Figura 12 - Análise da Alumina e seus elementos



Nota: C – Carbono; O – Oxigênio; Na – Sódio; Al – Alumínio  
 Fonte: Elaboração própria.

O resultado da análise elemental do detector de EDS da alumina em 100x de ampliação, oferecendo uma visão geral da topografia da superfície. Foram detectados os seguintes elementos químicos (em porcentagem atômica), conforme a Figura 13: carbono ( $16,16 \pm 0,09$ ), oxigênio ( $60,07 \pm 0,12$ ), alumínio ( $23,77 \pm 0,05$ ).

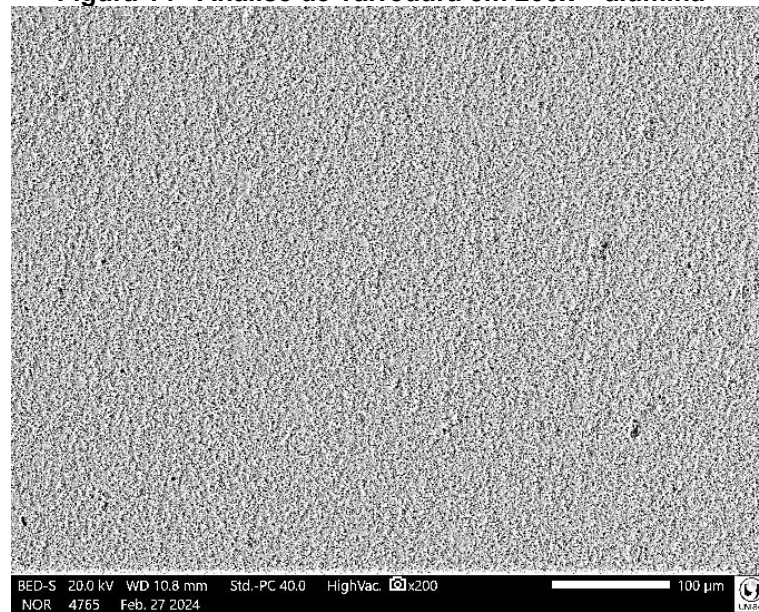
Figura 13 - Alumina sinterizada SEM-SED: Composição química



Fonte: Elaboração própria.

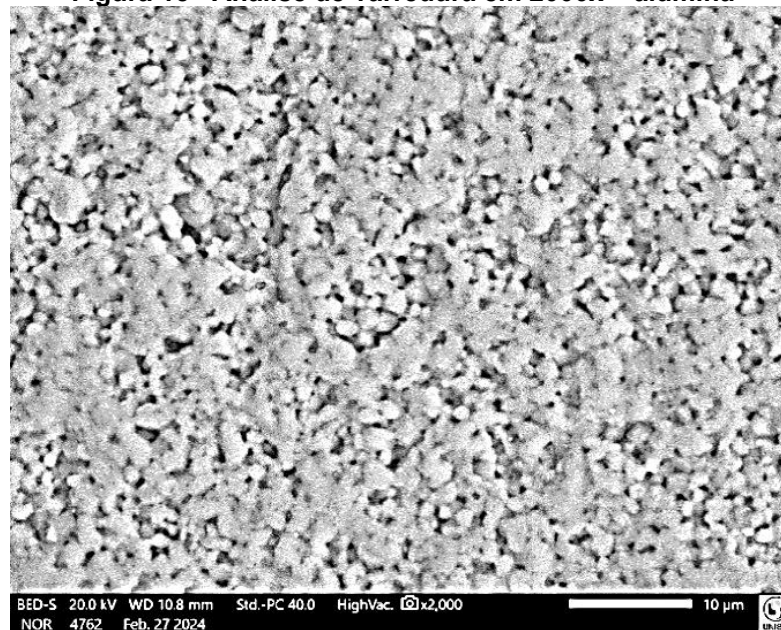
A morfologia da superfície, observada na figura 14 - SEM, indica uma estrutura homogênea, com certa porosidade na área analisada. A figura 14 e 15 mostram 2 imagens com diferentes aumentos da alumina sinterizada a 1400°C. Observa-se no maior aumento (2000x) os pescoços entre as partículas em função do processo de sinterização. O material é relativamente denso e com pequeno tamanho de partícula, resultado do refinamento do pó de alumina empregado ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

**Figura 14 - Análise de varredura em 200x – alumina**



Fonte: Elaboração própria.

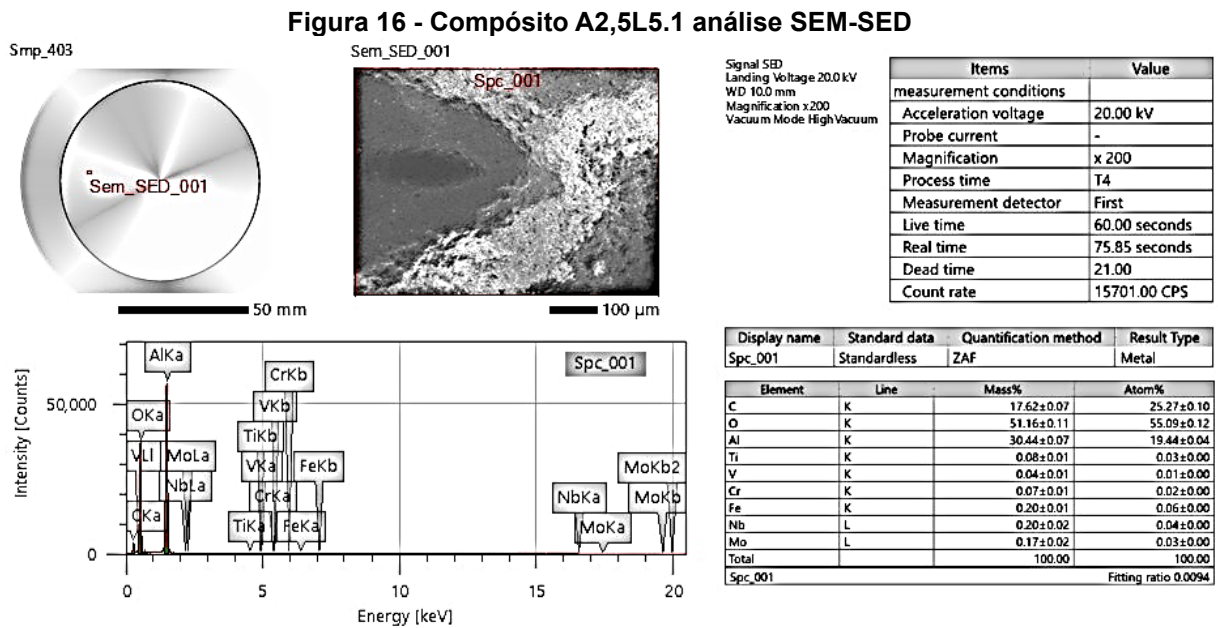
**Figura 15 - Análise de varredura em 2000x – alumina**



Fonte: Elaboração própria.

### 5.4.2. Análise dos compósitos

A figura 16 trata da análise do compósito A2,5L5.1 e mostra regiões claras relativas á presença dos metais da liga 5.1 (% em massa): ,titânio ( $0,03 \pm 0,00$ ), vanádio ( $0,01 \pm 0,00$ ), cromo ( $0,02 \pm 0,01$ ), ferro ( $0,06 \pm 0,01$ ), nióbio ( $0,04 \pm 0,02$ ), molibdênio ( $0,03 \pm 0,00$ ).



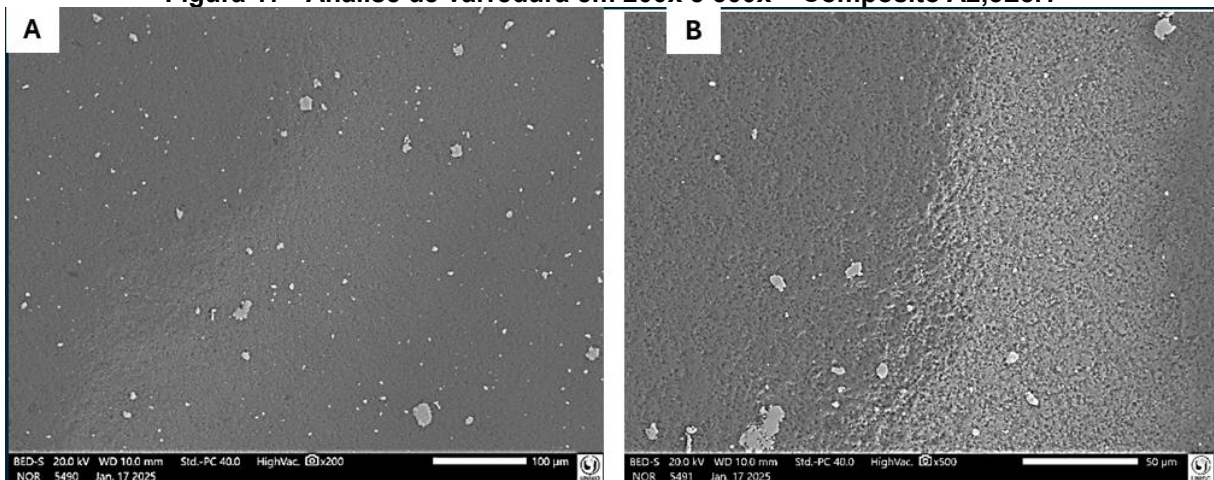
Fonte: Elaboração própria.

A figura 17a 17b é resultado da varredura em 200x e 500x realizado pelo MEV-EDS análise da superfície do compósito A2,5L5.1.

Em ambas as imagens, são visíveis partículas dispersas de tamanhos variados na superfície do material. Essas partículas aparecem mais evidentes na ampliação de 200x e se tornam ainda mais definidas em 500x. A distribuição parece ser relativamente homogênea, mas há uma leve concentração maior de partículas em algumas regiões, o que pode sugerir a agregação de partículas da liga L5.1.

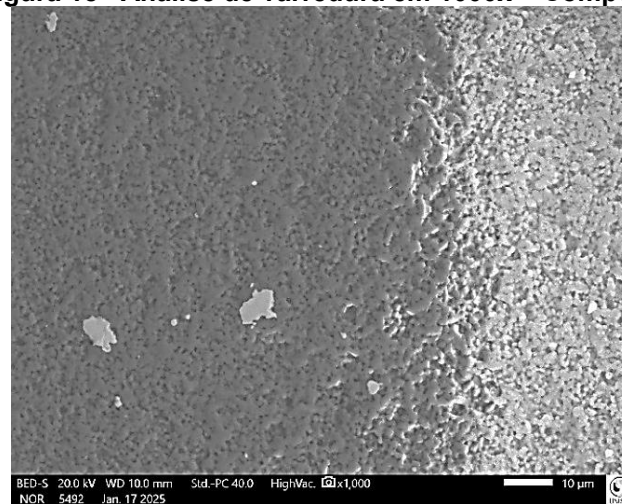
Já a figura 18 apresenta uma análise do cermet A2,5L5.1 com ampliação de 1000x O cermet A2,5 L5.1 apresentou distribuição homogênea da fase metálica em matriz de alumina. A baixa quantidade de liga (2,5%) resultou em pequenas ilhas metálicas bem ancoradas e sinterização eficaz. Essa microestrutura explica o efeito sinérgico observado na dureza: a fase metálica atua como agente de difusão e redução de porosidade, sem comprometer a rigidez da alumina.

**Figura 17 - Análise de varredura em 200x e 500x – Compósito A2,5L5.1**



Fonte: Elaboração própria.

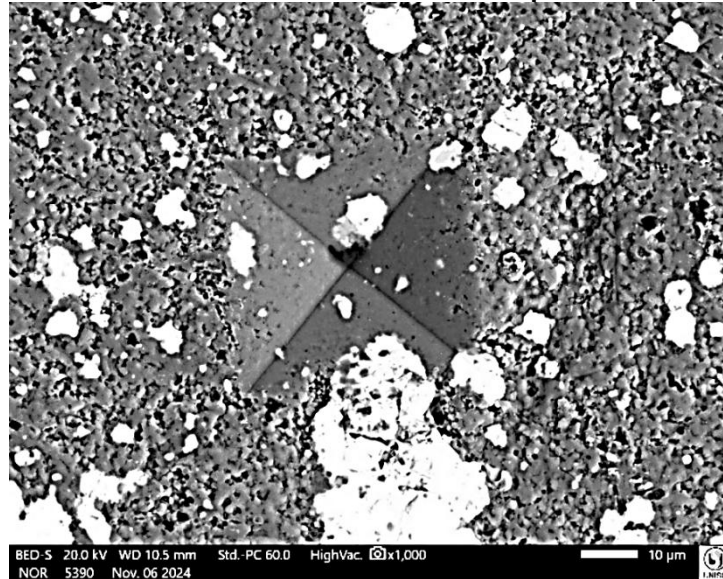
**Figura 18 - Análise de varredura em 1000x – Compósito A2,5L5.1**



Fonte: Elaboração própria.

O destaque central da figura 19 é uma marca em formato de pirâmide, típica de um teste de micro dureza Vickers. A ausência de trincas radiais junto aos vértices da impressão sugere que o material pode apresentar uma boa tenacidade e resistência ao impacto, ao menos nas condições de teste. O modo de detecção usado no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), nesse caso é "Backscattered Electron Detector" (BED), ou Detector de Elétrons Retroespalhados. Áreas claras indicam elementos de número atômico elevado (elementos metálicos mais pesados, como molibdênio e nióbio) enquanto as áreas escuras indicam elementos de número atômico baixo (elementos mais leves como o carbono, oxigênio e alumínio). Não se observa destacamento entre as fases alumina e as partículas de liga 5.1 incluídas na indentação, o que indica uma forte ligação entre as fases.

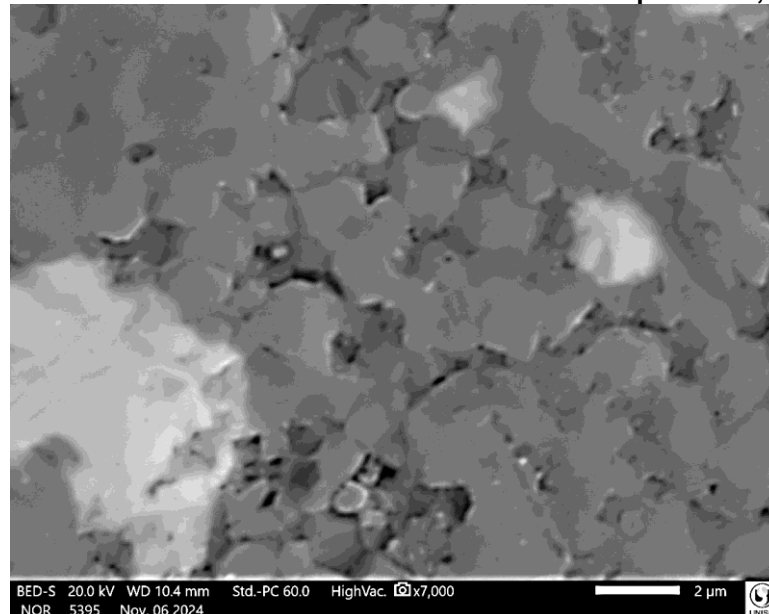
**Figura 19 - Análise de varredura em 1000x - BED Compósito A2,5L5.1 - indentação**



Fonte: Elaboração própria.

Conforme a figura 20 o tamanho médio das partículas parece ser da ordem de 1–2 μm. A superfície apresenta uma textura granular referente às partículas originais do material, onde os pontos pretos indicam os poros existentes no compósito. Como salientado anteriormente, as partículas claras são de liga 5.1, de maior número atômico médio.

**Figura 20 - Análise de varredura em 7000x - BED Compósito A2,5L5.1**

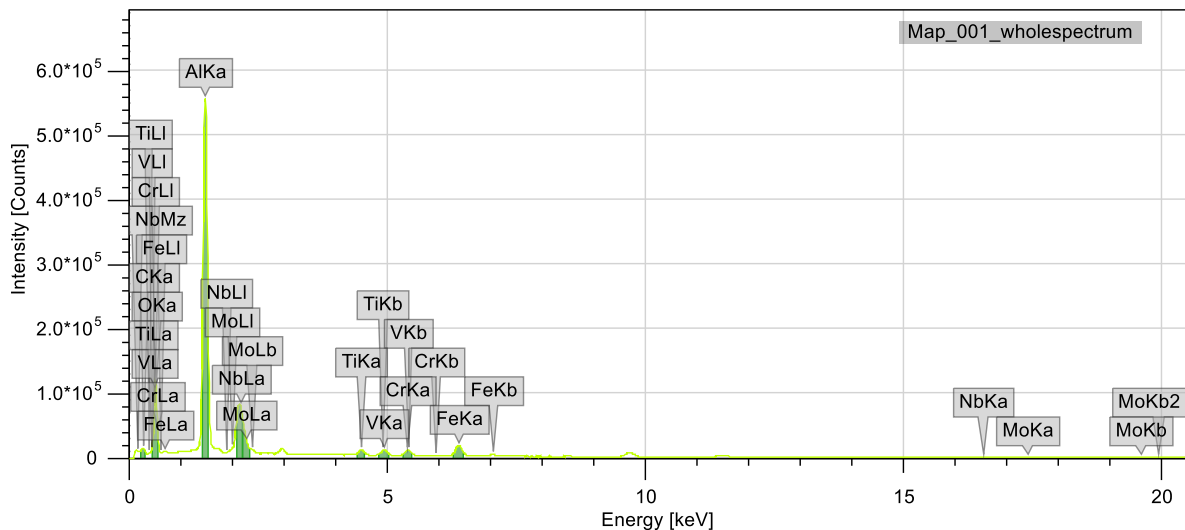


Fonte: Elaboração própria.



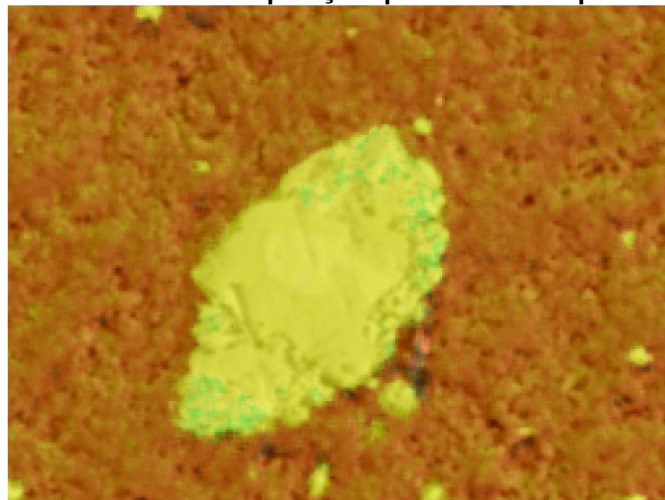
O gráfico nº10 se refere ao resultado da análise de varredura superficial eletrônica, refere-se ao compósito A5L5.1, onde a maior concentração que se apresenta é alumina, seguida do titânio e demais elementos como cromo, vanádio, ferro, molibdênio e nióbio. O alumínio parece estar ausente ou em baixa concentração na partícula de liga 5.1, indicando que houve alguma segregação deste elemento para o exterior da partícula de liga durante a sinterização em altas temperaturas. O mapa de concentrações metálicas no interior da partícula de liga mostra igualmente que há uma separação de fases na estrutura durante a sinterização.

**Gráfico 10 - Mapeamento dos elementos químicos do compósito A5L5.1**



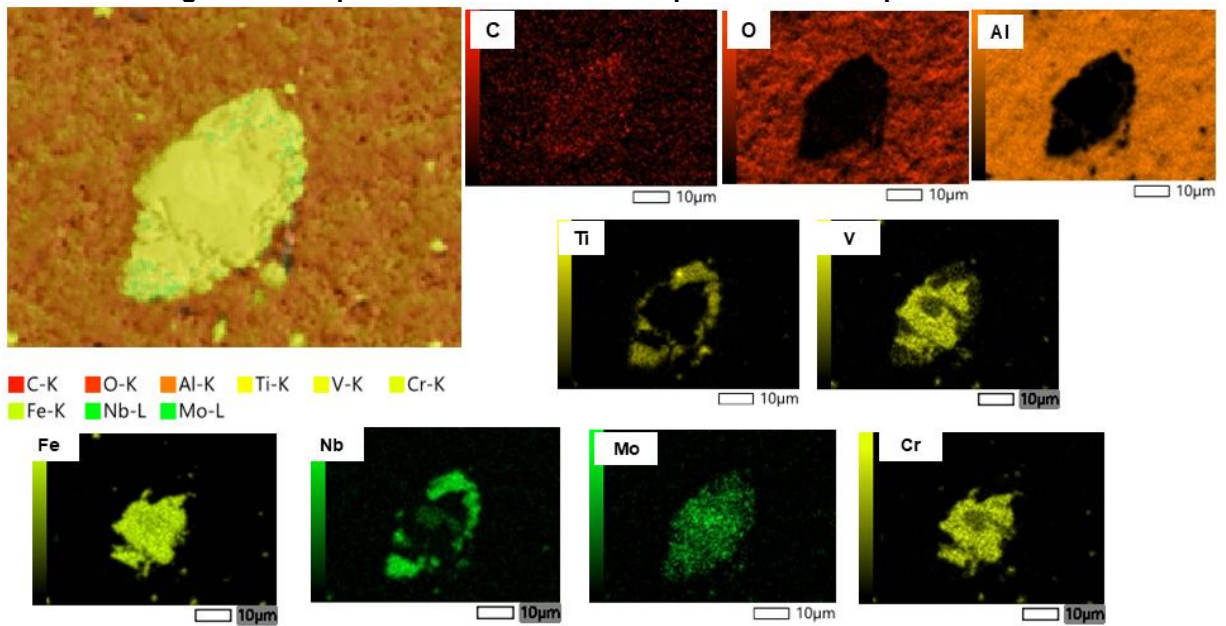
Fonte: Elaboração própria

**Figura 22 - Análise da composição química do compósito A5L5.1**



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 23 - Mapeamento dos elementos químicos do compósito A5L5.1**



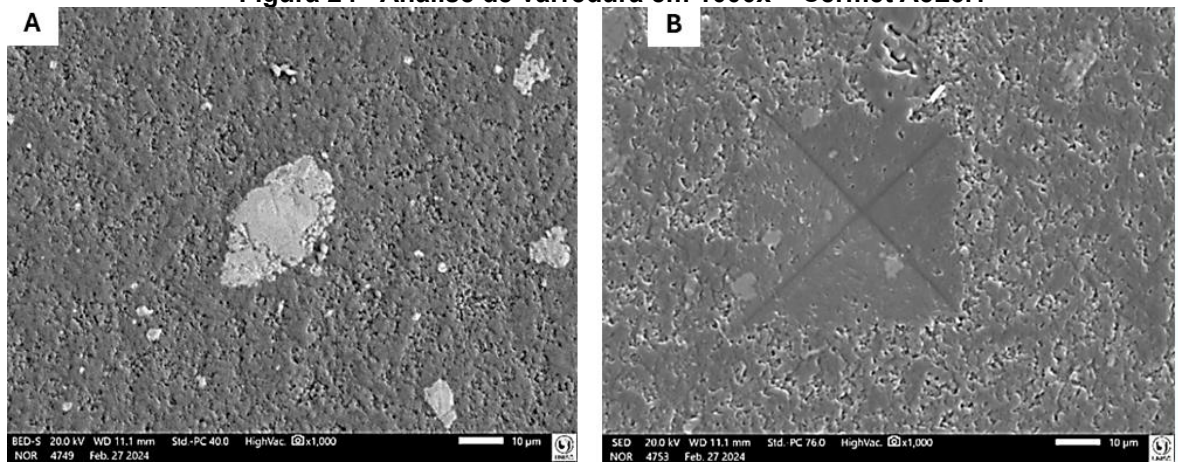
Fonte: Elaboração própria.

Observa-se a formação de alguma fase ou liga preferencial entre Nb e Ti nesse caso após a sinterização em alta temperatura, indicando que a liga original L5.1 sofreu decomposição.

A figura nº23 colorida mostra a distribuição dos elementos presentes na amostra. A região em destaque da liga 5.1 apresenta uma concentração maior de elementos como Fe, Nb e Mo, e ausência de oxigênio, indicando que é metálica, enquanto que a matriz é alumina. A imagem de concentração de elementos na partícula de liga 5.1 sugere uma possível segregação de fases ou interação na interface da matriz.

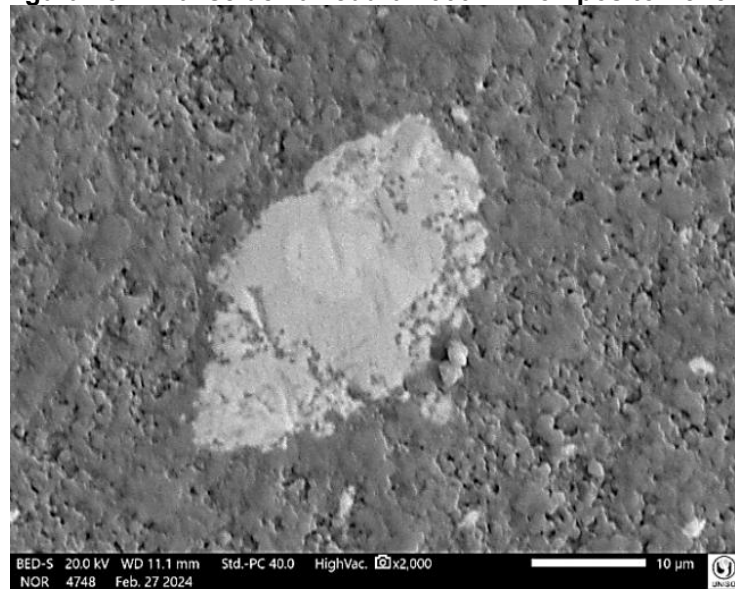
A superfície da figura 24a mostra os grãos e partículas originais da alumina (cinzas) e de liga 5.1 com contraste claro. Há partículas de diferentes tamanhos distribuídas pela imagem, com destaque para uma partícula maior no centro, de contraste mais claro (devido a maior refletância de elétrons, indicando maior número atômico médio).

**Figura 24 - Análise de varredura em 1000x – Cermet A5L5.1**



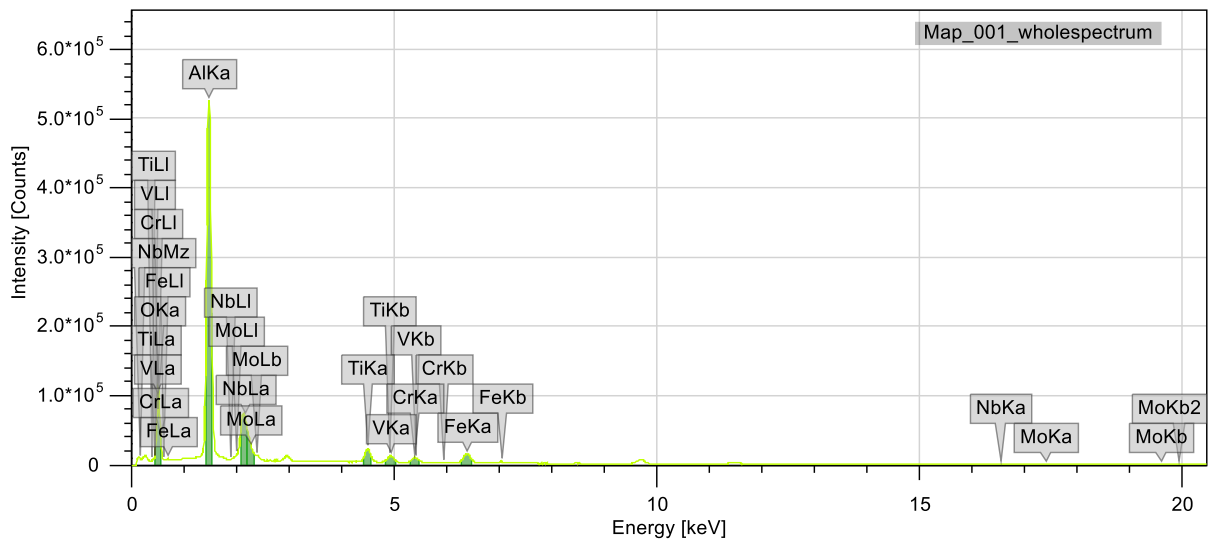
Fonte: Elaboração própria.

**Figura 25 - Análise de varredura 2000x – Compósito A5L5.1**



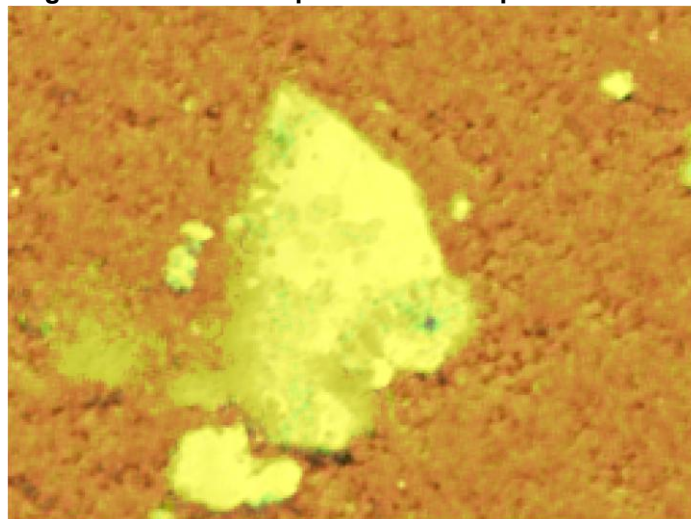
Fonte: Elaboração própria.

O gráfico nº11 se refere ao resultado da análise de varredura superficial eletrônica do compósito A10L5.1, com composição de alumina e a liga L5.1, onde a maior concentração que se apresenta é alumínio, seguida do titânio e demais elementos como cromo, vanádio, ferro, molibdênio e nióbio.

**Gráfico 11 - Análise de superfície do compósito A10L5.1**

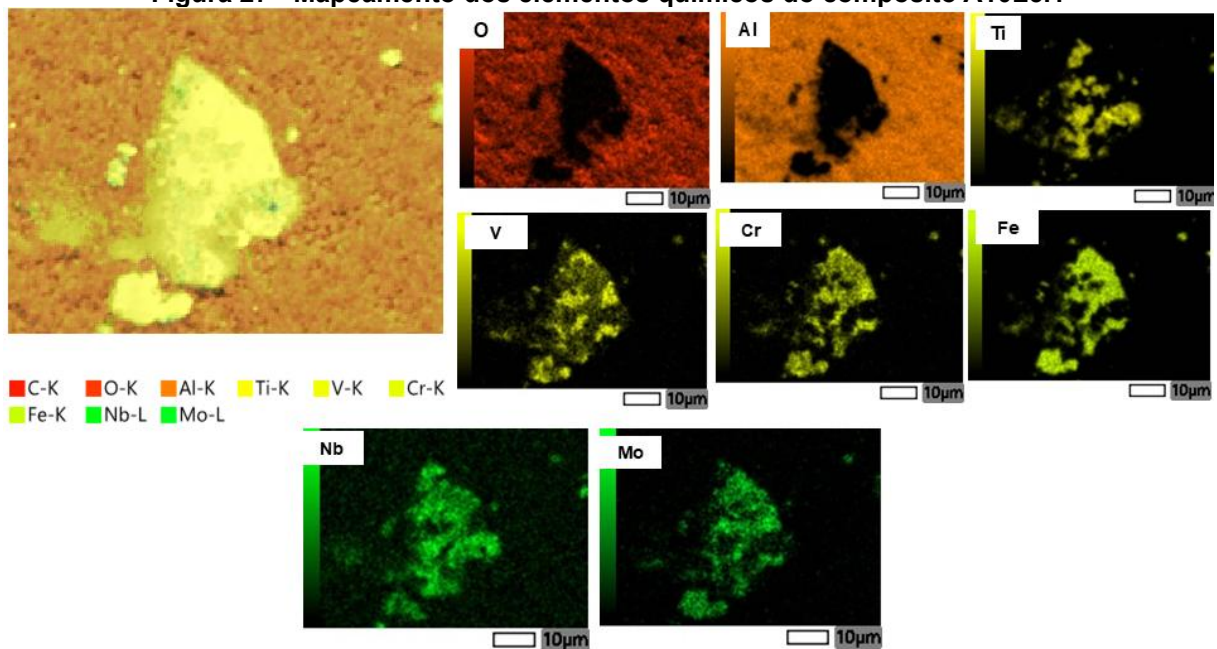
Fonte: Elaboração própria.

Na figura nº26, os elementos químicos oxigênio e alumínio se apresentam em torno da partícula metálica, enquanto que vanádio, titânio, cromo, ferro, nióbio e molibdênio, se apresentam concentrados na partícula no centro da cermet A10L5.1. Mais uma vez, o alumínio, que é componente da liga 5.1, encontra-se em baixo teor na partícula de liga resultado de segregação por difusão para o exterior da partícula. Ti e, parcialmente, V, são segregados em relação aos outros elementos de liga.

**Figura 26 - Análise superficial do compósito A10L5.1**

Fonte: Elaboração própria.

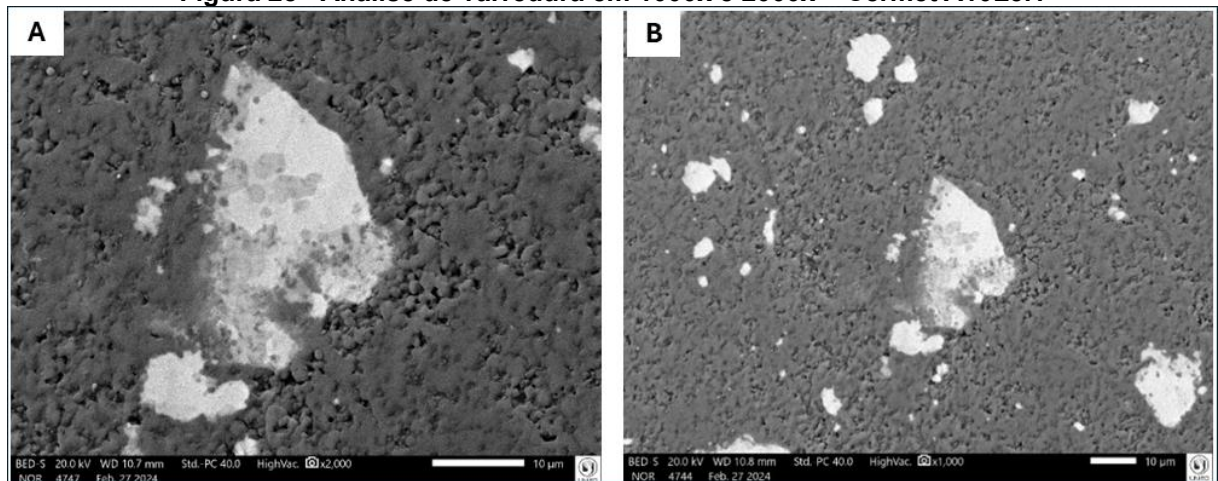
**Figura 27 - Mapeamento dos elementos químicos do compósito A10L5.1**



Fonte: Elaboração própria.

A figura 28 mostra as microestruturas do compósito A10L5.1 sinterizado com ampliação de 1000x(28a) e 2000x(28b).

**Figura 28 - Análise de varredura em 1000x e 2000x – Cermet A10L5.1**

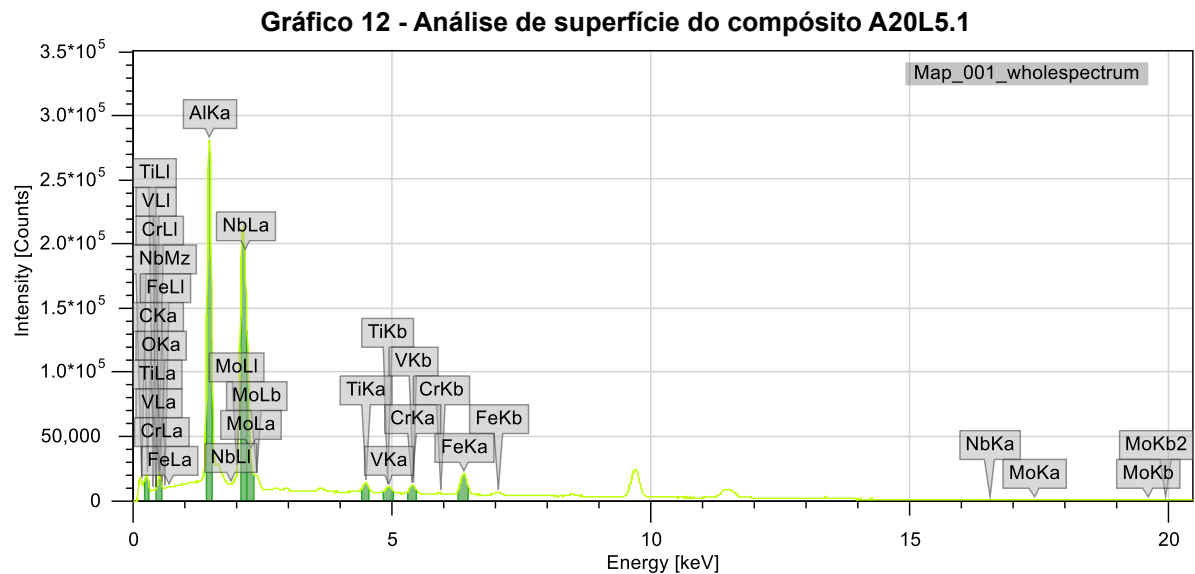


Fonte: Elaboração própria.

Este compósito apresenta uma boa compatibilidade entre as fases e continuidade interfacial, indicando que as fases metálicas têm boa molhabilidade em relação à cerâmica.

O gráfico nº12 se refere ao resultado da análise de varredura superficial eletrônica refere-se ao compósito A20L5.1, onde a sua composição inclui alumínio,

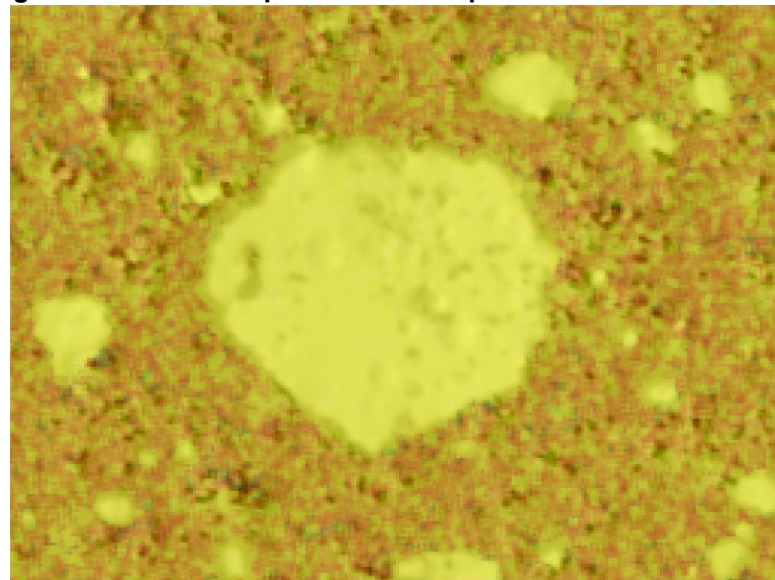
presente tanto na matriz de alumina como na liga, titânio, cromo, vanádio, ferro, molibdênio e nióbio.



Fonte: Elaboração própria.

A figura 29 e 30 mostra a análise de mapa EDS da amostra A20L5.1, revelando a concentração de cada elemento nas fases.

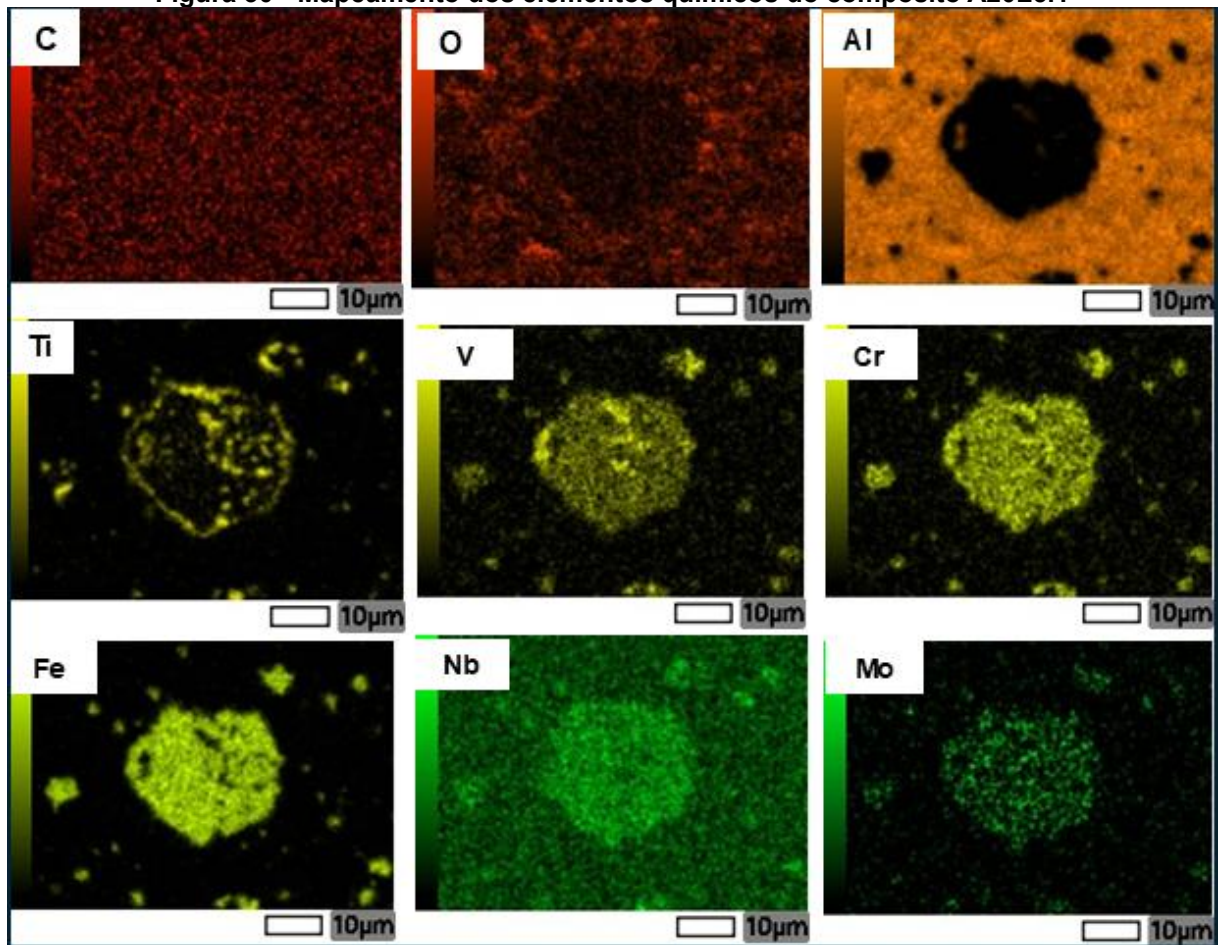
**Figura 29 - Análise superficial do compósito A20L5.1 sinterizada**



■ C-K   ■ O-K   ■ Al-K   ■ Ti-K   ■ V-K   ■ Cr-K  
■ Fe-K   ■ Nb-L   ■ Mo-L

Fonte: Elaboração própria.

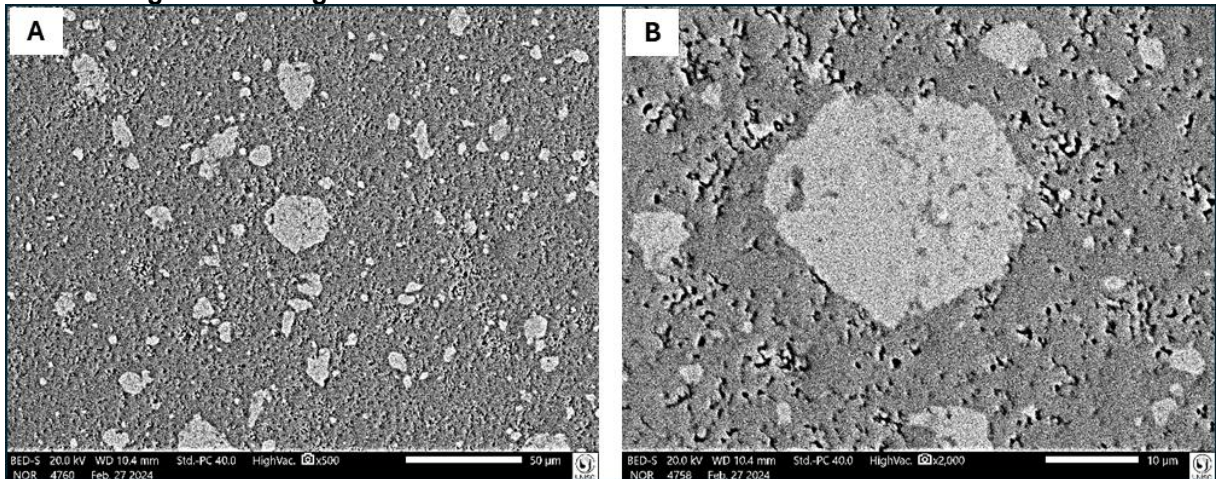
Figura 30 - Mapeamento dos elementos químicos do compósito A20L5.1



Fonte: Elaboração própria.

Na figura 30, o alumínio se apresenta em torno do cermet, ou seja, localizado no constituinte alumina. Já titânio, vanádio, cromo, ferro, nióbio e molibdênio, mostram-se concentrados na partícula de liga 5.1 do cermet A20L5.1. Existe alguma separação de elementos em certas regiões do interior da partícula, indicando que novas fases se formaram na liga devido à alta temperatura.

A figura 31 mostra a microestrutura da amostra A20L5.1 com distribuição de partículas da liga L5.1 de campo claro entre 10 µm a 100 µm.

**Figura 31 - Imagem de MEV com aumentos de 500x e 2000x– Cermet A20L5.1**

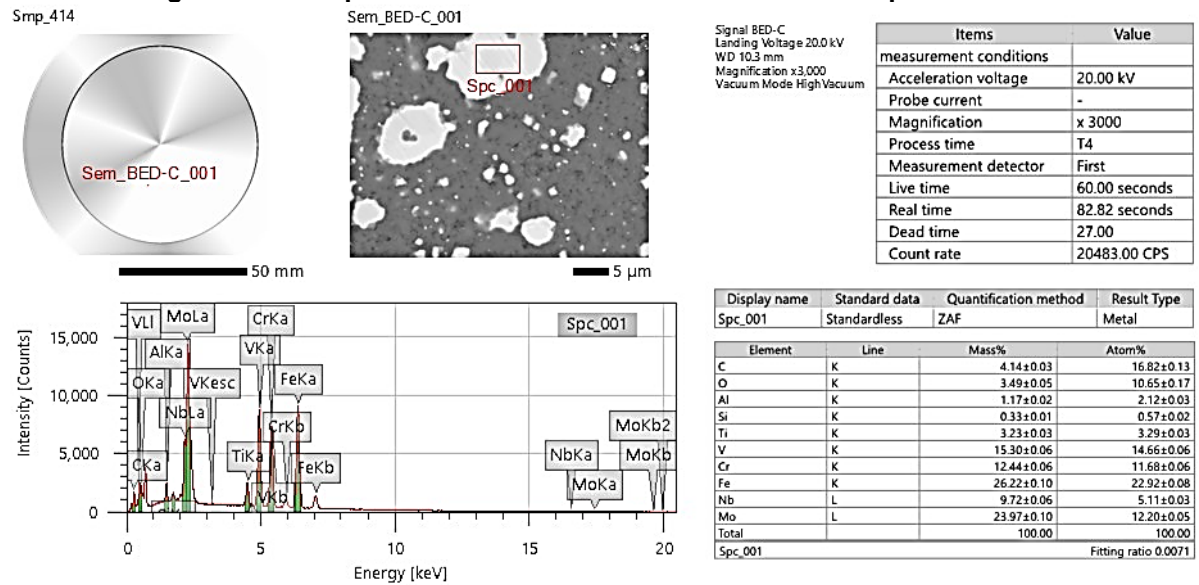
Fonte: Elaboração própria.

Mais uma vez, a continuidade de interfaces entre alumina e liga L5.1 é observada nas figuras.

A figura 32 foi analisada no microscópio eletrônico de varredura em eletrons retroespalhados a 100% (BED) do compósito A38L5.1, cuja área de medida foi dimensionada dentro da partícula de liga L5.1. Os elementos químicos metálicos são quantificados em teores próximos à liga original, como, vanádio ( $14,66 \pm 0,06$ ), cromo ( $11,68 \pm 0,06$ ), ferro ( $22,92 \pm 0,08$ ), molibdênio ( $12,20 \pm 0,05$ ), e menor quantidade de alumínio ( $2,12 \pm 0,03$ ), nióbio ( $5,11 \pm 0,03$ ) e titânio ( $3,29 \pm 0,03$ ). Este fato sugere que a liga perde esses último elementos por difusão e oxidação parcial em direção à fase alumina.

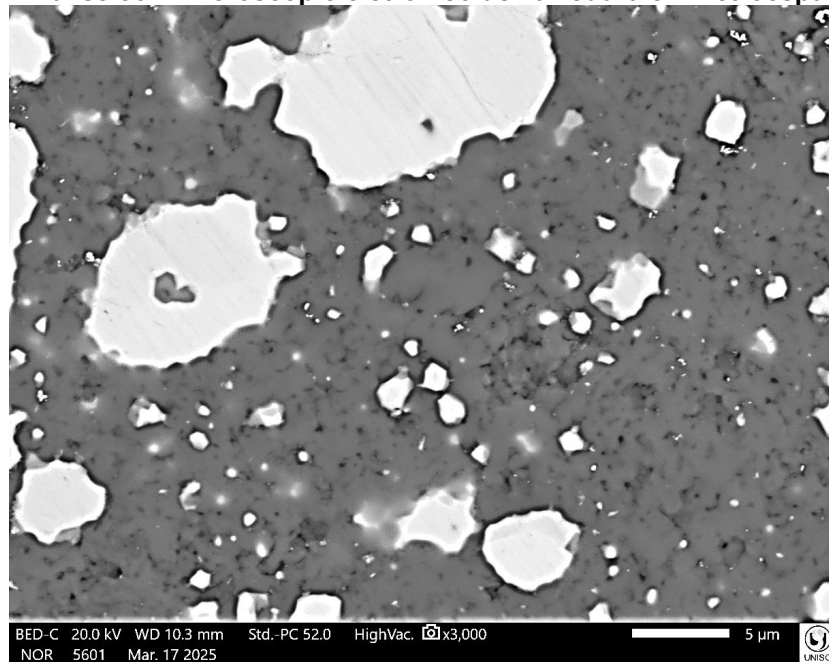
Por sua vez, a figura 32 apresenta o compósito A38L5.1, onde as partes claras representam a liga L5.1, as partes em cinza são alumina e os pontos escuros são os poros. Nota-se uma transição de fase entre a liga L5.1 e alumina em algumas interfaces entre as fases.

**Figura 32 - Compósito A38L5.1 análise Sem-BED – Retroespalhado 100%**



Fonte: Elaboração própria

**Figura 33 - Análise com microscópio eletrônico de varredura em Retroespalhado 100%**

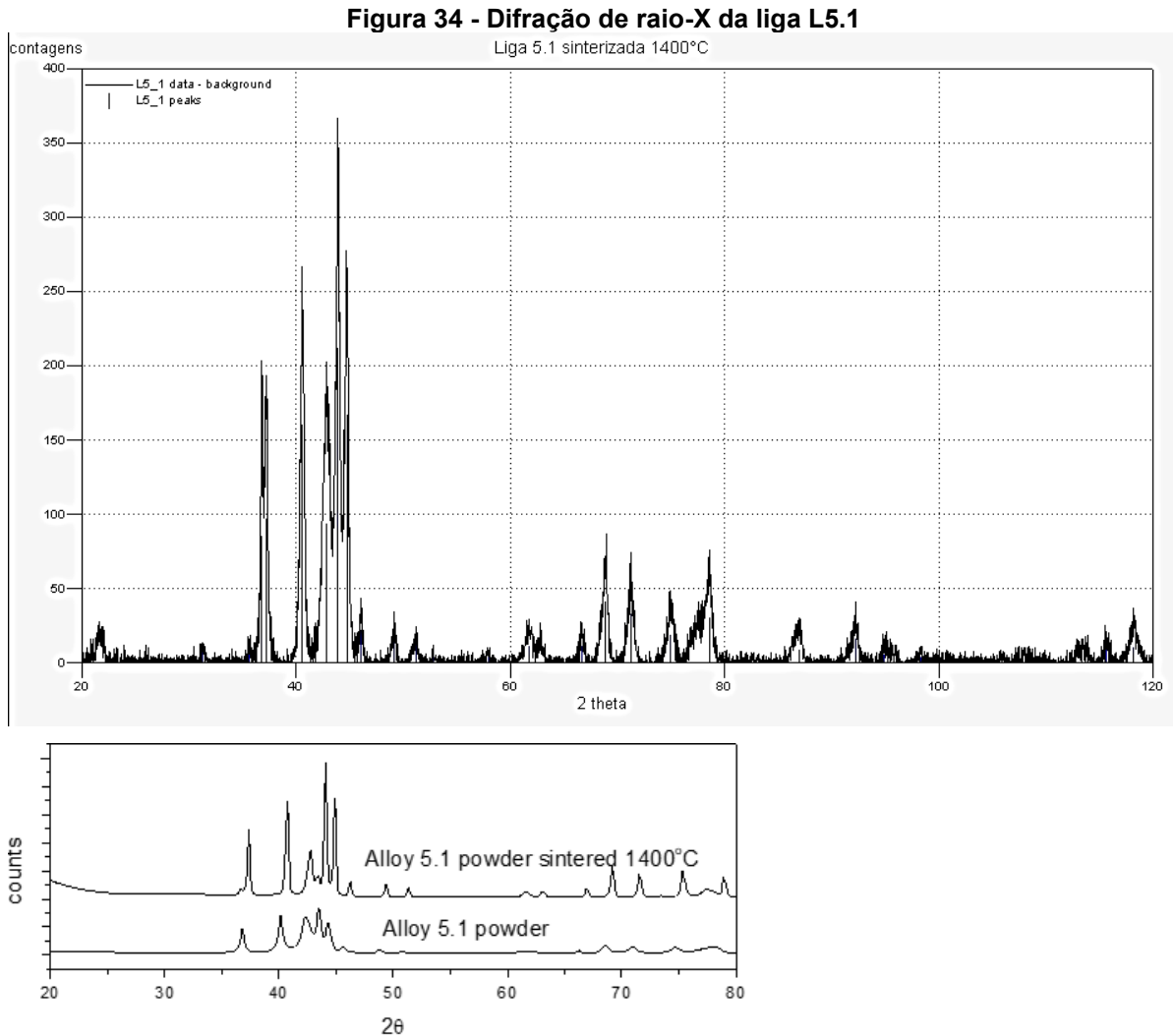


Fonte: Elaboração própria.

Os tamanhos de partícula de liga 5.1 no cermet são compatíveis com o tamanho médio medido conforme a Figura 33, comparado com análise realizada no MEV para os compósitos A2,5L5.1, A5L5.1, A10L5.1 e A20L5.1.

### 5.5. Análise de difração de raio X (DRX)

Na figura 34 tem-se o resultado de DRX da liga L5.1 após sinterização a 1400 °C, realizado no equipamento Rigaku Miniflex.



Fonte: Adaptado de (RESTIVO, 2025)

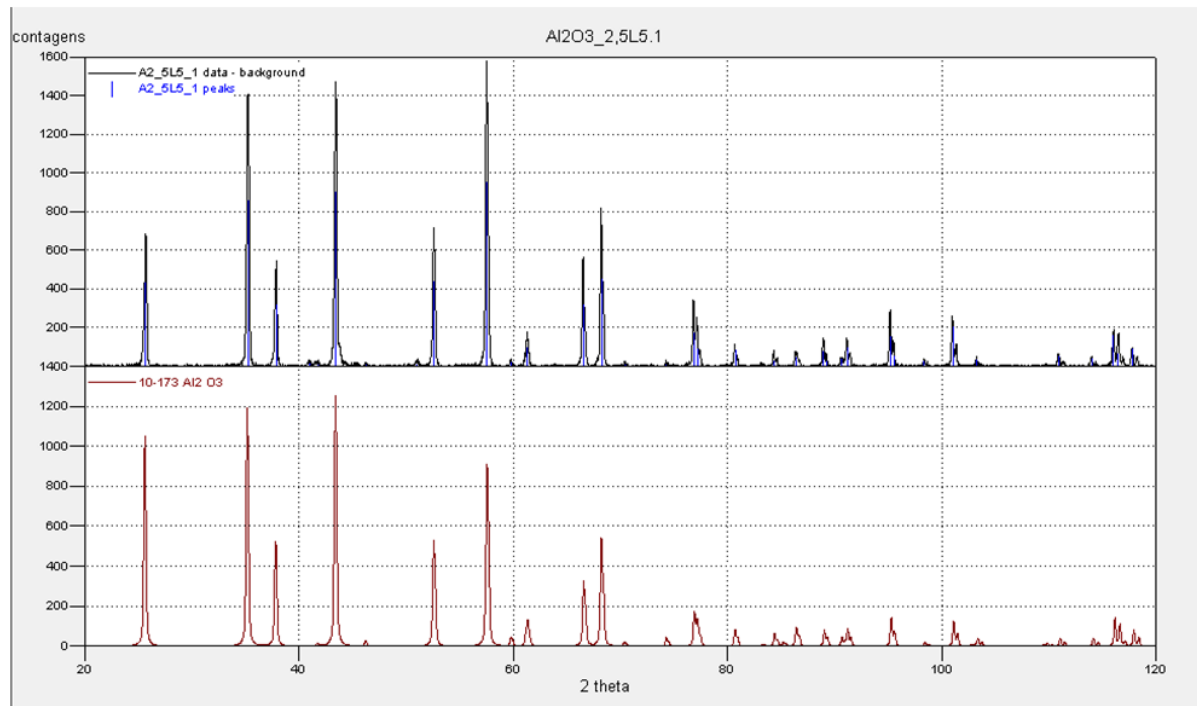
O padrão de difração evidencia a presença de múltiplos picos de alta intensidade concentrados em ângulos  $2\theta$  de 37, 41 e 43°, além de picos adicionais distribuídos entre 60° e 90°. Essa distribuição é característica de ligas metálicas contendo 2 ou mais fases no sistema CCC. Durante o aquecimento a 1400 °C, a elevada energia térmica promoveu intensa difusão atômica entre os elementos constituintes da liga. Como resultado, ocorreram reações em estado sólido levando à formação de novas fases de ligas decompostas. Em ligas metálicas, pares de elementos de liga mostram interações por vezes atrativas e outras repulsivas, resultado das energias livres de formação de intermetálicos binários. É possível ter-

se a formação de compostos intermetálicos de alta estabilidade, que possuem energia livre mais negativa, como FeTi, FeNb, FeCr, FeMo, AlTi, CrTi, TiNb, entre outros (RESTIVO, 2019; TROPAREVSKY, 2015). A formação dessas novas fases é evidenciada pela multiplicidade e pela variação de intensidade dos picos de difração. Esses resultados encontram respaldo nas análises de mapas de concentrações EDS no MEV. Por exemplo, na Figura 22, Ti e Nb parecem estar associados e podem ter formado o intermetálico TiNb.

A preservação de picos intensos relacionados a planos típicos de CCC em ferro, cromo, molibdênio e nióbio sugere que a estrutura cristalina base foi, em parte, mantida, embora modificada pela incorporação de elementos adicionais e pela formação de compostos complexos. A presença de titânio e vanádio, elementos conhecidos por sua alta reatividade a altas temperaturas, favorece a formação de intermetálicos duros e estáveis. Portanto, o gráfico de DRX da Liga 5.1 comprova que a sinterização a 1400 °C promoveu significativas transformações estruturais, resultando em uma microestrutura multifásica composta por intermetálicos e novas fase de liga. Essa configuração microestrutural é fundamental para o desempenho da liga, especialmente no que tange à obtenção de elevada dureza e resistência ao desgaste.

A figura 35 apresenta o difratograma de raios X obtido para a amostra composta por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com adição de 2,5% em massa da Liga 5.1, após sinterização a 1400 °C. A Liga 5.1, conforme descrito na Tabela 2, é constituída por ferro (Fe), cromo (Cr), molibdênio (Mo), alumínio (Al), nióbio (Nb), vanádio (V) e titânio (Ti) em proporções atômicas específicas, com destaque para o ferro como elemento majoritário.

**Figura 35 - DRX do composto A2,5L5.1**



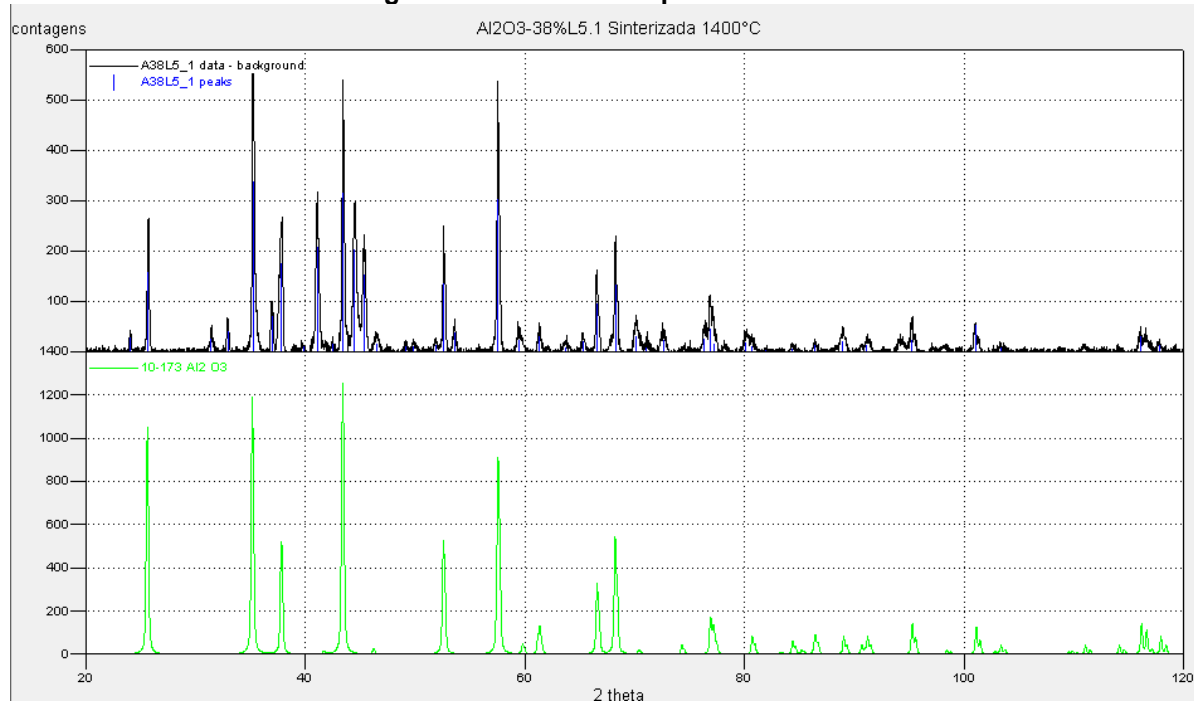
Fonte: Elaboração própria.

O padrão de difração revela a predominância de picos intensos correspondentes à fase de alumina corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), cuja assinatura é evidenciada pelos picos característicos do padrão de referência (ICDD 10-173). Esses picos concentram-se principalmente entre  $30^\circ$  e  $50^\circ$   $2\theta$  e entre  $60^\circ$  e  $90^\circ$   $2\theta$ , intervalos típicos da alumina sinterizada. A sobreposição de pequenos picos adicionais de menor intensidade, detectados em ângulos que não corresponde àqueles do corindon indica a presença de liga L5.1 dispersa em pequena quantidade.

A análise também indica que, apesar da adição da liga, a estrutura cristalina da alumina foi majoritariamente preservada, demonstrando elevada estabilidade térmica da matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A figura 36 apresenta o difratograma de raios X obtido para a amostra composta por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com adição de 38% em massa da Liga 5.1, sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$ . A Liga 5.1, conforme especificado na Tabela 2, é formada por ferro (Fe), cromo (Cr), molibdênio (Mo), alumínio (Al), nióbio (Nb), vanádio (V) e titânio (Ti) em proporções atômicas definidas, destacando-se o ferro como elemento majoritário.

**Figura 36 - DRX do compósito A38L5.1**

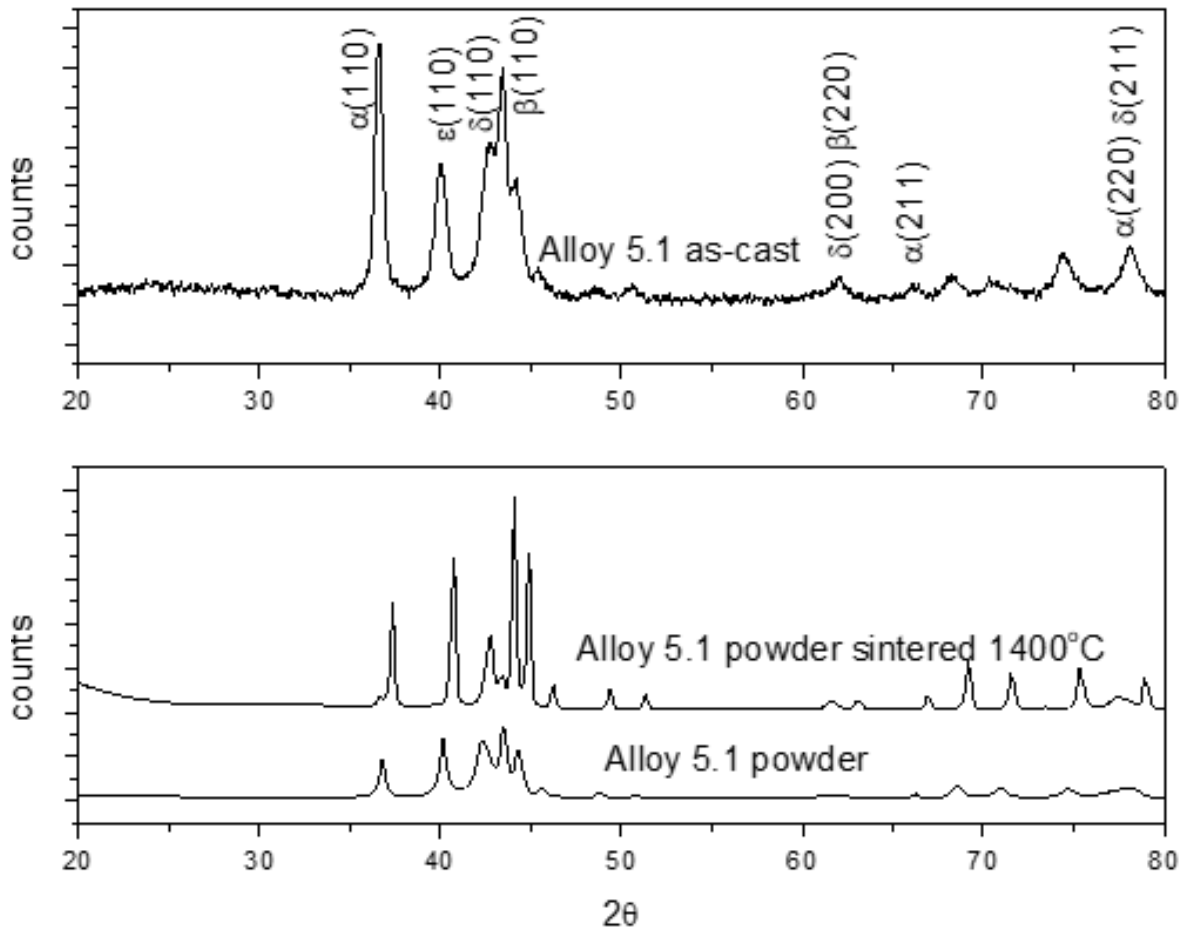


Fonte: Elaboração própria.

O padrão de difração revela a coexistência de múltiplas fases cristalinas em conjunto com os picos característicos da fase alumina coríndon ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ICDD 10-173). A intensidade relativa dos picos de alumina é reduzida em comparação à amostra pura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando a diminuição da fração volumétrica da matriz cerâmica em função da alta adição metálica. Não obstante, os picos de alumina corundun são levemente deslocados para maiores ângulos, indicando que a fase cerâmica solubilizou certos metais reativos por difusão. Observa-se uma distribuição significativa de picos adicionais referentes à liga L5.1 (vide Figura 33), especialmente entre  $30^\circ$  e  $50^\circ$  e entre  $60^\circ$  e  $90^\circ$ , com reflexão máxima em cerca de  $42^\circ$ . Em adição, ocorre um certo deslocamento dos picos da liga L5.1 para menores ângulos no difratograma do compósito A38L5.1, indicando que a liga reage de certa forma com a alumina durante a sinterização. Alguns picos de liga sofrem deslocamentos, por exemplo o pico a  $41^\circ$ , é deslocado para cerca de  $42^\circ$  e aumenta de intensidade, enquanto os picos principais da liga L5.1, na faixa entre  $42$  e  $45^\circ$ , reduzem de intensidade. A liga L5.1 possui 3 ou 4 diferentes fases, denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  (RESTIVO, 2025), todas cristalizadas no sistema CCC, com pequenas diferenças de composição elementar. A Figura 37 mostra maiores detalhes de difração de raios-X para esta liga onde se pode verificar tais transições de fases e modulações de intensidade entre elas. É possível que tais diferenças e proporções entre fases tenha

se alterado pela interação com a alumina durante a sinterização em altas temperaturas. A Figura 37 nota-se picos indexados em planos do sistema CCC que sofrem mudanças angulares e de intensidade após a preparação do pó por moagem e após a sinterização.

**Figura 37 - Difratograma da L5.1 nos estados de fusão, na forma de pó e após sinterizado**



Fonte: (RESTIVO, 2025)

Apesar da presença expressiva das fases metálicas, o padrão de difração evidencia que a estrutura cristalina da alumina foi preservada com pequeno deslocamento de picos, demonstrando a alta estabilidade térmica da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mesmo sob alta carga metálica. A interação dos elementos reativos da Liga 5.1, como titânio e vanádio, contribuiu para a formação de fases secundárias duras e estáveis, potencialmente elevando a dureza e a resistência ao desgaste do compósito final.

Assim, o difratograma comprova que a sinterização da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 38\%$  Liga 5.1 a  $1400^\circ\text{C}$  resultou em uma microestrutura híbrida, caracterizada por uma

matriz cerâmica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parcialmente contínua reforçada por uma elevada fração de compostos metálicos, alinhando-se aos objetivos de obtenção de materiais de alta dureza, estabilidade microestrutural e resistência mecânica avançada.

## **5.6 Limite de Percolação**

Considerando que o compósito desenvolvido neste trabalho contém 38% em massa, que corresponde a 25% em volume de uma liga metálica dispersa em uma matriz de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), é possível afirmar que esse valor está acima do limite de percolação volumétrica típico para sistemas particulados tridimensionais, geralmente situado entre 15% e 30%. Testes de continuidade elétrica dos cermets, principalmente do A38L5.1 demonstraram que é, de fato, condutora com baixa resistência elétrica. A fração elevada de fase metálica favoreceu a formação de uma rede contínua, onde a propriedade de condução elétrica se apresenta neste compósito. A condução elétrica do compósito possivelmente permite operações de corte e conformação por eletroerosão a fio e com eletrodo penetrante, amplamente empregado na confecção de matrizes e ferramentas de metal duro. Esse teste é apenas qualitativo, sendo necessário a realização de futuros testes para assegurar a propriedade apresentada.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1. Conclusões e contribuições

Esta tese abordou o processo de metalurgia do pó e a sinterização com atmosfera controlada de novos compósitos (cermet).

No campo dos compósitos, foram realizados e aplicados experimentos para o desenvolvimento de um novo material e utilizando um óxido de alumínio e uma liga multi-componente. Diversos experimentos foram conduzidos, incluindo fusão de pós de ligas metálicas, elaboração de compósitos com cerâmica (óxido de alumina), compactação de pós, moagem por bolas, sinterização, testes de microdureza, dilatométrica, difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os principais objetivos alcançados incluem:

- Análise da sinergia e compatibilidade ou molhabilidade entre o óxido de alumina e a liga multi-componente, desenvolvendo novos materiais compósitos;
- Com base o item anterior, os compósitos A2,5L5.1 e A5L5.1 são os mais promissores para seguir com novos testes para uma possível análise de comparação ao metal duro (WC-Co) em algumas aplicações em processos que exigem alta dureza;
- Realização da análise do perfil físico-químico dos compósitos;
- Viabilidade do processo de sinterização com temperatura de 1400°C, alcançando densidades superiores a 85% da densidade teórica, como os compósitos A2,5L5.1, A5L5.1, A10L5.1 e resultado de alta dureza para o cermet A2,5L5.1 com valor acima de 2118 HV.
- Viabilidade econômica e uma possível comparação com os custos do metal duro tradicional pelos compósitos (cermets), principalmente nas formulações A2,5L5.1 e A38L5.1, que combinam propriedades mecânicas relevantes com menor custo por kg, além de atenderem a requisitos estratégicos como uma possível condutividade elétrica.

Os resultados indicam que os compósitos A2,5L5.1 e A5L5.1 desenvolvidos têm potencial para aplicações em processos em que exigem alta dureza, reduzindo a dependência de materiais tradicionais como carboneto de tungstênio e cobalto (WC-

Co) como conclusão. O compósito A38 L5.1 com alto teor de liga tem propriedade de condução elétrica em função do limite de percolação deste compósito, sendo propício à fabricação.

## **6.2. Sugestões para futuros trabalhos de pesquisa**

Segue algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Análise de densidade dos compósitos em pó desenvolvidos nesta tese utilizando o equipamento picnômetro;
- Os compósitos A2,5L5.1, A5L5.1 A105L.1 são indicados para a realização de outros testes como de compressão;
- Para o compósito A38L5.1, a realização de ensaios quantitativos para avaliação do limite de percolação;
- O desenvolvimento de novas composições como A7,5L5.1, A25L5.1; A30L5.1, A35L5.1 para análise de microdureza;
- Desenvolver um modelo matemático básico envolvendo os parâmetros utilizados no processo da metalurgia do pó e análise de morfologia;
- Criar um banco de dados com os resultados para ser base para treinamento de futura IA para formulação de futuros compósitos (cermets).

## REFERÊNCIAS

ALMATIS

<https://www.almatis.com/en/media/862/download?inline=1>. Acesso em: 26 abr. 2025.

ALVES, Álvaro Antônio de Moraes. Extração de alumina: uma avaliação dos parâmetros operacionais do processo Bayer. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Belém, 2017. Acesso em: 25 abr. 2025.

AHMED, N.; DEVI, S.; DAR, M. A.; IBRAHIM, S. K. M.; SHARMA, A.; SHARMA, N.; PAUL, S.; AHAMED, S. R. Anode material for solid oxide fuel cell: a review. *Indian Journal of Physics*, v. 98, p. 877–888, 2024.

CANTOR, B. et al. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 375–377, 213–218, (2004).

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014

CALLISTER Jr., William D., 1940- *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*/ William D. Callister Jr., David G. Rethwisch; tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, Luiz Claudio de Queiroz Faria; revisão técnica Wagner Anacleto Pinheiro. - 10. ed. - [2ª Reimp.] - Rio de Janeiro: LTC, 2024.

CHEN, W. et al. *Nature Communications*, Vol. 14, 2856, (2023).

COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 39, n. 11, p. 377-385, 1956.

DOI: [10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x).

Acesso em: 27 abr. 2025

CURRY, J. F. et al. Nanoscale wear-resistant coatings made of platinum–gold alloys. *Advanced Materials*, v. 30, n. 38, 1803229, 2018. DOI: 10.1002/adma.201803229.

Acesso em: 25 abr. 2025

DINIZ, A.E.; MARCONDES, F.C.; COPPINI, N.L. *Tecnologia da Usinagem dos Materiais*, 6ª edição São Paulo: Artiber Editora, 2008. 262p.

ENR MARKET RESEARCH, 2024, Pune, Disponível em:

<https://www.enrmarketresearch.com/global-cermet-2024-254-7913221> Acesso em: 16 ago. 2025.

FAGERFJÄLL, Ronald. *The Sandvik Journey: The First 150 Years*. Sandviken: Sandvik AB, 2012. Acesso em: 25 abr. 2025.

FERRARESI, D. *Fundamentos da Usinagem dos Metais*, vol. 1, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1970. 754p.

GARCÍA, J.; CIPRÉS, V. C.; BLOMQUIST, A.; KAPLAN, B. Cemented carbide microstructures: a review. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 80, p. 40–68, 2019.

GUISARD RESTIVO, T.A., PIRES NONATO, R.B., ROSSONI FIGUEIRA, R. et al. Sintering of metallic diamond alloy powders. *J Therm Anal Calorim* 148, 13003–13009 (2023b). <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12260-8>.

GUISARD RESTIVO, T. A.; DE MELLO-CASTANHO, S. R. H. Nickel-zirconia cermet processing by mechanical alloying for solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, v. 185, n. 2, p. 1262–1266 (2008).

HU, X. et al. Microwave sintering of Ti(C,N)-based cermets: microstructure and mechanical properties. *Ceramics International*, v. 41, n. 10, p. 13589–13595, 2015.

HEYDARI, L.; LIETOR, P. F.; CORPAS-IGLESIAS, F. A.; LAGUNA, O. H. Ti(C,N) and WC-Based Cermets: A Review of Synthesis, Properties and Applications in Additive Manufacturing. *Materials*, v. 14, p. 6786, 2021.

KING, D. J. M. et al. *Acta Materialia*, Vol. 104, 172–179, (2016).

KÜBARSEPP, J.; JUHANI, K.; TARRASTE, M. Abrasion and Erosion Resistance of Cermets: A Review. *Materials*, v. 15, n. 1, p. 69, 2022.

LIU, D. *et al.* Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium- and high-entropy alloys at 20 kelvin. *Science*, v. 378, n. 6623, p. 978–983, 2022. DOI: 10.1126/science.abp8070.

MARKET DATA FORECAST, Hyderabad, 2024, versão online. Disponível em: <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/cutting-tools-market>. Acesso em: 18 abr. 2025.

MORAIS, Gilberto Augusto de. Desenvolvimento da metalurgia do pó [recurso eletrônico] / Gilberto Augusto de Moraes. – Dados eletrônicos (1 arquivo: 20.925 KB). – Natal, RN: EDUFRN, 2022. Acesso em: 25 abr.2025.

NÚÑEZ, M. et al. High-entropy cermets: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 892, p. 162024, 2021.

NGUYEN, Van Tang. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. Oxford: Elsevier, 2016.

Oliveira, Bruno Ferraz de. Fundação, Belém : Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Belém ; Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria ; Rede e-Tec Brasil, 2013. Acesso em: 25 abr. 2025

Restivo, T.A.G., Restivo, G.M.G. Development of ultra-hard multi-component alloys. *Journal of Materials Research* 36, 1316–1327 (2021). <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00195-5>.

RESTIVO, Pós de ligas metálicas multi-componentes de extrema dureza e seus produtos derivados, métodos de preparação e processos de consolidação. Depositante: Thomaz Augusto Guisard Restivo. BR 1023 012624 3. Depósito: 22 jun. 2023.

RESTIVO, T.A.G., DURAZZO, M., DE MELLO-CASTANHO, S.R.H. et al. Low-temperature densification of ceramics and cermets by the intermediary stage activated sintering method. *J Therm Anal Calorim* 131, 249–258 (2018).  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6560-5>

RESTIVO, “Ligas metálicas multi-elementares de extrema dureza tratáveis por processos térmicos e químicos e respectivo projeto, preparação e tratamento”. Depositante: Thomaz Augusto Guisard Restivo. BR102019025461-0. Depósito: 02 dez. 2019.

RESTIVO, T.A.G., MELLO-CASTANHO, S.R.H. & TENORIO, J.A. TG/DTA-MS evaluation of methane cracking and coking on doped nickel–zirconia based cermets. *J Therm Anal Calorim* 118, 75–81 (2014).

RESTIVO, T.A.G et al. Metallic Diamond Alloys. In: Plansee Seminar 21, Reutte, Austria, 1-6 June (2025).

RODRIGUES, Daniel, Metalurgia do pó: produtos sinterizados e manufatura aditiva / organizado Daniel Rodrigues. – São Paulo: Blucher, 2024. Acesso em: 25 abr. 2025.

RYU, S. H. AND J. YU, *Met. and Mat. Trans. A*, Vol. 29A, 1573-1578, (1998).  
STAUFFER, D.; AHARONY, A. *Introduction to Percolation Theory*. 2. ed. London: Taylor & Francis, 2ª Ed. 1994.

SANDVIK COROMANT. Manual Técnico de Usinagem. Manual. São Paulo, 2005. 600 p

SANDVIK COROMANT. **Metal cutting technology – technical guide**. Sandviken: Sandvik Coromant, 2012.

SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 247–260, 2007.  
SCHATT, W.; WULFF, H.; KIEBACK, B. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2007.

SPHERICAL INSIGHTS, Pune, 2023, versão online. Disponível em:  
<https://www.sphericalinsights.com/pt/reports/tungsten-carbide-market> Acesso em 29 abr. 2025

TARRASTE, M., JUHANI, K., PIRSO, J., VILJUS, M. Reactive Sintering of Bimodal WC-Co Hardmetals, Reactive Sintering of Bimodal WC-Co Hardmetals. *MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)*. Vol. 21, No. 3, 382-385 (2015).

XU, K. et al. Microstructure, Mechanical Properties and Wear Behaviors of Ultrafine-Grain WC-Based Cermets with Different Binder Phases Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Materials*, v. 17, n. 3, p. 659, 2024.  
YATECH MATERIALS, 2025, Jiujiang, província de Jiangxi, China. Disponível em :  
<https://www.yatechmaterials.com/pt/news/china-tungsten-industry->

[market/#2025 Tungsten Carbide Industry Intelligence Jun](#) Acesso em 16 ago. 2025

ZHENGUI, Y.; STIGLICH, J. J. SUDARSHAN, T. S. Nano-Grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co). Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, p.1, 1998.

ZHUO, L.; XIE, Y.; CHEN, B. Journal of Materials Research and Technology, Vol. 33 1097–1129, (2024).