

METAL-PESADO À BASE DE W-Ni PRODUZIDO POR MANUFATURA ADITIVA PBF-L E POR ROTA CONVENCIONAL VIA MP-SFL

Fabio Miranda^{1,2}, fabio.miranda@usp.br
Marcelo Otavio dos Santos^{1,3}, marcelo.santos@maua.com.br
Marcelo Vertamatti Mergulhão⁴, mvmergulhao@cti.gov.br
Daniel Rodrigues⁵, daniel@brats.com.br
Gilmar Ferreira Batalha¹, gfbatalh@usp.br

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Depto. de Eng. Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, São Paulo SP.

² Universidade Paulista, ICET – Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia - São Paulo, SP - Brasil.

³ Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul, SP.

⁴ Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, CTI – Campinas, SP – Brasil.

⁵ BRATS – Filtros sinterizados e pós metálicos, Cajamar - SP

Resumo: As ligas de tungstênio (W), mais conhecidas como metal-pesado, apresentam microestruturas com duas fases, que consistem em partículas esféricas de W em uma matriz de solução sólida CFC, sendo o níquel (Ni) mais utilizado. Essas ligas têm atraído muita atenção no campo das indústrias, defesa nacional e militar, principalmente na aplicação de blindagem para radiações ionizantes. Neste estudo os corpos de provas da liga de metal-pesado W-30Ni foram fabricadas por manufatura aditiva, pela técnica de fusão a laser em leito de pó (PBF-L) e comparados com a rota convencional da metalurgia do pó, sinterização por fase líquida (MP-SFL). As amostras da liga W-30Ni, com alto teor de fase ligante, 30% em massa de Ni, foram preparadas através da mistura dos pós metálicos de W e Ni, por balanço de massa, homogeneizadas por 3 horas por um agitador convencional, compactadas de 50 a 125 MPa, sem aglomerantes poliméricos, e depois sinterizadas em um forno a vácuo, variando a temperatura de sinterização de 1330, 1370 e 1420°C. Para a técnica PBF-L, foi utilizado um dispositivo vibratório para permitir a escoabilidade da mistura W-30Ni, de baixa esfericidade e escoabilidade, no substrato de um aço AISI 1020 e ao mesmo tempo a compressibilidade da mistura, promovida através de um rolo compactador metálico. Os parâmetros de processo PBF-L variaram com uma potência de 50 a 125W e a velocidade de varredura de 25 a 120 mm/s no equipamento Omnisint-160 com laser Yb (500 W) com comprimento de onda 1090 nm. A densidade aparente, microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), porosidade e dureza (HV_{1,0} - 1kgf) das amostras W-30Ni foram comparadas, para melhor caracterização e otimização dos parâmetros de processo. O diagrama de equilíbrio W-Ni foi utilizado neste trabalho para melhor compreensão do surgimento de fases ou precipitados durante o processo de resfriamento. Os resultados mostraram que para as amostras via MP-SFL, as partículas de W não foram bem cercadas pela fase dúctil, com 92% de densificação. Com relação ao PBF-L, devido ao aumento da potência do laser, a reprecipitação do W na solução, contribui para atingir a densidade total durante a sinterização direta, mas boa parte das amostras, com baixa densidade de energia, tiveram falta de fusão em regiões específicas. Contudo, não apresentaram trincas para as diferentes densidades de energia volumétrica e tiveram boa distribuição granulométrica do W. As durezas das amostras PBF-L foram superiores aos das amostras processadas pela técnica MP-SFL.

Palavras-chave: Metal-pesado de tungstênio; manufatura aditiva PBF-L; sinterização por fase líquida; caracterização e processamento de materiais.

1. INTRODUÇÃO

Peças e componentes em metais-pesados a base de tungstênio são fabricados normalmente pela metalurgia do pó, ou tecnologia dos sinterizados, por extrusão e por moldagem por injeção. A manufatura aditiva (MA) pode ser um processo de fabricação alternativo para metais refratários de alto ponto de fusão (Wang *et al.*, 2017). As ligas de metais pesados são as pseudo-ligas de tungstênio com uma fase ligante de Ni, Fe e Cu, pelo processo de sinterização, por fase líquida do Ni na superfície da partícula de W (Chaurasia *et al.* 2017); se destaca por causa de propriedades abrangentes devido ao seu alto ponto de fusão e alta densidade, excelente condutividade térmica, baixa expansão térmica e têm aplicação na área aeroespacial, militar, eletrônica e indústrias marítimas, escudos com revestimento de plasma na indústria nuclear para blindagem, contrapesos, penetradores de energia cinética, dissipadores de calor para eletrônicos e massas vibratórias para telefones celulares (Erhardt; Suri; German, 2003; Lee *et al.* 2007). A principal vantagem das ligas de tungstênio a base de Ni/Fe sobre o W puro (*Tungsten Heavy Alloys – WHAs*), fabricado pelas técnicas da metalurgia convencional, é a sua capacidade de ser facilmente usinado em geometrias complexas usando ferramentas e técnicas comuns de corte de metal; como a dureza do WHA na maioria das condições é de apenas 30 HRC ou um pouco menos,

mínimo 28 HRC, ele pode ser facilmente cortado (Caldwell, 2013). Devido ao seu equilíbrio de resistência, ductilidade e tenacidade, as ligas de metal-pesado de tungstênio, sinterizado em fase líquida, são consideradas uma alternativa atraente ao tungstênio policristalino (W) monolítico para componentes de revestimento de plasma (Alam *et al.*, 2021). Uma das vantagens da técnica PBF-L é a capacidade de fabricar componentes de tungstênio de formas complexas com pequenas dimensões, algo que não pode ser facilmente fabricado pelas técnicas tradicionais como fundição, forjamento, usinagem e a metalurgia do pó convencional; e vem sendo utilizado com maior frequência por diversos setores industriais para reduzir os custos de produção de componentes com topografia complexa, principalmente para fabricação de componentes mecânicos de alto valor e baixo volume e para formas complexas (Sidambe *et al.*, 2018).

Para a técnica de fusão a laser em leito de pó - PBF-L (ISO/ASTM 52911-1 2021), é uma alternativa promissora para ligas de tungstênio, os pós metálicos são depositados e fundidos seletivamente por um laser controlado por computador, camada por camada (Li *et al.*, 2019). Os materiais a base de W apresentam muitas dificuldades na técnica PBF-L devido à alta temperatura de fusão, alta condutividade térmica, alta viscosidade e para um resfriamento rápido, no substrato frio, podem ocorrer efeitos indesejados como formação de bolhas e tendências à oxidação. As características da morfologia do pó (tamanho e formato de grão) e os parâmetros do processo (potência do laser, distância entre trilhas, espessura da camada, velocidade de varredura, afetam o processamento PBF-L para ligas de W (Enneti *et al.*, 2017).

O objetivo geral deste trabalho é comparar a caracterização e o processamento da liga W-30Ni para as 2 técnicas, convencional MP-SFL e a manufatura aditiva PBF-L, utilizando de forma sistemática as relações entre as variáveis do processo e a qualidade das amostras produzidas. Os resultados foram qualitativos e quantificados em termos de densidade da peça e natureza dos defeitos produzidos, bem como suas microestruturas e microdurezas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da liga de metal-pesado W-30Ni

Neste trabalho foram utilizados os seguintes pós metálicos, conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos pós-metálicos.

Pós-metálicos	Tamanho de grão médio	Densidade Aparente (g/cm ³)	Grau de Pureza (%)	Rota de Fabricação	Empresa
Tungstênio (W)	1,5 µm	7,1	99,530	Hidrometalurgia e redução por H ₂	Buffalo Tungsten
Níquel (Ni)	5,0 µm	3,5	99,847	Processo de refino gás carbonila	Derivata

O pó de tungstênio, Fig. 1(A), tem uma distribuição granulométrica menor que 2 µm e as partículas têm formatos esféricos e poligonais irregulares, reduzido do minério *Scheelita* (70%WO₃), que é importante para fabricação de carboneto de tungstênio, matéria prima básica para a produção do metal-duro (WC-Co). O pó de níquel carbonila, Fig. 1(B), possui partículas com formatos do tipo dendrítico e poroso, com dimensões menores que 15 µm. A mistura da liga W-30Ni, foi preparada a partir da técnica da metalurgia do pó convencional (mistura, secagem, compactação, sinterização, retificação das amostras e análises posteriores). Na Fig. 1(C) é apresentada o BEI (elétrons retroespalhados) da mistura W-30Ni, na comparação com SEI (elétrons secundários) fica clara a identificação do Ni, partículas mais escuras (densidade 8,9 g/cm³) e para o BEI, em destaque para W, partículas mais claras (densidade 19,2 g/cm³).

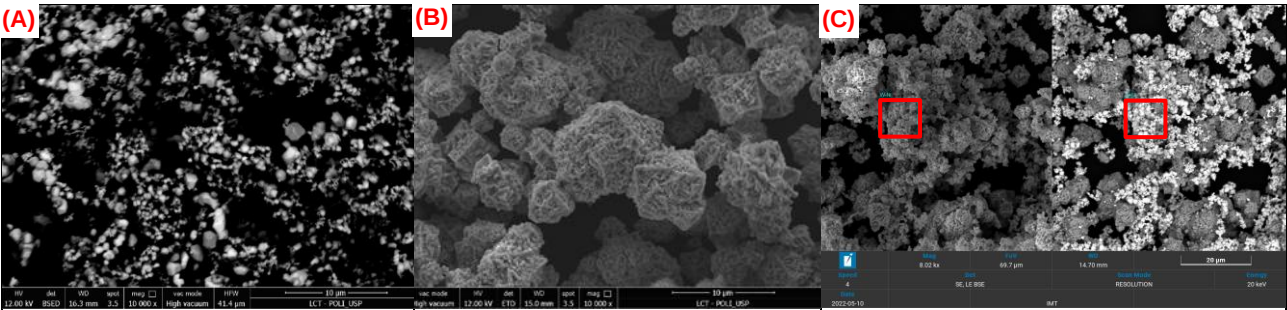


Figura 1 - (A) Pó metálico de tungstênio; (B) pó de níquel e (C) a mistura da liga de metal-pesado W-30Ni.

2.2 Sinterização Indireta por Fase líquida (MP-SFL)

Esses pós metálicos de W e Ni, conforme Tabela 1, foram misturados e homogeneizados por um agitador convencional com Hélice Marítima, a 3000 rpm, Fig. 2(A), durante 3 horas, usando álcool isopropílico como lubrificante. Não foi utilizado o moinho de alta energia (Atritor) e nem moagem para evitar a redução e amassamento dos grãos

metálicos de W e do Ni. Após a etapa de mistura, o álcool isopropílico foi eliminado por meio de secagem convencional, em uma estufa a uma temperatura de 200 °C por 2 horas. A compactação foi realizada na direção uniaxial a seco, ou seja, sem aglomerantes poliméricos, numa matriz metálica com seção retangular de 12 x 37 mm, Fig. 2(B). A pressão de compactação utilizada, variou de 50 a 125 MPa. As amostras de compactado a verde, Fig. 2(C) foram finalmente sinterizadas em um forno à vácuo, Fig. 2(D), com temperaturas variando de 1370 e 1420 °C com 3 horas de aquecimento, com 60 minutos de estabilização, para todas as amostras e com resfriamento lento, dentro do forno, Fig. 2(E).



Figura 2 - (A) Agitador convencional sem bolas de metal duro com capacidade de 3kg de misturas; (B) compactação dos corpos de provas na prensa EMIC; (C) Amostra de compactado a verde para o processo MP-SFL; (D) Forno de sinterização a vácuo da empresa Brats (Cajamar-SP); e (E) Ciclo térmico do processo clássico de sinterização.

O resultado do comportamento físico, em específico, a massa específica, de uma liga W-30Ni, pode ser obtida pela expressão (1) onde: ρ_t : densidade teórica da liga binária W-30Ni; Ni%: percentual em massa do níquel (Ni); W%: percentual em massa do tungstênio (W); ρ_W = densidade do tungstênio (W) equivalente a 19,20 g/cm³; e ρ_{Ni} =densidade do níquel (Ni) equivalente a 8,90 g/cm³. Assim, segundo a regra das misturas, por balanço de massa, 70% de W e 30% Ni, em massa, a densidade teórica resultante é de 14,25 g/cm³.

$$\rho_t = \left[\frac{\rho_{Ni} \cdot \rho_W}{\rho_W \times (Ni\%) + \rho_{Ni} \times (W\%)} \right] \cdot 100\% \quad (1)$$

2.2 Sinterização Direta via PBF-L

Este processo de sinterização direta, PBF-L, elimina as etapas de moagem, secagem, peneiramento, aglutinação de parafina, pré-sinterização em fornos de hidrogênio, pré-usinagem, quando comparado com o processo convencional da rota de fabricação de metal duro MP-SFL. A compactação dos pós-metálicos foi realizada na própria máquina da *Omnitek modelo Ominisint -160*, Fig. 3(B), realizada por um dispositivo vibratório com um rolo compactador metálico, Figura 3(C), cuja velocidade de rotação é controlada independentemente de sua velocidade de deslocamento.

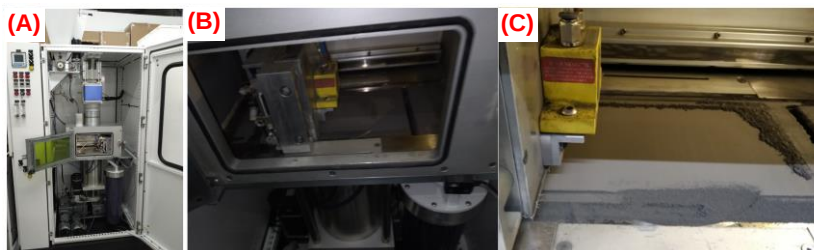


Figura 3 - (A) Equipamento OmniSint-160 para realização da sinterização; (B) Câmara de sinterização com a adaptação do dispositivo de vibração e rolo compactador; e (C) Escoabilidade e compressibilidade da mistura no leito de pó.

Em comparação com o processo de compactação convencional de peças a verdes usando uma matriz metálica, a seção transversal do leito de pó no sistema de sinterização direta é muito maior, portanto, é difícil ou quase impossível fornecer ao leito de pó uma alta pressão, quando comparado com a técnica MP-SFL. Para isso, foi desenvolvido um rolo compactador e acoplado no dispositivo fluidizador de pó, para espalhar o pó por meio de seu movimento de translação e rotação que pode ao mesmo tempo comprimir. A compactação de camadas finas com rolo compactador é interessante para materiais em pós metálicos para aplicações que se concentra apenas na aplicação para impressão tridimensional, SLS, SLM, 3DP) (Budding; Vaneker, 2013). Nesta operação do rolo compactador, o pó metálico escoar por baixo do recipiente fluidizador que ao mesmo tempo é espalhado e compactado, Fig. 4(A).

Com relação a investigação dos parâmetros de processo PBF-L, as faixas são criadas usando múltiplas potências de laser em função da velocidade de varredura, Fig. 6. De acordo com o sistema de varredura do equipamento OmniSinter-160, da empresa *Omnitek Tecnologia* (Brasil) a velocidade de varredura é variada de 50 a 150 mm/s, mudando o tempo de exposição do laser ($P = 500 \text{ W} - 100\%$) enquanto mantém a distância do ponto de exposição ($H_s = 80 \mu\text{m}$) do laser em seu valor mínimo de altura ($I_z = 30 \mu\text{m}$), diâmetro focal Laser 140 μm . A densidade de energia volumétrica aplicada nas amostras, pode ser calculada através da expressão (2) (Uhlmann et al., 2015; Sidambe et al., 2018). Onde: E_v (J/mm³)

equivale a densidade de energia que relaciona Potência (P_L) com velocidade de varredura (v_s), distância em trilhas (h_s) e a espessura da camada (I_z).

$$E_V = \frac{P_L}{v_s \cdot h_s \cdot I_z} \quad (2)$$

No processo de sinterização direta (fusão em leito de pó), é adicionado um fluxo contínuo de argônio, 0,3 litros por minuto. Há presença de oxigênio dentro do sistema, que variou de 250 a 350 ppm. Na Fig. 6 (B), apresenta os parâmetros de processo aplicados para a configuração experimental da técnica PBF-L, para as amostras W-30Ni. Esses parâmetros foram embasados nos experimentos de Uhlmann *et al.* (2015). Amostras de W-30 Ni, resultaram com dimensões de $5 \times 5 \times H$ mm³, a altura “H” é apresentada na Fig. 8 (A) para os diferentes níveis de fatores de densidade de energia volumétrica. Além disso, a espessura da camada “ I_z ” utilizada neste trabalho foi mantida em 30 μ m.

A Fig. 4(A) mostra a ilustração dos parâmetros do processo em PBF-L, e a Fig. 4(B) apresenta o diagrama esquemático da estratégia de varredura adotada neste trabalho. Como pode ser visto na Fig. 4 (B), foi utilizada uma estratégia de varredura em zigue-zague para uma única camada e na Fig. 4 (C), foi utilizada uma estratégia de varredura em zigue-zague para uma única camada, com rotação de 67° entre as camadas adjacentes. Niino e Sato (2009), definem um fator de compactação (F_c), expressão (3), para o rolo compactador que atravessa o leito de pó para compressibilidade da mistura W-30Ni, enquanto o rolo rotaciona em um certo sentido (horário ou anti-horário):

$$F_c = \frac{d_L}{d_s} - 1 \quad (3)$$

O fator de compactação, para este dispositivo, indica o quanto a camada do leito de pó (d_s) retraiu com relação a camada inicial (d_L). Mais especificamente, o processo de deposição de camada a camada, deve seguir o esquema mostrado na Fig.4(A).

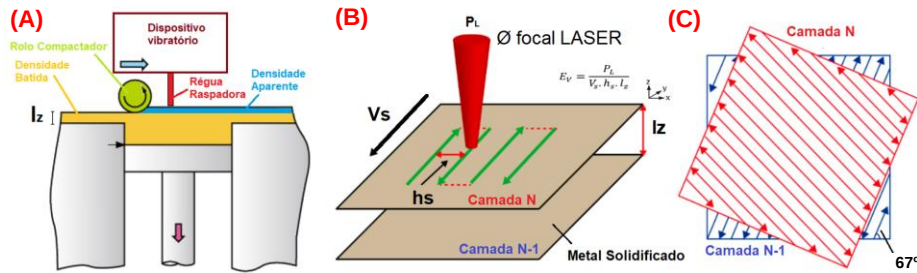


Figura 4 - (A) Distribuição e compactação do pó metálico; (B) Figura esquemática da trilha em zigue-zague e (C) estratégia de deposição de monocamada com rotação 67° entre as camadas adjacentes.

Sem o rolo compactador e somente com a régua raspadora para espalhabilidade da mistura W-30Ni no leito de pó, surgem crateras na superfície do pó, Fig. 4 (a). Com o rolo compactador, preenche as lacunas criadas pela régua raspadora e torna a camada de deposição uniforme e por igual, por essa razão o controle da vazão em massa versus tempo da vazão, para o controle da velocidade do translado do dispositivo vibratório é inevitável, Fig. 5(A). Além disso, melhora a densificação, saindo de uma condição de densidade aparente para uma densidade batida ou prensada, conforme apresentada na Fig. 5(B).

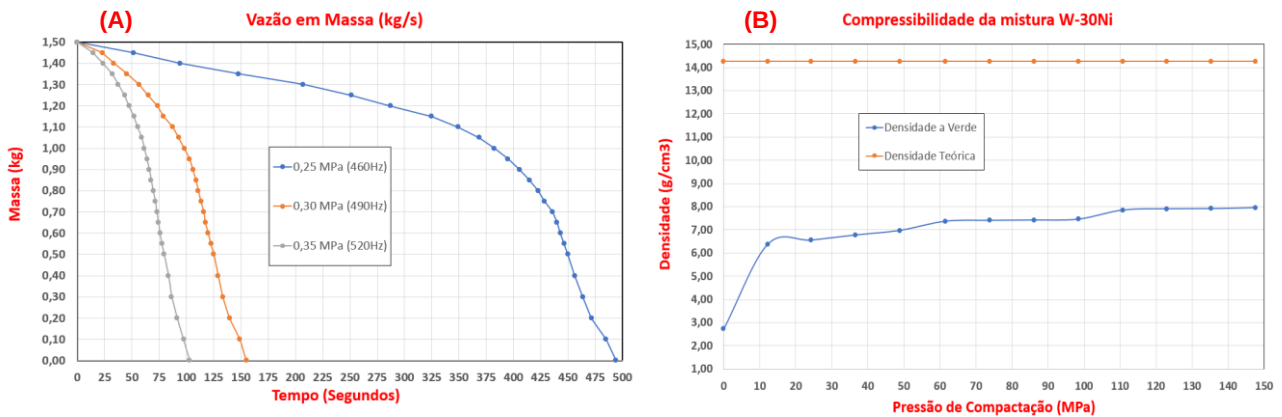


Figura 5 - (A) Vazão em massa do dispositivo de vibração com malha de inox # 35 mesh; e (B) Curva da densificação em função da pressão de compactação da mistura dos pós metálicos W-30 Ni.

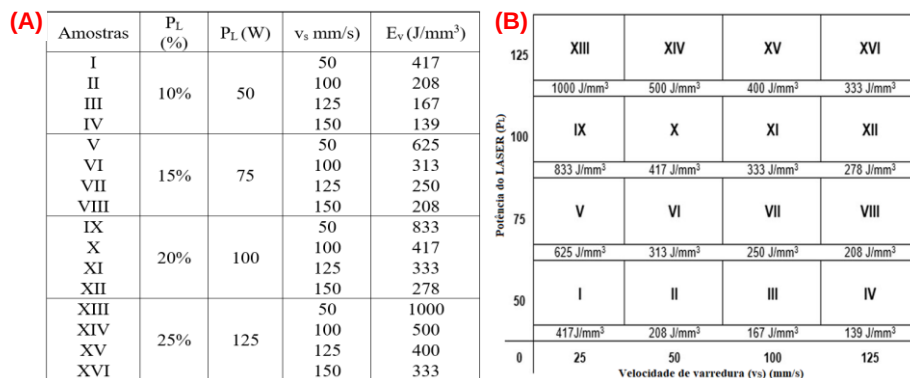


Figura 6 – (A) Estratégia de sinterização via PBF-L para as amostras W-30Ni; e (B) Organização e identificação das amostras, sinterizadas no leito de pó, geradas por diferentes níveis de fatores (P_L x v_s).

3. RESULTADOS

Após fabricação das amostras, via MP-SFL e PBF-L, foram embutidas em baquelites e as superfícies foram desbastadas em um disco diamantado, para remoção da superfície bruta e depois polidas, em uma politriz com feltro de nylon, em uma suspensão de pó de diamante a base de vaselina sólida, variando na ordem decrescente de 25 a 1 μ m até o polimento final, para análise no MO, para verificação das porosidades aparentes (100x) e das microestruturas (1000x). Foram realizados os ensaios de dureza Rockwell HRA (60 kg) e micro dureza Vickers HV_{1,0} (carga P = 1 kgf). Para análise das microestruturas MO se fez necessário o ataque químico eletrolítico, devido à alta resistência a corrosão do Ni e do W; com 3 a 6 Volts, de 3 a 5 segundos com um reagente líquido contendo 10 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 100 cm³ de água destilada. Também foi utilizado o MEV, usando uma tensão de aceleração de 20 kV com alto vácuo, para estudar o comportamento do tungstênio, nas microestruturas, para sinterização direta e indireta.

3.1. Propriedades e caracterização Microestrutural das amostras produzidas por MP-SFL

Na Tabela 2, são apresentadas as propriedades físicas e mecânicas das amostras em função temperatura (°C). As Figuras 7(A), (B) e (C) as microestruturas de cada amostra obtida pela técnica MP-SFL para as temperaturas de 1330, 1370 e 1420 °C, respectivamente. Percebe-se a presença de lagos de Ni, a falta de espalhabilidade do Ni em torno dos grãos de W, com bastante pontos de microporosidades, evidenciando uma estrutura heterogênea, devido à falta molhabilidade e espalhabilidade do Ni nos grãos de W, esse mecanismo compromete o desempenho do produto, como a baixa densificação, dureza e outras propriedades, logo, deve ser evitado. O resultado do comportamento físico de cada amostra de W-30Ni, via MP-SFL, em função da pressão de compactação e temperatura de sinterização por fase líquida, é apresentado na Tabela 2.

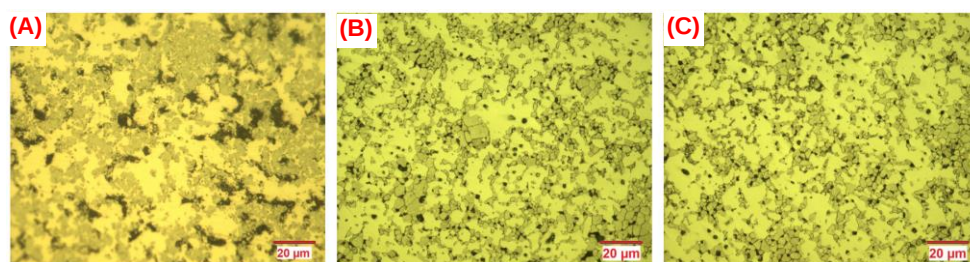


Figura 7. Microestruturas das amostras W-30Ni produzidas no processo MP-SFL, rota convencional. (A) sinterizado a vácuo a 1330 °C, (B) 1370 °C e (C) 1420 °C.

Na técnica convencional MP-SFL, durante a sinterização, ocorre a ligação sólido-sólido entre os pós metálicos, Fig. 7(C), dando rigidez compacta, antes do surgimento da fase líquida (Ni), formando pescoços entre as partículas de W e porosidades, percebe-se a baixa molhabilidade do Ni em torno do W (Erhardt; Suri; German, 2003). A densidade total pode ser alcançada no estado sólido-sólido e sólido-líquido, mas as microestruturas não serão esferoidizadas e as propriedades mecânicas serão muito baixas. As ligas de metais-pesados a base de W, contendo teores de 60 a 90%, em massa, ricas em Ni, são facilmente deformadas, possuem alta ductilidade e boa usinabilidade, sendo possível a usinagem com insertos de metais-duros convencionais (WC-Co). A principal fase dessas ligas binárias é o tungstênio (estrutura CCC) e as propriedades mecânicas devem ser muito próximas ao do tungstênio puro, exemplo para os valores de durezas média é de 29 HRC, para um metal-pesado WHA - Densalloy SD170, com máxima de 32 HRC (Caldwell, 2013). Os metais-pesados a base de tungstênio (WHA's), possuem dureza média de HV_{0,5} 302 ± 10, que podem ser diminuídas com a presença excessiva de porosidades (Chaurasia *et al.* 2017).

Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas das amostras em função temperatura (°C)

Temp. (°C)	Pressão (MPa)	Densidade a verde (g/cm³)	Densidade sinterizada (g/cm³)	Densidade Relativa (%)	Contrações (%)		Dureza (HRA)	Dureza (HV ₃₀)
					Linear	Volumétrica		
1420°C	50	7,07	13,11	92,0	18,6 ± 0,5	46,0 ± 2,5	66,6 ± 1,9	331 ± 25
	75	7,35	12,93	90,7	17,4 ± 0,4	43,6 ± 2,5	64,1 ± 0,6	315 ± 22
	100	7,25	12,91	90,6	17,6 ± 0,6	44,1 ± 2,5	65,6 ± 0,5	321 ± 17
	125	7,93	13,07	91,7	15,7 ± 0,5	40,2 ± 2,5	68,3 ± 0,6	335 ± 15
1370°C	50	7,84	12,67	88,9	15,7 ± 0,6	40,2 ± 0,2	64,0 ± 0,7	305 ± 13
	75	7,90	12,68	89,0	15,8 ± 0,4	40,3 ± 0,2	62,9 ± 0,9	293 ± 25
	100	7,95	12,70	89,1	15,9 ± 0,1	40,4 ± 0,2	63,6 ± 0,5	295 ± 16
	125	7,91	12,70	89,1	15,9 ± 0,1	40,5 ± 0,2	63,9 ± 0,6	300 ± 21
1330°C	50	7,35	11,32	79,4	11,8 ± 0,2	31,0 ± 0,5	60,5 ± 0,6	323 ± 31
	75	7,56	11,37	79,7	11,7 ± 0,2	31,0 ± 0,5	59,3 ± 1,0	282 ± 77
	100	7,58	11,46	80,4	11,5 ± 0,2	31,0 ± 0,5	56,8 ± 2,5	314 ± 43
	125	7,61	11,63	81,5	11,9 ± 0,2	32,0 ± 0,5	58,5 ± 1,7	282 ± 61

3.2. Caracterização Microestrutural das amostras produzidas por PBF-L

A mesma mistura de pó W-30 Ni aplicada na técnica MP-SFL, foi submetida a técnica PBF-L. Foram realizadas as análises das porosidades aparentes de todas as amostras, Figura 7, através da microscopia ótica (MO), ampliação de 100 vezes, sem ataque e polido, para melhor identificação dos tipos de poros e falta de fusão. Utilizando as potências do laser, 50, 75, 100 e 125 W, na máquina *OmniSint 160*, as amostras fabricadas pelo PBF-L, resultaram em 34 camadas de deposição (1020 µm) e uma altura média de 649 ± 116µm, considerando a amostragem de todos os corpos de prova, o que representa um fator de retração média da altura de 63% com desvio padrão de ±36 %. Para as investigações das microestruturas, envolveram a criação de um mapa de processo (Potência do LASER x a velocidade de varredura) resultando em diferentes níveis de fatores de densidade de energia volumétrica. As Figuras 8 (A) e (B), apresentam as micrografias, dos resultados de fusão de uma única trilha, com distância do ponto de exposição H_s = 80 µm do LASER, em seu valor mínimo de altura I_z = 30 µm e o diâmetro focal do Laser igual a Ø=140 µm.

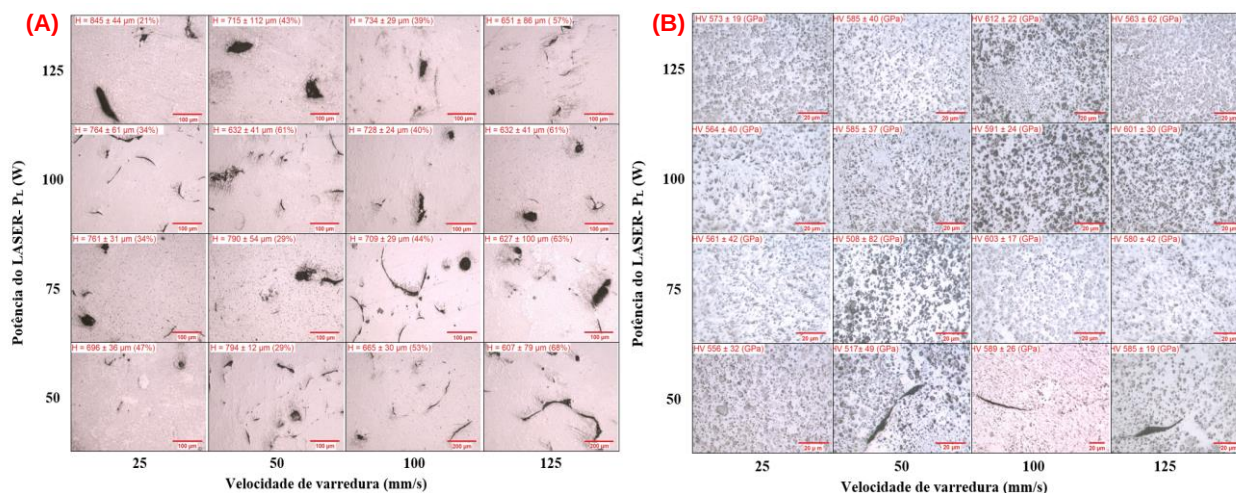


Figura 8 - (A) Características das porosidades das amostras de W-30Ni após os diferentes níveis de fatores de densidade de energia volumétrica, com suas respectivas alturas finais e Fator de compactação (Fc); e (B) Características das microestruturas e tamanho de grão das amostras de W-30Ni após os diferentes níveis de fatores de densidade de energia volumétrica, com suas respectivas microdurezas em HV_{1,0}.

Para a obtenção da Dureza Vickers, o valor foi calculado e embasado na norma ASTM C1327-15, através da equação (3), onde “P” (kgf) é uma força aplicada na superfície da amostra e “d” (mm) é o comprimento médio das duas diagonais da indentação. Cada valor de dureza, apresentada na Figura 7, de cada amostra realizada, apresenta a média de 10 durezas calculadas com os seus respectivos desvios padrão.

$$HV_p \text{ (GPa)} = 1,8544 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3)$$

4. DISCUSSÕES

Os pós metálicos de ligas a base de W, são submetidos a uma pressão de compactação em até 200 MPa; e o processo de sinterização ocorre em dois estágios, consistindo de sinterização primária em estado sólido-sólido e sinterização secundária, sólido-fase líquida. As temperaturas de sinterização em estado sólido podem variar de 1300 a 1450 °C, com um patamar de até 60 minutos de estabilização para manutenção microestrutural, e em atmosfera de hidrogênio (Lee *et al.*, 2006).

A estratégia para a fabricação de peças e componentes mecânicos, via PBF-L objetivando alta densidade depende de um mapa ou parâmetros de densidade de energia de deposição do laser, com uma potência típica de pelo menos 200W é usado para fundir pó metálico que está sobre o leito ou uma mesa metálica, de preferência a mesma liga, usando dados de um arquivo CAD 3D parametrizado e que será fatiado por camada a camada. A espessura da camada é geralmente na faixa de 30 a 50 µm (Sidambe *et al.*, 2018).

Percebe-se, na Fig. 8 (B), que com o aumento da densidade de energia volumétrica, para uma única velocidade de varredura do feixe do LASER, é acompanhado por um aumento do volume e uma diminuição da viscosidade da matriz ligante Ni; devido a hidrodinâmica impulsionalada pelo efeito de Marangoni, o que se torna importante para distribuição do W na poça fundida. Contudo, se aumentar a velocidade de varredura, faz com que a zona afetada pelo calor se torne maior, evidenciando a falta de fusão do W e a obtenção de uma estrutura heterogênea, Fig. 9 (A) e (B), a reprecipitação da solução é favorecida com o aumento da energia, sendo o meio mais importante para atingir a densidade total durante a sinterização do por fase líquida (German; Suri; Park, 2009). Deve-se notar, nas Fig.9 (A) e (C) que durante a contração linear, a superfície resultante da sinterizada direta, não aparece de forma uniforme em nenhuma das amostras III ($P_L=50W$, $vs=100$ mm/s e $Ev=167$ J/mm³) e VII ($P_L=75W$, $vs=100$ mm/s e $Ev=250$ J/mm³). A largura, comprimento, quantidade de encolhimento e posicionamento variam de acordo com os valores dos parâmetros de processo associados. Na maioria das amostras, a medida linear da espessura, observada via MO, aumenta à medida que a velocidade de varredura aumenta, esse efeito indesejado, favorece a formação de porosidade e a falta de fusão entre as camadas de deposição.

Na Figura 10 (B). apresenta as curvas esquemáticas de variação da tensão superficial com a temperatura em um metal líquido. O perfil de penetração e as oscilações na poça de fusão podem ser explicados através do mecanismo da convecção de Marangoni. A curva (a) representa um material de alta pureza ($dg/dT < 0$) e a curva (b) um material contaminado com um elemento tenso-ativo ($dg/dT > 0$), Fig. 10(A), (Kou, 2003). A presença de oxigênio pode afetar a tensão superficial da poça de fusão e reverter a direção do fluxo de Marangoni, aumentando o efeito balling (Wang *et al.*, 2017). A intensidade da convecção termo capilar pode ser caracterizado pelo número de Marangoni (Ma) definido como:

$$M_a = \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dx} \frac{L^2}{\alpha\eta} \quad (4)$$

Onde: γ é a tensão superficial, T é a temperatura, dT/dx é o gradiente térmico, α é a difusividade térmica e η é a viscosidade do líquido. Os altos números de Ma , equação (3), exibem forte circulação do metal fundido e resulta em maiores poças de fusão na interface, comparação das Fig. 9 (B) e (D). Também significa que o fluxo convectivo do metal fundido dentro da poça, impulsionado pelo gradiente de tensão superficial e com um número mais alto de Marangoni, resulta também numa poça maior com alta proporção, que ajuda a garantir uma ligação das interfaces entre as camadas, portanto, menor porosidade e falta de fusão na liga, Fig. 10 (A) (DebRoy *et al.*, 2017).

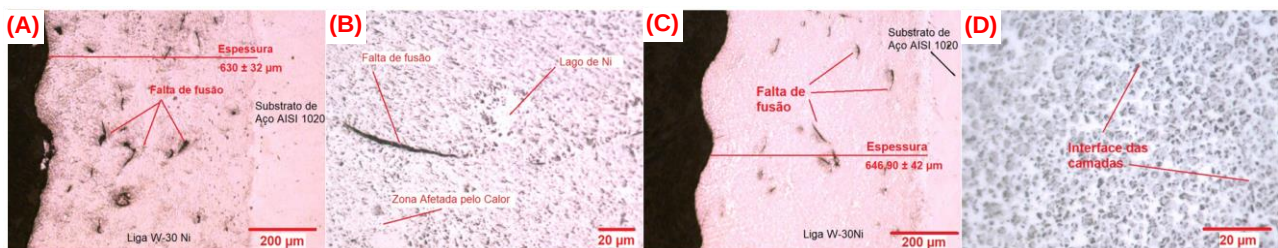


Figura 9 - (A) Espessura total da amostra III da liga W-30Ni produzida por PBF-L; (B) Interface da deposição de camada a camada, não homogênea, com zona afetada pelo calor da amostra III da liga W-30Ni; $P_L=50W$, $vs=100$ mm/s e $Ev=167$ J/mm³. (C) Espessura total da amostra VII produzida por PBF-L; e (D) Interface da deposição de camada a camada, da amostra VII, estrutura homogênea, $P_L=75W$, $vs=100$ mm/s e $Ev=250$ J/mm³.

Kou (2003, p.105) descreve que a tensão superficial (γ) do metal líquido diminui com o aumento da temperatura, ou seja, $\frac{d\gamma}{dT} < 0$; o metal líquido mais quente com uma tensão superficial menor no ponto “a” é puxado para fora através do metal líquido mais frio com uma tensão de superfície mais elevada no ponto “b”; ou seja, uma tensão de cisalhamento para fora é induzida na superfície da poça de fusão pelo gradiente de tensão de superfície ao longo da superfície da poça, conforme apresentado na Fig. 10 (C). Isso faz com que o metal líquido flua a partir do centro da superfície para a borda da poça, Fig. 10(D), e retorne abaixo da superfície da poça, como apresentado na Fig. 10 (B) parte, ou no ponto “b”.

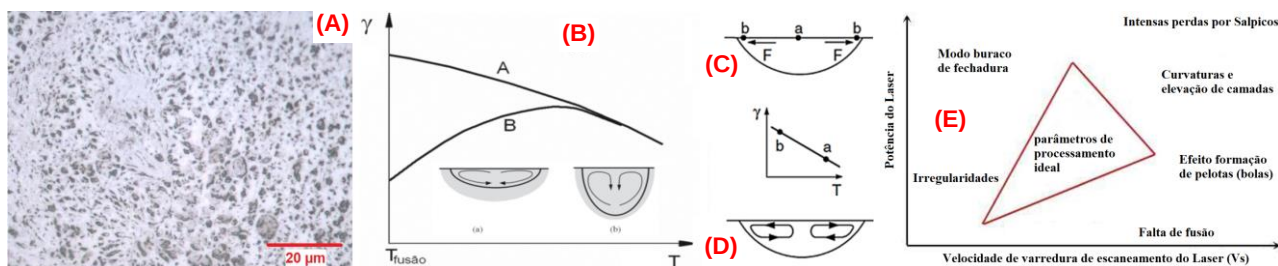


Figura 10 - (A) Microestrutura da amostra III da liga W-30Ni; $P_L=100W$, $v_s=50$ mm/s e $Ev=417$ J/mm³; (B) Figura esquemática do efeito de Marangoni, Tensão superficial (γ) x temperatura (T); (C) Influência da força de tensão superficial no modo de convecção na poça de fusão (Kou, 2003, p.104); (D) Hidrodinâmica da poça de fusão e (E) estratégia de varredura ($P_L \times v_s$) evidenciando os efeitos indesejados na técnica PBF-L.

O diagrama de fase W-Ni, Fig. 11(A), é muito importante na identificação de parâmetros de solubilidade e na identificação das possíveis fases que podem se formar durante a solidificação, caracterizado por três fases intermediárias. Para a composição química 70%W (CCC) e 30% Ni (CFC), em estudo, há previsibilidade de se formar a fase NiW, composição de 75,8% de W, em massa. Contudo, pode se formar, em regiões não homogêneas, com 44% de W, em massa, o composto Ni₄W e o composto NiW₂ (com 86,3%W), conforme apresentado na Fig. 11 (A), que a sua formação é extremamente sensível à presença de oxigênio no sistema. Entender o material crítico (tipo do pó) e os parâmetros do processo (potência do laser, distância entre trilhas, espessura da camada, velocidade de varredura, afetam o processamento PBF-L para ligas de W (Enneti et al., 2017). Para o mapeamento dos parâmetros da potência (W) em função da velocidade de varredura (mm/s), na técnica PBF-L e para as demais técnicas da manufatura aditiva em metais, evidencia outras características importantes como os pontos de fusão dos elementos químicos, a presença dos efeitos indesejados como *Keyhole* (Buraco de fechadura), *Humping* (curvaturas e elevação de camadas), *Balling* (formação de bolhas e/ou esferoidização do material), *Spattering* (perdas por Salpicos) e falta de fusão, ilustrado na Figura 10 (E).

Na liga W-30Ni, obtida pela rota convencional MP-SFL, a fase dominante dever ser a solução sólida de W em Ni, conforme indicado pelo diagrama de equilíbrio W-Ni, Fig. 11(A). No entanto, pode-se perceber que as estruturas obtidas pela técnica da manufatura aditiva PBF-L, pode diferir significativamente daquelas obtidas por equilíbrio térmico, ou seja, processo complexo, em que as amostras estão fora do equilíbrio, podendo aparecer os compostos intermetálicos isolados de NiW₂, NiW e Ni₄W, fases difíceis de serem detectadas pelo microscópio óptico (MO).

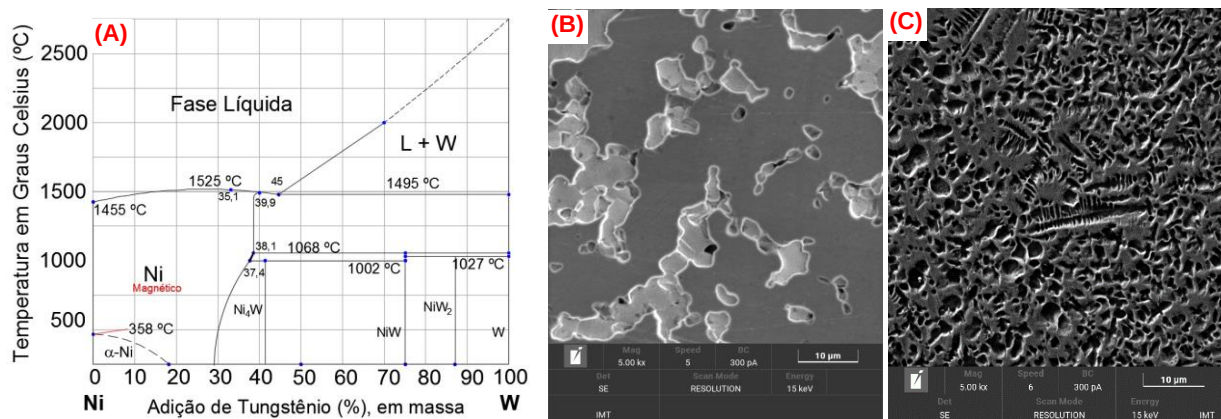


Figure 11. Diagrama de fase W-Ni. Adaptado de ASM (1992); (B) Sinterização à vácuo a 1420 °C, ligação dos grãos de W_{sólido} - W_{sólido}; e (C) sinterização via PBF-L.

Composições alternativas para os metais-pesados podem ser facilmente projetadas para aplicações específicas, por exemplo ligas teores de fase ligante menores que 10% em massa. O que deve ser evitado são as precipitações intermetálicas fragilizantes para ligas com aglutinantes ricos em Ni, pois podem formar a fase Ni₄W em resfriamento lento, sendo possível a sua eliminação por um tratamento térmico pós-intermediário (Serkhane-Ouabadi et al. 2022). Na sinterização por fase líquida, o W se dissolve na matriz metálica Ni (CFC), com 20-25% em peso, sendo precipitado no resfriamento até a temperatura ambiente. Ter uma microestrutura bem esferoidizada em componentes de blindagem para radiação ionizante, é muito importante do ponto de vista da durabilidade (Caldwell, 2013).

Uma observação importante na liga W-30Ni, processada por PBF-L, Fig. 11(C), sobre a mudança na morfologia das partículas de W, em comparação com MP-SFL, Fig. 11(B), indica que a energia de superfície das partículas de W-Ni acelerou o processo de difusão acentuado W, intensificando a transferência de massa para a fase ligante, Fig. 12 (A), (B) e (C), alterando a composição e contribuindo para o endurecimento da fase ligante. Para alguns parâmetros da técnica

PBF-L, indicaram boa homogeneidade atribuível à solução sólida de W em Ni, Fig. 12 (D) e (E), diferentemente da técnica convencional MP-SFL, Fig. 7, que evidenciaram estruturas heterogêneas para as diferentes temperaturas.

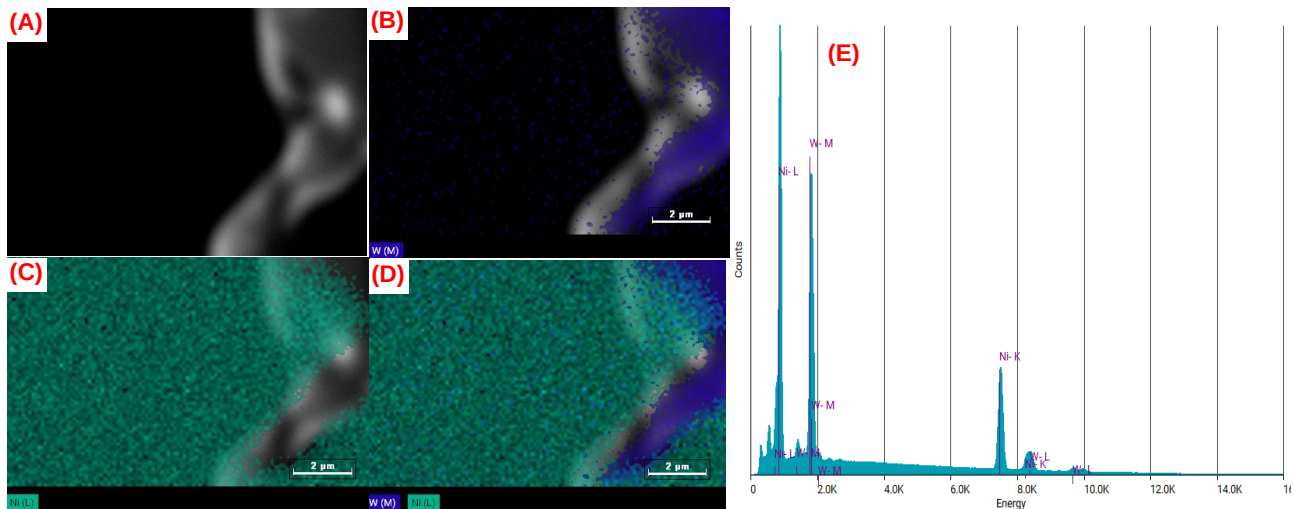


Figura 12 - (A) SEM (10.000x) da liga W-30Ni, processada pela técnica PBF-L; (B) destaque para a partícula W; (C) destaque para a fase de ligação ao Ni; (D) distribuição do soluto W na fase de ligação do solvente Ni; e (E) espectro do item (D).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o comportamento da liga de metal pesado W-30Ni, com partículas irregulares e baixa fluidez, foi estudada para as técnicas de sinterização direta (PBF-L) e indiretamente (MP-SFL) e as conclusões são dadas abaixo:

Para a técnica de sinterização indireta via técnica MP-SFL

- I. Com o aumento da temperatura de sinterização, de 1330 a 1420°C, a densidade relativa e a microdureza das amostras aumentaram de forma significativa. Destaque para microdureza de $HV_{30} = 335 \pm 10$, para temperatura de 1420°C.
- II. Com o aumento da pressão de compactação, a retração linear, a porosidade aparente e volumétrica diminuiu de forma significativa, em função da temperatura de sinterização. A melhor densidade relativa, sem aglutinantes poliméricos e a seco, atingiu cerca de 92% para uma temperatura de 1420 °C.
- III. Quanto à microestrutura, obteve-se uma estrutura heterogênea, para todas as amostras sinterizadas de 1330 a 1420°C, com microporosidades, devido a sinterização sólido-sólido dos particulados W-W, antes da fusão da fase ligante.
- IV. A temperatura de sinterização para a liga W-30Ni deve continuar acima de 1420 °C para melhor densificação, reduzir a porosidade aparente e para melhorar a distribuição de particulados de W na fase ligante de Ni.

Para a técnica de sinterização direta via técnica PBF-L

- V. As microdurezas resultaram em valores superiores à técnica MP-SFL, devido à difusão e precipitação de W na fase de ligação e com grandes possibilidades de formação de compostos intermetálicos (NiW_2 , Ni_4W e NiW),
- VI. Uma razão importante para a mudança no comportamento da microdureza da liga W-30Ni, é formação de dendritas e fases intermetálicas nas ligas W-30Ni, quando comparada com a técnica convencional MP-SFL, atingindo um mínimo de $HV_{1,0} = 508 \pm 82$ ($E_v = 313 \text{ J/mm}^3$) e um máximo de $HV_{1,0} = 612 \pm 22$ ($E_v = 400 \text{ J/mm}^3$).
- VII. Para energias acima de 300 J/mm³, as microestruturas apresentaram boa homogeneidade atribuível à solução sólida de W em Ni. Para energias abaixo de 300 J/mm³, houve falta de fusão para boa parte das amostras.
- VIII. A densidade relativa das amostras sinterizada via PBF-L não foi investigada, devido à espessura resultante, ser muito fina, menor que 1020 µm, 34 de monocamadas de deposição.
- IX. Não foram evidenciadas microfissuras nas amostras de W-30Ni, isso é importante para verificar se a tecnologia PBF-L é viável e se está pronta para prosseguir com o processo de desenvolvimento de produtos da liga W-30Ni para geometrias livres.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *Brats Filtros Sinterizados* pelo uso do laboratório de preparação metalográfica e o uso microscópio ótico (MO), a *Omnitek Tecnologia* pela parceria e uso do equipamento *OmniSinter 160* (SLS) e ao Instituto de Tecnologia Mauá pelo uso micro-durômetro (Vickers) e o microscópio MEV EDS, Fundação de Amparo Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) Proc. 20/09163-3, VINCULADO À RTI 2019/25707-6), nossos sinceros agradecimentos.

6. REFERÊNCIAS

- Alam, M. E.; Wang, J.; Henager Jr, C. H.; Setyawan, W.; Odette, G. R. (2021). “*The effect of hot rolling on the strength and fracture toughness of 90W–7Ni3Fe tungsten heavy metal alloys*”. Materials Science and Engineering: A. 824. 141738. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141738>.
- Aramian, A.; Razavi, M.; Sadeghian, Z.; Berto, F. (2020). “*A Review of Additive Manufacturing of Cermets. Additive Manufacturing*”. 33. 101130. 10.1016/j.addma.2020.101130.
- ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, V.3 ASM International, 1992. ISBN:087170377-7.
- Budding, A.; Vaneker, T. (2013). “*New Strategies for Powder Compaction in Powder-based Rapid Prototyping Techniques*”. Procedia CIRP. 6. 528–533. 10.1016/j.procir.2013.03.100.
- Caldwell, S.G. (2013) “A Review of Tungsten Heavy Alloy Utilization in Isotope Transport Containers”. WM2013 Conference, February 24th – 28th, 2013, Phoenix, Arizona USA. Disponível em <http://archive.wmsym.org/2013/papers/13380.pdf>. Acesso em 01/05/2022
- Chaurasia, J.; Ayyapan, M.; Patel, P.; Annamalai, R.; Rajan, A. (2017). Activated Sintering of Tungsten Heavy Alloy. Science of Sintering. 49. 10.2298/SOS1704445C.
- Debroy, T.; Wei, H.; Zuback, J.; Mukherjee, T.; Elmer, J.; Milewski, J.O.; Beese, A.; Wilson-Heid, A.; De, A.; Zhang, W. (2018). “*Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties*”. Progress in Materials Science. vol. 92. pp. 112–224. 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- Enneti, R.; Morgan, R.; Wolfe, T.; Harooni, A.; Volk, S. (2017). Direct Metal Laser Sintering (DMLS) of Tungsten Powders. International Journal of Powder Metallurgy. Volume 53, No. 4, 2017
- Erhardt, N.B.; Suri, P.; German, R.M. (2003) “*Microstructural Evolution of W-Ni-Fe During Liquid Phase Sintering – A Quenching Study*”. Center for Innovative Sintered Products, v. 147, p. 16802-16809, 2003.
- German, R. M.; Suri, P.; Park, S. J. (2009) “*Review: liquid phase sintering*”. J Mater Sci (2009) 44:1–39.
- ISO/ASTM 52911-1. (2021) “*Manufatura aditiva - Projeto parte 1: Fusão em leito de pó de metais a laser*”. 2021
- Kou, S., 2003, “*Welding metallurgy*”. 2.ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 455p Disponível em <http://www.elcowl.com/files/editor/downloads/elmi/WELDING%20METALLURGY.pdf>. Acesso 21/04/2020
- Lee, K.; Cha, S.; Ryu, H. J.; Hong, S. (2007). “*Effect of two-stage sintering process on microstructure and mechanical properties of ODS tungsten heavy alloy*”. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing 458. 323-329. 10.1016/j.msea.2007.01.118.
- Li, J.; Wei, Z.; Zhou, B.; Wu, Y.; Chen, S-G.; Sun, Z. (2019). “*Densification, Microstructure and Properties of 90W-7Ni-3Fe Fabricated by Selective Laser Melting. Metals*” (2019), 9, 884; <https://doi.org/doi:10.3390/met9080884>.
- Li, J.; Wu, Y.; Zhou, B.; Wei, Z. (2021) “*Laser Powder Bed Fusion of Pure Tungsten: Effects of Process Parameters on Morphology, Densification, Microstructure*”. Materials 2021, 14, 165. <https://doi.org/10.3390/ma14010165>
- Niino, T.; Sato, K. (2009). “*Effect of Powder Compaction in Plastic Laser Sintering Fabrication*”. 20th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, SFF 2009.
- Serkhane-Ouabadi, N.; Benalia-Baguenane, G.; Nechiche, M.; Azemu, S.; “*Influence of the liquid phase and the carbon on the reactive sintering in mixtures W-Ni-C*”. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 84, Iss. 1, 2022 -ISSN 1454-2331
- Sidambe, A.; Tian, Y.; Prangnell, P.; Fox, P. (2018). “*Effect of processing parameters on the densification, microstructure, and crystallographic texture during the laser powder bed fusion of pure tungsten*”. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.004>
- Uhlmann, E., Bergmann, A., Gridin, W. (2015) “*Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting*”. Procedia CIRP. 35. 8-15. 10.1016/j.procir.2015.08.060, 2015.
- Wang, D.; Yu, C.; Zhou, X.; Ma, J.; Liu, W.; Shen, Z. (2017). “*Dense Pure Tungsten Fabricated by Selective Laser Melting. Applied Sciences*”. 2017, 7, 430; <https://doi.org/doi:10.3390/app7040430>.

6. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho e declararam não ter conflitos de interesse com este trabalho.

Ni BASED W- HEAVY ALLOY PROCESSED BY PBF-L ADDITIVE MANUFACTURING AND CONVENTIONAL PM-LPS ROUTES

Abstract: Tungsten alloys (W), better known as heavy metal, present microstructures with two phases, which consist of spherical W particles in a FCC solid solution matrix, with nickel (Ni) being the most used. These alloys have attracted a lot of attention in the field of industries, national defense and military, mainly in the application of shielding for ionizing radiation. In this study, the W-30Ni heavy metal alloy specimens were manufactured by additive manufacturing, by the powder bed laser melting technique (PBF-L) and compared with the conventional route of powder metallurgy, sintering by liquid phase (PM-LPS). The samples of W-30Ni alloy, with high content of binding phase, 30% by mass of Ni, were prepared by mixing the metallic powders of W and Ni, by mass balance, homogenized for 3 hours by a conventional shaker, compacted from 50 to 125 MPa, without polymeric binders, and then sintered in a vacuum oven, varying the sintering temperature from 1330, 1370 and 1420°C. For the PBF-L technique, a vibrating device was used to allow the flowability of the W-30Ni mixture, of low sphericity and flowability, on the substrate of an AISI 1020 steel and at the same time the compressibility of the mixture, promoted through a steam roller. metallic. The PBF-L process parameters varied with a power from 50 to 125W and a sweep speed from 25 to 120 mm/s in the Omnisint-160 equipment with a Yb laser (500 W) with a wavelength of 1090 nm. The apparent density, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), porosity and hardness ($HV_{1.0}$ - 1kgf) of the W-30Ni samples were compared for better characterization and optimization of the process parameters. The W-Ni equilibrium diagram was used in this work to better understand the appearance of phases or precipitates during the cooling process. The results showed that for the samples via PM-LPS, the W particles were not well surrounded by the ductile phase, with 92% densification. Regarding the PBF-L, due to the increase in laser power, the reprecipitation of W in the solution contributes to reach the total density during direct sintering, but most of the samples, with low energy density, lacked fusion in specific regions. However, they did not show cracks for the different volumetric energy densities and had good W granulometric distribution. The hardness of the PBF-L samples was higher than the samples processed by the PM-LPS technique.

Keywords: Tungsten Heavy Alloy; Additive Manufacturing PBF-L; Sintering by Liquid Phase, Materials Characterization and Processing.