

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRODUÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CARBONETOS
SINTERIZADOS (METAIS DUROS WC-Co)

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

GILMAR FERREIRA BATALHA

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO 1987

PRODUÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CARBONETOS
SINTERIZADOS (METAIS DUROS WC-Co)

GILMAR FERREIRA BATALHA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO
MECÂNICA, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA.

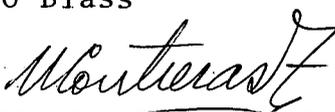

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Orientador

Prof. Ph.D Arno Blass - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Presidente

Prof. Ph.D Arno Blass


Prof. Dr. Ing. Walter Contreras Zapata

"Gott gebe mir die Gelassenheit,
Dinge hinzunehmen, die ich nicht ändern kann
den Mut,
Dinge zu ändern, die ich ändern kann,
und die Weisheit,
das eine von dem Anderen zu Unterscheiden."

"Que Deus, me dê serenidade
para aceitar aquilo que não posso mudar;
a coragem,
para mudar o que posso
e a sabedoria
para distinguir uma coisa da outra."

Friedrich Cristoph Oetinger
Göppingen 1702 - 1782

Para minha esposa Viviane e
aos meus pais, Mário e Ilda,
aos irmãos, Délcio e Sidney
e a minha irmã, Marilda.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Prof. Aloísio Nelmo Klein a proposição e orientação do tema desta dissertação.
- Agradeço à Prof^a Ingeborg Kühn Arroyo e ao Prof. Arno Blass pelas sugestões e discussões de idéias.
- Um agradecimento especial ao Prof. Guido Warmling, coordenador do Laboratório de Metalografia da Escola Técnica Tupy, em Joinville - SC, pela permissão de uso das instalações, bem como o auxílio competente do Téc. Met. Dácio, nas análises e registros fotográficos das micro-estruturas das ligas, através de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e ótica.
- Agradeço o auxílio de Júlio F. Baumgarten, Laboratório de Controle de Qualidade da Embraco - Joinville, na realização de análises com micro-sonda e MEV. Ao Prof. Bøge e ao Francisco, do Laboratório de Análise Química, da E. T. Tupy, nas análises de via úmida e por espectrofotometria.
- Na construção de dispositivos experimentais usados nesta dissertação, agradece-se ao Sr. Schultz, do setor de tratamento térmico da E. T. Tupy, ao Sr. Paulo (USIMAQ-UFSC) e ao Vitor (FEJ) pela usinagem e construção de dispositivos.
- Aos amigos: Prof. Américo Scotti, amigo desde o meu tempo de graduação na UnB em Brasília, Prof. Augusto J. Buschinelli, Prof. Almir M. Quites, Ednardo B. de Andrade e Renato Barbieri.
- Ao Técnico e futuro Engenheiro Antônio Pedro N. Oliveira, e aos Engenheiros Jaime Oliveira e Heráclito Ribas pelo auxílio nos ensaios.
- Agradeço à Srt^a Ivanete A. De Cól pela eficiente datilografia.
- Agradeço finalmente à Comissão Nacional de Energia Nuclear/CNEN pela bolsa de estudos inicial e a Faculdade de Engenharia de Joinville/FEJ pela liberação para conclusão da dissertação.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO, PRODUÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS METAIS DUROS.....	3
2.1 Desenvolvimento histórico.....	3
2.2 Componentes micro-estruturais dos metais duros.....	5
2.3 Produção industrial.....	8
2.4 Classificação e normalização.....	10
2.5 Aplicações.....	12
3. COMPONENTES DOS METAIS DUROS.....	15
3.1 Fase dura.....	15
3.2 Carboneto de Tungstênio.....	16
3.2.1 Estrutura cristalina e comportamento mecânico....	19
3.2.2 Outras propriedades.....	21
3.2.3 Carbonetos adicionais.....	23
3.3 Fase ligante.....	25
3.4 Cobalto.....	26
4. INTERAÇÕES ENTRE A FASE DURA (CARBONETO) E O METAL LIGANTE.	33
4.1 Relações entre as fases carboneto-metal ligante.....	33
4.2 Solubilidade dos carbonetos no metal ligante.....	42
4.3 Caracterização da interação Co-W-C.....	47
4.4 Comportamento mecânico dos componentes.....	50
4.4.1 Comportamento do cobalto no ligante.....	50
4.4.2 Comportamento da interação na fase dura.....	52
4.5 Molhabilidade.....	55
4.5.1 Interfaces.....	55
4.5.2 Elementos da teoria da molhabilidade.....	56
a. aspecto termodinâmico.....	57

b. aspecto cinético.....	59
c. aspecto eletrônico.....	65
4.5.3 Otimização da molhabilidade.....	66
4.5.4 A molhabilidade nos metais duros.....	69
5. SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA.....	72
5.1 Critérios de ocorrências da fase líquida.....	72
5.2 Estágios da sinterização com fase líquida.....	75
5.3 Grau de formação de esqueleto - contigüidade.....	84
6. REVISÃO SOBRE A OBTENÇÃO DOS COMPONENTES.....	87
6.1 Obtenção do pó de carboneto de tungstênio.....	87
6.1.1 Obtenção do tungstênio.....	87
6.1.2 Produção do pó de tungstênio.....	90
6.1.3 Produção do carboneto de tungstênio.....	96
6.2 Produção do pó de cobalto.....	102
6.2.1 Processos de produção do pó de cobalto.....	102
6.2.2 Compostos do cobalto utilizados para a confecção de pós.....	103
6.2.3 Pó de cobalto para metais duros.....	110
7. MATÉRIA PRIMA E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	114
7.1 Pó de carboneto de tungstênio (WC).....	114
7.2 Pó de carbono.....	116
7.3 Pó de cobalto.....	116
7.3.1 Produção experimental do pó de cobalto.....	117
7.4 Mistura e moagem dos pós.....	121
7.5 Compactação.....	124
7.6 Sinterização.....	125
7.7 Preparação de amostras.....	127
7.8 Ensaios de dilatometria.....	129
7.9 Estudo da microestrutura.....	131

7.10	Ensaio de dureza.....	131
7.11	Ensaio de resistência à ruptura por flexão transversal.....	131
8.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	133
8.1	Dilatogramas do metal duro.....	133
8.2	Propriedades mecânicas.....	139
8.3	Micro-estrutura.....	144
8.3.1	Fase eta e regiões de WC e Co heterogêneas....	147
8.3.2	Influência do carbono.....	149
8.3.3	Efeito da atmosfera de sinterização e das impurezas.....	152
8.3.4	Influência da atmosfera de elementos de liga e impurezas.....	154
8.4	Porosidade.....	155
8.5	Influência dos parâmetros micro-estruturais.....	157
8.5.1	Tamanho das partículas de carboneto.....	158
8.5.2	Caminho livre médio na fase ligante.....	160
8.5.3	Grau de esqueleto (contigüidade).....	162
8.6	Significado das tensões internas residuais nos resultados.....	165
9.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	168
9.1	Introdução.....	168
9.2	Fundamentos da distribuição de Weibull.....	169
9.2.1	Distribuição de Valores Extremos e de Weibull.	169
9.2.2	Modelo do "elo mais fraco".....	172
9.2.3	Estimativa dos parâmetros de escala σ_0	176
9.3	Estimativa dos parâmetros da distribuição.....	178
9.4	Resultados da aplicação dos métodos sobre os dados experimentais.....	179

9,5 Discussão.....	182
10. CONCLUSÕES.....	186
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	188
APÊNDICE I - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE COBALTO	
APÊNDICE II - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO TRANSVERSAL WC-Co	

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Divisão de alguns materiais conforme a quantidade de partículas que contém.
- FIGURA 2 - Diagrama γ - β para metais duros com classificação ISO .
- FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio W-C.
- FIGURA 4 - Estrutura cristalina do WC.
- FIGURA 5 - Máxima micro-dureza IIV de carbonetos de metais de transição dos grupos IVa, Va e VIa em função da energia de formação.
- FIGURA 6 - Dureza versus temperatura para WC.
- FIGURA 7 - Diagrama de Ellingham, estabilidade química do cobalto.
- FIGURA 8 - Secções isotérmicas do diagrama de fases W-C-Co a 1400°C.
- FIGURA 9 - Secção isotérmica parcial (1500°C) determinada por decantação eletromagnética de fases. Experimentos realizados a 1400°C, 1425 e 1555°C dão a evolução com a temperatura do campo WC + líquido.
- FIGURA 10 - Linhas monovariantes sistema C-Co-W plotadas por Uhrenius.
- FIGURA 11 - Diagrama ternário W-C-Co.
- FIGURA 12 - Provável constituição das ligas W-C-Co a 1400°C.
- FIGURA 13 - Parte rica em cobalto do diagrama ternário de fases W-C-Co numa composição de 16% Co.
- FIGURA 15 - Secções verticais entre WC e Co estequiométricos nos diagramas de fases WC-Co.
- FIGURA 16 - Esquema de um diagrama de fase do sistema WC-Co ilustrando a estabilidade dos carbonetos complexos (ϵ) como uma função dos teores de carbono e cobalto.

- FIGURA 17 - Diagrama de equilíbrio W-Co.
- FIGURA 18 - Característica do endurecimento por precipitação no sistema WC-Co ($C < 0,05\%$) (hipotético).
- FIGURA 19 - Alteração da dureza e da força coercitiva da liga WC temperadas em função do tempo de envelhecimento numa temperatura constante.
- FIGURA 20 - Limites de fase do cobalto em solução sólida nas ligas WC-Co e linhas isoparamétricas.
- FIGURA 21 - Modelo do estado de equilíbrio entre fases sólido, líquido e gasoso.
- FIGURA 22 - Molhabilidade de um sólido por um líquido.
- FIGURA 23 - Ângulos de contato para diferentes molhabilidades.
- FIGURA 24 - Ângulo dihedral formado pela junção de duas partículas e um líquido.
- FIGURA 25 - Transporte de material e crescimento de grão durante a sinterização de fase líquida.
- FIGURA 26 - Sistemas binários de liga com características adequadas para molhabilidade e infiltração da fase líquida.
- FIGURA 27 - Infiltração de um esqueleto de WC com cobalto ou liga WC-Co.
- FIGURA 28 - Sinterização de um sistema que apresenta fase líquida.
- FIGURA 29 - Diagrama de fase esquemático mostrando as características mais favoráveis para uma difusão mais efetiva durante a sinterização de fase líquida e sinterização ativa da.
- FIGURA 30 - Contração e densificação durante a sinterização na presença de fase líquida mostrando os três estágios sobrepostos.

- FIGURA 31 - Modelo de possível densificação por rearranjo de partículas e de dissolução-reprecipitação durante a sinterização com fase líquida.
- FIGURA 32 - Modelo de Kingery com duas esferas para a sinterização com fase líquida.
- FIGURA 33 - Crescimento direcional do grão durante a sinterização de esferas de monocristalinas de W na presença de níquel a 1670°C.
- FIGURA 34 - Mudança de forma de esferas grandes durante a maturação de Ostwald numa mistura de esferas pequenas e grandes.
- FIGURA 35 - Modelo de interação de partículas na maturação de Ostwald.
- FIGURA 36 - Fluxograma da obtenção do tungstênio.
- FIGURA 37 - Processo de redução do óxido de tungstênio sob hidrogênio.
- FIGURA 38 - Esquema da redução de WO_2 para tungstênio e ação catalítica dos metais alcalinos na solubilização de WO_2 .
- FIGURA 39 - Esquema da reação durante a redução do WO_3 para tungstênio.
- FIGURA 40 - Alterações da relação H_2O/H_2 e pressão parcial do $WO_2(OH)_2$ durante a redução de WO_3 para W a 1000°C.
- FIGURA 41 - Processo de carbonetação do WO_2 .
- FIGURA 42 - Cinética da formação de W_2C e WC.
- FIGURA 43 - Relação temperatura/potencial de oxigênio para óxidos.
- FIGURA 44 - Estrutura das carbonilas de cobalto.
- FIGURA 45 - Típico pó de cobalto usado para a produção de metal duro.

- FIGURA 46 - Pó de carboneto de tungstênio - (250).
- FIGURA 47 - Pó de carboneto de tungstênio - (500).
- FIGURA 48 - Pó de cobalto obtido experimentalmente por redução de óxido sob H_2 .
- FIGURA 49 - Instalação experimental para redução do óxido de cobalto.
- FIGURA 50 - Aspecto morfológico das partículas de óxido de cobalto matéria prima inicial.
- FIGURA 51 - Morfologia das partículas do cobalto importado.
- FIGURA 52 - Moinho de bolas.
- FIGURA 53 - Mistura WC-9%Co.
- FIGURA 54 - Mistura WC-6%Co.
- FIGURA 55 - Montagem experimental para compactação.
- FIGURA 56 - Forno tubular experimental.
- FIGURA 57 - Preparação das amostras.
- FIGURA 58 - Vista do dilatômetro NETZSCH.
- FIGURA 59 - Esquema do dilatômetro eletrônico para altas temperaturas.
- FIGURA 60 - Esquema do dispositivo de ensaio de flexão.
- FIGURA 61 - Dilatograma da liga WC-9%Co (1 a 5 μ m)
- FIGURA 62 - Encolhimento e taxa de encolhimento para diversas granulometrias e teor de ligante em função do tempo de sinterização.
- FIGURA 63 - Esquema das transformações ocorridas no ligante durante a sinterização conforme faixa de temperatura.
- FIGURA 64 - Representação esquemática dos mecanismos atuantes num sinterizado de fase líquida W-Ni-Fe.
- FIGURA 65 - HV15 e $\bar{\sigma}_f$ das ligas WC-Co estudadas.
- FIGURA 66 - Comparação dos resultados próprios com os da literatura.

- FIGURA 67 - Micro-estrutura WC-15%Co (3 a 5 μ m).
- FIGURA 68 - Comparação de microestruturas.
- FIGURA 69 - Crescimento localizado de partículas de WC numa amostra WC-18%Co.
- FIGURA 70 - Formação de "lagos" de cobalto numa amostra WC-18%Co (\bar{D}_{wc} =3 a 5 μ m).
- FIGURA 71 - Fase eta na microestrutura de uma amostra WC-12%Co (\bar{D}_{wc} =1 a 3 μ m).
- FIGURA 72 - Fase eta como falha iniciante da ruptura na superfície de fratura.
- FIGURA 73 - Influência do teor de carbono nas propriedades do metal duro.
- FIGURA 74 - Poro como falha que provocou a ruptura de um metal duro WC-18%Co.
- FIGURA 75 - Fratura de uma amostra WC-18%Co.
- FIGURA 76 - Dependência da resistência à ruptura por flexão em função do caminho livre médio do ligante.
- FIGURA 77 - Representação esquemática da estrutura de um material composto reforçado por partículas.
- FIGURA 78 - Tensões residuais medidas à temperatura ambiente nas ligas WC-Co.
- FIGURA 79 - Verificação das tensões internas pelas fissuras nos extremos das indentações Vickers.
- FIGURA 80 - Função densidade de probabilidade de Weibull para diversos valores do parâmetro de forma.
- FIGURA 81 - Distribuição do valor mínimo em função da distribuição normal.
- FIGURA 82 - Efeito do volume da amostra.
- FIGURA 83 - Probabilidade acumulada $\bar{\sigma}_f$ (série grossa).

FIGURA 84 - Probabilidade acumulada $\bar{\sigma}_f$ (série fina)

FIGURA 85 - Variação da tensão característica com a %Co e Granulometria WC.

FIGURA 86 - Variação do Módulo de Weibull, m, com a %Co e Granulometria WC.

FIGURA 87 - Esquema de alguns fatores limitadores do uso direto da abordagem estatística.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Alguns estágios do desenvolvimento dos metais duros ou correlacionados.
- Tabela 2 - Propriedades do carboneto de tungstênio - WC
- Tabela 3 - Modificações alotrópicas do cobalto.
- Tabela 4 - Propriedades mecânicas do cobalto, ensaio tração à temperatura ambiente.
- Tabela 5 - Propriedades térmicas do cobalto.
- Tabela 6 - Propriedades magnéticas do cobalto.
- Tabela 7 - Solubilidade sólida (%peso) de alguns carbonetos no metal ligante a 1250°C.
- Tabela 8 - Elementos microestruturais e composição do isolado (WC-25%Co)
- Tabela 9 - Sumário das reações que ocorrem no recozimento isotérmico de uma liga Co-W-C rica em cobalto $|C|/|W|$ entre 0,75 e 0,82.
- Tabela 10 - Resumo sobre os tratamentos pesquisados e sobre os estágios principais de precipitação da fase ligante na liga WC-Co.
- Tabela 11 - Alteração do ângulo de contato com a variação da tensão superficial.
- Tabela 12 - Molhabilidade dos carbonetos refratários por metais líquidos.
- Tabela 13 - Mecanismos básicos de sinterização com fase líquida, contribuição para o rearranjo ou mudança de forma.
- Tabela 14 - Propriedades de diversos pós para a técnica de compactação e sinterização.

Tabela 15 - Influência dos parâmetros do pó sobre o comportamento de compactação e sinterização.

Tabela 16 - Resultados da análise de amostras de pó de cobalto.

SIMBOLOGIA

Símbolo	Significado	Dimensão
a	parâmetro de rede	nm
a_c	trinca crítica	mm
a_1	constante de Frechet	mm
C	Carbono livre	-
c	parâmetro de rede	nm
ccc	cúbico de corpo centrado	-
cfc	cúbico de face centrada	-
\bar{D}_{wc}	tamanho médio das partículas de WC	μm
E	Módulo de Elasticidade	GPa
$F_{V_0}(a)$	Probabilidade de um volume V_0 conter uma trinca "a"	%
ΔG_0	Variação da energia livre de Gibbs	J
G_{IC}	Energia crítica para propagação de trincas	J/m ²
h	altura do corpo de prova	mm
i	classificação ascendente do "rank" da tensão de fratura	-
hc	hexagonal compacto	-
Hc	Força coercitiva	KA/m
HV	Dureza Vickers	-
K	Fator de carga	-
k	grau de formação de esqueleto(contiguidade)	-
K_{IC}	Tenacidade à fratura	MN/m ^{3/2}
l	comprimento do corpo de prova	mm
\bar{L}_{Co}	caminho livre médio no ligante	μm
m	módulo de Weibull	-

N_{tot}	Nº total de corpos de prova de uma amostra	-
P	carga de ruptura	N
P_f	Probabilidade de fratura	%
S_{LS}	Coefficiente de espalhamento	-
T_e	Temperatura de fusão do esqueleto	°C
T_{fl}	Temperatura de fusão da fase líquida	°C
V_S	Energia livre interface sólido-gas	-
V_L	Energia livre interface líquido-gas	-
V_{LS}	Energia livre interface líquido-sólido	-
V_{SS}	Energia livre interface sólido-sólido	-
W_a	Trabalho de adesão	-
V_{Co}	Fração volumétrica do ligante	-
Y	função da geometria e posição da falha	-
α_a	Coefficiente dilatação térmica na direção a	°C ⁻¹
α_c	Coefficiente de dilatação térmica na direção c	°C ⁻¹
α_o	Coefficiente de dilatação térmica	°C ⁻¹
α	fase dura básica (WC)	-
β	fase ligante	-
γ	fase dura auxiliar	-
(α)	forma alotrópica CFC do cobalto	-
(ϵ)	forma alotrópica hexagonal do cobalto	-
μ	coeficiente de Poisson	-
ρ	densidade	g/cm ³
σ	tensão aplicada	MPa
σ_{nom}	tensão nominal	MPa
σ_c	tensão de normalização (parâmetro de escala)	MPa
σ_{μ}	tensão limite (parâmetro de posicionamento)	MPa
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	tensões principais	MPa

$\bar{\sigma}_{fv}$	tensão média de fratura por tração de um volume unitário	MPa
$\bar{\sigma}_f$	tensão média de fratura para um conjunto de amostras	MPa
σ_f	resistência à ruptura transversal por flexão	MPa
θ	ângulo de contato (ou molhamento)	o
θ	ângulo de contato inicial	o
\emptyset	ângulo diedral	o
η	carboneto fragilizante do tipo M_6C	o

ABSTRACT

Densification and mechanical characteristics of WC-Co Cemented Carbides, were investigated by dilatometry, Hardness and bending tests, as a function of the two principal micro-structural parameters: the cobalt content and the particle size of carbide crystals. Vickers hardness of the studied compositions showed a linear variation with the increase of the cobalt content. By three point bending, the transverse rupture strength increases with the cobalt content however, for larger grain size reaches a maximum, eventually reduced by brittle phases and incomplete dispersion. The results of brittle fracture tests were statistically analysed and fitted better to the "Weakest Link Model" (Weibull distribution) than the "Chain Model" (Gaussian distribution).

RESUMO

As características mecânicas e de densificação de ligas WC-Co, foram estudadas através de ensaios de dilatométrica, flexão e dureza, em função dos dois principais parâmetros micro-estruturais: teor de Cobalto e tamanho de partícula do carboneto. A dureza HV variou linearmente com o aumento do teor de Co. No ensaio de flexão sob três pontos a resistência à ruptura transversal aumentou com teores crescentes do cobalto. Na granulação grosseira atingiu um máximo, eventualmente reduzido por fases frágeis e uma dispersão incompleta. Os resultados dos ensaios de fratura frágil analisados estatisticamente, se ajustaram melhor a um modelo do elo mais fraco, distribuição de Weibull, do que ao modelo de encaimento da distribuição de Gauss.

RÉSUMÉ

Les caractéristiques mécaniques et la densification des alliages WC-Co ont été étudiées par moyen des essais de dilatométrie, flexion et dureté, en fonction des deux principaux paramètres micro-structuraux: teneur de cobalt et grosseur de la particule de carbure. La dureté Vickers varie de forme linéaire avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Dans l'essai de flexion sur trois points, la résistance à la rupture transversal augmente avec des teneurs croissantes de cobalt. Avec une granulation grossière on a un maximum que diminue éventuellement par des phases fragiles et une dispersion incomplète. Les résultats des essais de rupture fragile étudiés par l'estatistique, s'adaptent meilleur à une modèle de chaîne plus faible (distribution de Weibull) tant qu'une modèle d'enchainement (distribution de Gauss).

KURZFASSUNG

Das Mechanische- und Sinterverhalten von WC-Co Hartmetallen wurde in bezug auf die zwei wichtigsten Mikrogefügeparametern: Kobaltgehalt und Karbidkorngrösse, mittels Dilatometrie, Dreipunktbiegeversuch und Härteprüfung untersucht. Die Härte HV zeigte mit steigenden Kobalt und Karbidkorngrösse ein lineares Verhalten. Bei den Dreipunktbiegeversuch stieg die Querbruchfestigkeit mit steigendem Kobaltgehalt an, während für grössere Karbidkorngrössen ein Maximum der Kurve erreicht wird, gegebenenfalls, durch spröde Phasen und unvollständige Verteilung vermindert. Die statistisch behandelten Ergebnisse des Sprödebruchversuchs haben sich besser an das "schwächste Ring Modell" (Weibull Verteilung) als an das "Kette Modell" (Gauß Verteilung) angepasst.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Metais duros são materiais compostos constituídos por partículas duras engastadas num metal ligante, produzidos pela metalurgia do pó através da técnica de sinterização com fase líquida. Como partículas duras podem ser usadas, principalmente nas aplicações de importância tecnológica, os carbonetos dos metais de transição dos grupos IV e VI da tabela periódica. Entre eles o mais importante é o carboneto de tungstênio (WC). Como metal ligante são usados os metais do grupo do ferro. Para a produção de metais duros com WC se usa quase que exclusivamente o cobalto. O metal ligante confere ao conjugado a tenacidade necessária e possibilita a produção de peças de metal duro através da sinterização a temperaturas bem abaixo da metade da temperatura de fusão da partícula dura além de facilitar o manuseio do compactado verde. As propriedades mais destacadas dos metais duros são sua elevada dureza e resistência à abrasão aliadas a elevada resistência e tenacidade. As propriedades de cada fase, sua ação recíproca, a microestrutura e a composição dos metais duros são parâmetros essenciais, os quais influenciam as propriedades destes materiais. Através da correta escolha da composição e das condições de produção obtêm-se metais duros com diversas faixas de aplicações: conformação com e sem remoção de cavaco, mineração, componentes resistentes ao desgaste e à abrasão, peças de construção mecânica.

A importância do cobalto (presente em 50% dos produtos) está na destacada molhabilidade do carboneto de tungstênio pelo

cobalto líquido na temperatura de sinterização, na solubilidade do carboneto de tungstênio no cobalto dependente da temperatura, na insolubilidade do cobalto no carboneto de tungstênio e nas propriedades mecânicas do cobalto.

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção da tecnologia de produção do metal duro e dos pós em laboratório, bem como a avaliação das propriedades deste material em função da composição química e tamanho de partícula dos pós utilizados. Os resultados obtidos são tratados estatisticamente dada a sua dispersão natural. A cinética do processo de sinterização é analisada através de ensaios de dilatométrica, proporcionando um entendimento mais satisfatório dos mecanismos envolvidos na sinterização com fase líquida.

Nas últimas décadas um grande número de pesquisas tem sido realizadas na área de materiais conjugados, onde combinam-se vantagens dos componentes específicos impossíveis de serem obtidas com os componentes agindo individualmente. O metal duro é um exemplo onde este conceito é empregado com grande êxito. Por isso o estudo do seu comportamento neste trabalho especificamente, a dureza, resistência à flexão e análise de fratura, possibilita a utilização dos resultados obtidos também em outros grupos de materiais compostos bifásicos reforçados por partículas.

As causas e influências de alguns defeitos principais possíveis de ocorrer na fabricação do metal duro são também analisadas no presente trabalho.

CAPÍTULO 2

2. - DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO, CLASSIFICAÇÃO
E APLICAÇÕES DOS METAIS DUROS

2.1 - Desenvolvimento histórico

A história do metal duro começa na Alemanha, durante a 1ª Guerra Mundial, com as tentativas para produzir fieiras de trefilação, com o carboneto de tungstênio, substituindo o diamante, na trefila de arames e fios de W para lâmpadas incandescentes. Apesar dos carbonetos duros de alto ponto de fusão já serem conhecidos a mais de oitenta anos através dos trabalhos de H. Moisan /1,2,3/, credita-se a H. Voigtländer e H. Lohmann /4/ já em 1914, a produção de fieiras, tecnicamente utilizáveis, feitas de WC. Lohmann /5/ já fazia experiências, com granulados de carbonetos fundidos para a obtenção de carbonetos sinterizados. Entretanto, o passo decisivo só foi dado pela descoberta de K. Schröter /6/ provavelmente seguindo uma proposta de T. Skaupy /3,7/. As patentes básicas se seguiram numerosas outras /8-11/. Uma revisão mais detalhada pode ser vista em /3,1,7,12/.

O rápido desenvolvimento das ligas WC-Co foi expandido para outras combinações com ligas multicarbonetos de WC-TiC com adições de (Ta,Nb) C o que tornou possível a usinagem em maior velocidade dos aços.

Grande parte deste desenvolvimento ocorreu nos EUA, Austria e Suécia e, mais recentemente no Japão. Durante a II Guerra Mundial, devido à escassez de tungstênio, foram desenvolvidos metais duros sem WC baseados em TiC (Titanites), e em TaC (Rametes)

bem como alguns metais duros com outros ligantes /12/. As técnicas de compactação isostática a quente vieram colaborar na diminuição da porosidade, e técnicas novas como o revestimento PVC e CVD vem contribuindo para o seu maior uso /1/.

Embora nas duas últimas décadas tenha-se chegado a materiais de dureza superior, como o diamante industrial, o nitreto de boro cúbico e a cerâmica avançada, nenhum destes até o momento conseguiu substituir o metal duro /13/.

Este material representou um grande avanço, pois uma operação de usinagem que no início do século demandava 100 minutos, consome hoje apenas ~ 43 segundos. Nestes 87 anos várias foram as conquistas que continuam a difundir o seu uso, demonstradas resumidamente na tabela 1.

Tabela 1

Alguns estágios do desenvolvimento dos Metais Duros /1, 7/.

1909	- Stellites (ligas fundidas).
1914	- WC fundido ou compactado a quente, sem metal aglomerante.
1917	- Material conjugado W-Pt, W-Cu e W-Ag.
1917	- W-Cr-Ti-Fe-C (Tizit) compactado a quente.
1922	- Ligas metal-diamante.
1923	- Descoberta do metal duro sinterizado WC-Co.
1925	- Início da produção industrial Krupp=Widia.
1927	- WC-Co sem grafite.
1929	- WC-Stellita, TiC-Mo ₂ C-Ni, Cr, Mo (Titanites).
1930	- WC-Co metais duros com maiores teores de cobalto.
	- WC-Co metais duros com distintos tamanhos de partícula WC
1931	- Ligas WC-Ti-Co para usinagem de aços.
48/49	- Metais duros resistentes à corrosão.

- 1950 - Metais duros WC-TiC-(Ta,Nb)C-Co.
- 1951 - Metais duros Cr_3C_2 -Ni resistentes à corrosão.
- 1955 - Cerâmicas para usinagem.
- 1958 - Metal duro com aço como fase ligante.
- 64/73 - Metais duros revestidos CVD-PVD (*).
- 1967 - WC-Co submicrométrico.
- 65/70 - Compactação isostática a quente de metais duros.
- 68/70 - Ligas endurecidas por solução sólida e precipitação TiC, Mo-Ni, Mo.
- 1976 - Ferramentas de diamante sintético sinterizado.
- 1980 - Novas cerâmicas e aços rápidos sinterizados.

(*) - CVD = deposição química de vapor.

- PVD = deposição física de vapor.

2.2 - Componentes microestruturais do metal duro

As várias classes de metal duro são obtidas pela variação das condições de fabricação e da participação relativa, na composição do produto, dos três componentes principais /14/, chamados fases e designados com as três primeiras letras do alfabeto grego: α , β e γ .

As partículas duras se apresentam na estrutura sob duas formas:

- fase alfa (α) - é a fase dura básica, predominantemente formada pelo carboneto de tungstênio, um material de rede cristalina hexagonal que aparece na estrutura com cristais de formato mais ou menos poligonal.
- fase gama (γ) - é uma fase dura adicional, com quantidade adi-

cional de carbonetos cúbicos (TiC, TaC, NbC, HfC e outros carbonetos (Mo_2C , Cr, Cr, C_2), que permitem ao metal duro trabalhar em temperaturas mais elevadas. Todos estes carbonetos são solúveis uns nos outros e também dissolvem o carboneto de tungstênio (WC). Esta solução sólida de carbonetos aparece na estrutura com cristais de forma arredondada.

O metal ligante representa a chamada:

- fase beta (β) - é constituída por um metal do grupo do ferro (Fe, Ni e Co) individualmente ou em liga. Geralmente se usa o cobalto e às vezes o níquel. O cobalto apresenta um grande poder na dissolução do WC, permitindo um aumento na tenacidade do metal duro. Sendo, no entanto, de menor dureza, afeta a resistência ao desgaste e sua participação está limitada no máximo a 30/35% do volume (na prática 20%).

A fase alfa (α) é caracterizada pela sua elevada resistência ao desgaste e por fortes ligações interfaciais com a fase beta (β). Metais duros formados de fases α - β (WC-Co) são particularmente adequadas para superfícies de peças sujeitas à abrasão trabalhando em temperaturas baixas ou médias ($\approx 400^\circ\text{C}$).

As propriedades significativas da fase gama (γ), são a elevada resistência térmica, tendo dessa maneira boa resistência ao desgaste difusional a maiores temperaturas ($\approx 800^\circ\text{C}$), evitando a formação de crateras e ocorrência de certas reações químicas indesejáveis durante o processo de usinagem com o aumento da tempe-

ratura. Entretanto, as ligações com a fase beta não são tão fortes e nem sua resistência ao desgaste puramente abrasivo tão boa. Em meios corrosivos ou oxidantes, os metais duros contendo fase gama são superiores aqueles contendo apenas fase alfa. Deve ser lembrado que uma mesma composição pode entretanto, variar suas propriedades conforme o processo de fabricação.

As propriedades são caracterizadas basicamente pela composição e estrutura. Apenas para efeito de noção de composição pode se dizer que os metais duros contêm aproximadamente 70-95%, por volume, de partículas duras, e de 5 a 30%, por volume, de metal ligante:

- para usinagem de cavaco curto conforme o grupo de classificação pode conter de 93-88% em peso de WC.
- para usinagem de cavaco longo de 82-65% em peso de WC.
- para uso geral de 70-72% de WC
- para ferramentas de mineração e peças sujeitas à abrasão de 92 a 60%WC. Além disto diferentes espécies de metais duros para várias aplicações são produzidas pelo uso de diferentes partículas duras e metais ligantes, bem como pela variação da forma e tamanho da partícula (geralmente, por volta de 0,5 a 5 μ m) de acordo com a sua aplicação, conforme pode ser visto na figura 1.

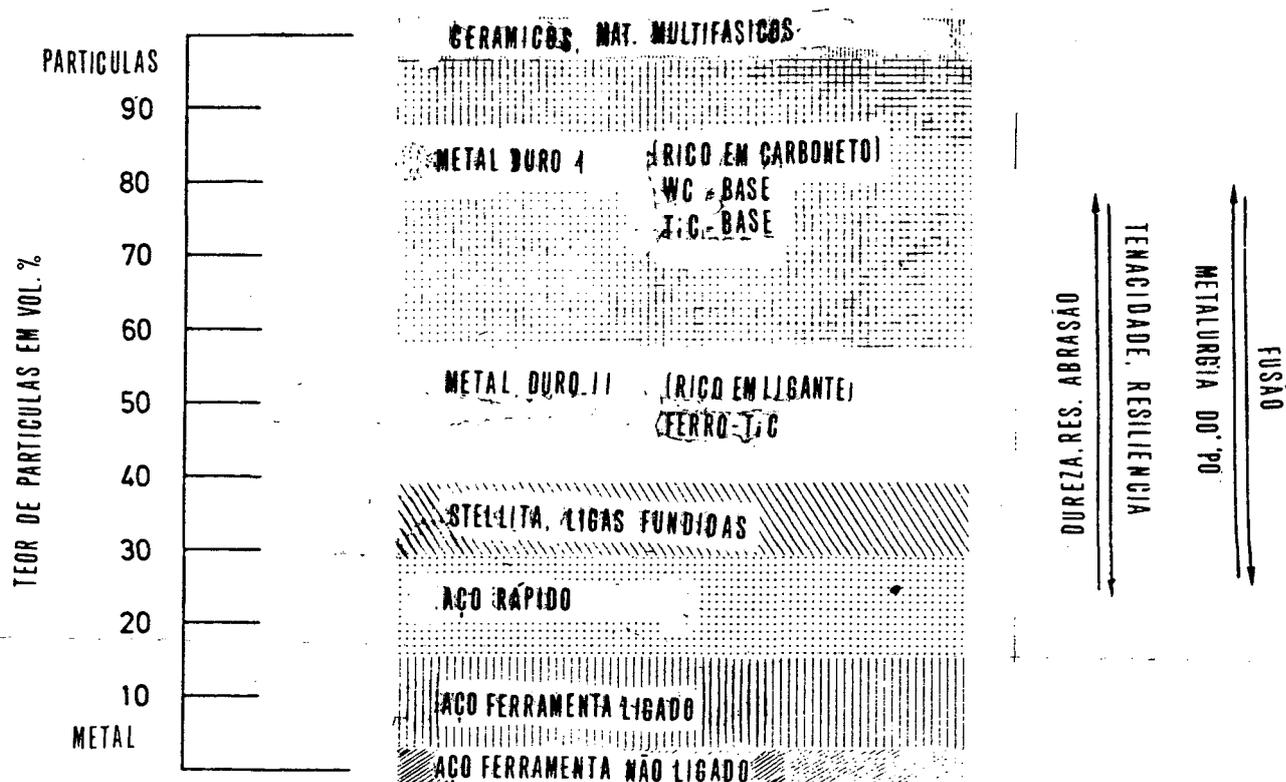


FIGURA 1 - Divisão de alguns materiais conforme a quantidade de partículas duras que contém /15/.

2.3 - Produção industrial

As matérias primas são pesadas e misturadas nas proporções desejadas e moídas em estado úmido, p.ex: álcool, acetona. Após a moagem o líquido é evaporado por atomização a aproximadamente 150°C numa atmosfera de nitrogênio.

Durante a moagem, um contato íntimo é conseguido entre as partículas da fase dura e as do metal ligante, um requisito fundamental para o pó estar suficientemente reativo durante o processo de sinterização subsequente.

Após a mistura o pó é compactado com uma pressão de 50 a 150 MPa. A compactação isostática a quente, utilizada principalmente para objetos maiores pode se chegar a 300 MPa.

Durante a compactação é dado ao produto sua forma final (na maioria dos casos), mas não suas dimensões finais. O compactado contém cerca de 50% de porosidade (em volume), a qual desaparecerá durante o processo de sinterização, quando o material sofre uma contração linear de cerca de 14 a 20%.

Os compactados são pré-sinterizados a aproximadamente 900°C. O material está então ligeiramente similar a um giz quanto a sua resistência mecânica e usinabilidade. Em muitos casos o compactado é usinado neste estágio (por rebolos, ferramentas de forma, furadeiras, etc.) na preparação das dimensões desejadas e tolerâncias do produto final acabado.

A sinterização final do metal duro é realizada entre 1400 a 1500°C. Nesta temperatura forma-se uma fase líquida de aproximadamente 10% do volume, devida à dissolução do WC no cobalto, que leva a um eutético com aproximadamente 27% WC em solução e ponto de solidificação de aproximadamente 1300°C. Devido à excelente molhabilidade do WC por esta fase líquida, ocorre um grande encolhimento que leva a um produto praticamente isento de poros. A presença de fase líquida nas temperaturas normais de sinterização usadas para a liga WC-Co, será discutida com mais detalhes no capítulo 5.

Após a sinterização, o material pode ser trabalhado por eletro-erosão e por operações de usinagem com ferramental diamantado.

Para melhorar as propriedades do produto final ou ainda obter certas características específicas, duas operações finais

são possíveis:

- Recompactação isostática a quente - (HIP) - realizada entre 1300 a 1400°C, mediante a aplicação de pressões da ordem de 100 MPa, levando à eliminação dos poros ainda presentes eventualmente após a sinterização.
- Revestimento superficial - normalmente utilizam-se o nitreto de titânio ou o carboneto de titânio, pelos processos PVD. Outros materiais resistentes ao desgaste, como a alumina (Al_2O_3), podem ser depositados. Uma espessura de camada de aproximadamente 5 µm pode melhorar substancialmente a resistência à abrasão, até triplicando a vida útil da ferramenta.

2.4 - Classificação e normalização dos metais duros

Não existe nenhuma norma de especificação de materiais nacional ou internacional para metais duros.

O comitê ISO/TC29 (pequenas ferramentas) adotou a norma ISO/513-75 (utilização de carbonetos para usinagem com remoção de cavaco - designação dos principais grupos de remoção de cavaco e grupos de aplicação).

O uso do metal duro para usinagem de metais por remoção de cavaco foi dividido em três grupos principais por características de remoção de cavaco designados P, M, K. Estes grupos foram posteriormente divididos em grupos de aplicações, distinguidos por números indo de 01 a 50, onde um número maior significa maior tenacidade e menor resistência ao desgaste, conforme esquema da figura 2,

A resistência ao desgaste nas ferramentas de metal duro,

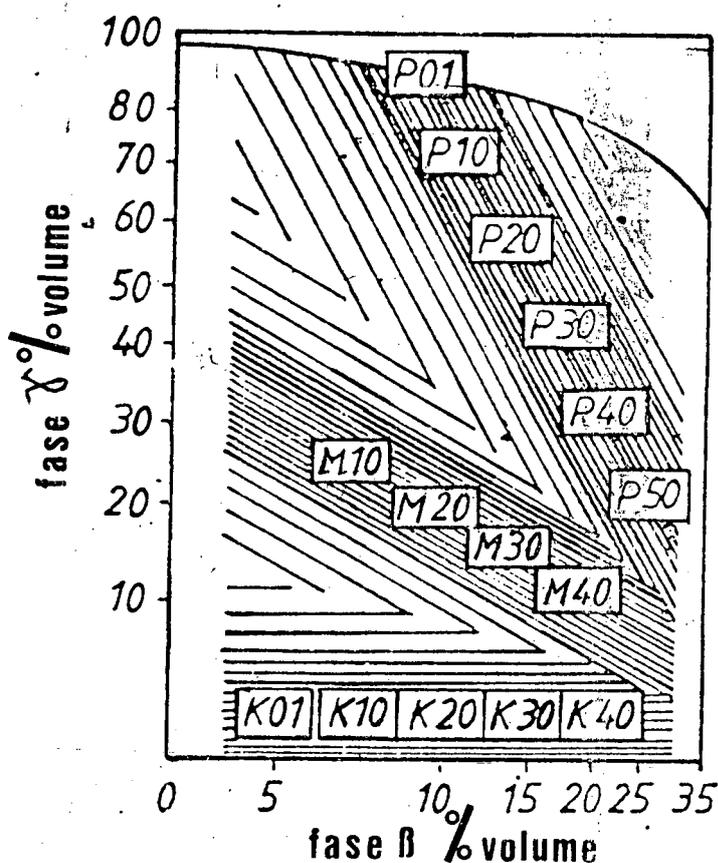


FIGURA 2 - Diagrama γ - β para metais duros com classificação ISO.

geralmente aumenta com a diminuição da tenacidade, e vice-versa.

O sistema ISO de agrupamento do tipo de formação de cavaço e por aplicação foi idealizado para combinar facilmente com as espécies de metais duros produzidos em série pelos fabricantes sem colocar obstáculos no caminho de novos desenvolvimentos.

Os metais duros são também divididos em grupos de acordo com a composição química e estrutura. Não é incomum, entretanto, que uma certa espécie de metal duro seja considerada em mais de um grupo de aplicação ou de outro modo, que um grupo de aplicação requiera mais de uma espécie de metal duro para ser preenchido completamente.

Junto com o teor da fase β , que determina a tenacidade do metal duro, o teor de fase γ também oferece uma base para o julgamento das propriedades de um metal duro produzindo distintas clas-

ses e aplicações.

As letras P, M e K são símbolos escolhidos por conveniência, não são nem abreviações nem iniciais. Elas não podem ser usadas, sozinhas ou com outros caracteres adicionados, para propósitos como designação de composições ou espécies particulares de metais duros comerciais. Esta classificação não abrange metais duros para componentes de máquinas, matrizes de conformação, ferramentas de mineração e outras funções de resistência ao desgaste. Estes tipos são simbolizados pela letra "C".

2.5 - Aplicações dos metais duros (carbonetos sinterizados)

i) Perfurações de rochas (brocas de mineração).

Metais duros com composição de WC-Co são usados na ponta de vários tipos de ferramentas pneumáticas usadas na perfuração de rochas, guias de túnel, etc, tais como bits tipo "cinzel" para brocas de perfuração, e bits tipo "roller", etc.

ii) Usinagem de metais

A usinagem de metais pela remoção de cavaco é um processo complexo, que envolve diversos parâmetros importantes: usinabilidade do material, a formação de cavaco, os ângulos da ferramenta; a profundidade de corte, a velocidade de corte, a velocidade de avanço, a estabilidade da máquina ferramenta, etc.. Neste caso a escolha de uma ferramenta de corte de metal duro para usinagem é sempre uma questão de balancear resistência ao desgaste e tenacidade. Certos materiais, isto é, aços e aços fundidos, são usados com precisão com cavaco de seção pequena, alta velocidade de

corde, e baixas velocidades de avanço. Neste caso uma boa resistência ao desgaste é então necessária no bit ferramenta, onde a demanda de tenacidade é menos pronunciada. - Em outras circunstâncias, isto é, usinagem grosseira em ferro fundido, baixas velocidades de corte, grandes avanços são usados, requerendo uma maior tenacidade da ferramenta.

iii) Peças sujeitas a desgastes

Peças sujeitas a desgaste é um nome genérico utilizado para produtos de metal que não podem ser classificados nem como perfuradores de rocha nem como ferramentas de usinagem.

Várias espécies de metais duros estão representadas neste grupo, sendo usadas para materiais estruturais ou como elementos de construção:

- rolos para laminação a quente de arames;
- rolos para laminação a frio;
- matrizes para trefilação de arames e tubos;
- ferramentas para forjamento a frio e ferramenta de compactação;
- anéis de selos, ponteiros, bicos e agulhas de tubulação
- buchas sujeitas a desgaste;
- instrumentos odontológicos;
- bicos para pneus;
- válvulas e assentos de válvulas;
- ferramentas de fabricação de tubos sem costura.

A resistência do metal duro ao desgaste é afetada consideravelmente em trabalhos de corte onde haja desenvolvimento de temperaturas elevadas. O perigo não existe na usinagem de ferro fundido e similares, porque materiais de baixa ductilidade e dureza

permitem fácil separação do cavaco. Já na usinagem de aço, com cavacos longos e contínuos exercendo consideráveis pressões sobre a superfície de saída, atingem-se facilmente temperaturas que ultrapassam 800°C.

A essas temperaturas aparecerão desgastes, não somente mecânicos como também de interações químicas, devidas a fenômenos de difusão metálica. O ferro (Fe) do aço que está sendo usinado tende a difundir-se do metal duro, enquanto que o cobalto e o carbono do carboneto de tungstênio se difundem para dentro do cavaco à medida que se faz a retirada a pressões e temperaturas elevadas. Em virtude dessa dupla difusão, a fase beta (a solução sólida do metal ligante) adquire conteúdo crescente de ferro, até o ponto em que se poderá formar, no metal duro, um novo carboneto de baixo carbono: ferro-cobalto-tungstênio (Fe-Co-W)₂C.

No conjunto destas reações resulta um metal duro mais que bradiço, com tendência à formação de crateras. Nas classes de metal duro destinadas à usinagem de aço e nas classes universais, a fase gama é adicionada para reduzir as interações químicas indesejáveis. Os carbonetos de tântalo, nióbio e titânio dissolvem-se parcialmente no cobalto, enquanto que o carboneto de tungstênio se dissolve tanto no cobalto como na fase gama. Obtém-se assim uma nova fase ligante, composta das primitivas fases beta e gama, com baixa tendência à difusão de ferro e cobalto sólidos. Reduzindo o processo de dupla difusão, o metal duro poderá suportar temperaturas elevadas com menor incidência de craterização.

CAPÍTULO 3

3 - COMPONENTES DOS METAIS DUROS

Neste capítulo discutem-se os dois principais componentes dos metais duros: a fase dura e a fase ligante.

3.1 - Fase dura

Nos metais duros, potencialmente, a fase dura poderia ser formada por um grande número de compostos metálicos refratários (tais como carbonetos, boretos, nitretos e silicatos de metais de transição). Entretanto, devido a uma destacada combinação de propriedades (isto é: alto ponto de fusão, boa resistência à corrosão, excelente resistência a alta temperatura e destacada dureza), os carbonetos de metais de transição dos grupos IVa, V e VIa da Tabela Periódica predominam quase que exclusivamente, parecendo não ser substituíveis num futuro próximo. No passado, apenas algumas ligas contendo boretos chegaram a progredir até o estágio de laboratório /12/ e recentemente ligas contendo nitretos, carbonetos e nitretos parecem prometer alguma aplicação industrial /15/.

De todas as fases usadas nos metais duros, o monocarboneto de tungstênio WC ocupa a posição mais destacada. Mais de 98% de todas as espécies contêm WC, sendo mais da metade desta parcela ligas compostas estritamente por WC-Co (menos de 5% de outros carbonetos) /13, 16/, neste caso especialmente indicadas para usinagem de materiais de cavacos curtos (ex: Ferro fundido), aços auteníticos, metais não ferrosos, materiais não metálicos (ex: madeira, plástico), ferramentas de mineração e peças sujeitas ao desgaste e abrasão /12/. Esta composição WC-Co é objeto de pesqui

sa desta dissertação.

3.2 - Carboneto de tungstênio

Os carbonetos formados pelo tungstênio no sistema W-C conforme pode ser visto no diagrama de equilíbrio W-C da figura 3, podem ser divididos conforme seu comportamento na fusão da seguinte maneira:

- a - carbonetos de fusão incongruente;
- b - carbonetos de fusão congruente.

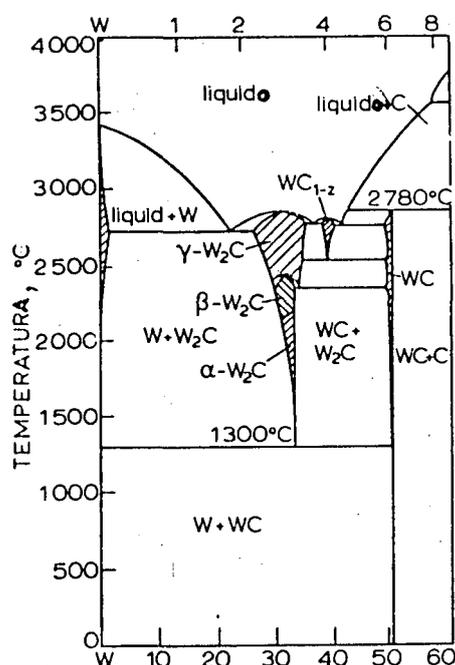


FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio W-C (conforme R.V. Sara E. Rudy et al) /16,17/.

a - Fusão incongruente: nesta categoria está incluído o carboneto monotungstênio (WC) de estrutura hexagonal. O WC funde

incongruente através de uma reação peritética a 2776°C, isto é, decompõe-se em líquido e grafite antes de fundir, conforme pode ser visto na figura 3; não podendo se obter seus cristais a partir da fusão, tendo uma faixa de homogeneidade muito estreita até sua temperatura de decomposição. O carboneto de tungstênio estequiométrico tem um teor de carbono de 6,13% em peso. A faixa de estabilidade do WC fica limitada entre 50,0 e 50,3% atômica a 2000°C /17,18/. Esta restrita faixa de homogeneidade significa que não há vacâncias ou intersticiais nem de carbono nem de tungstênio além daqueles criados por ativação térmica. Conforme o diagrama de equilíbrio, apenas o WC é estável a temperatura ambiente, sendo estável abaixo 278°C,

Nesta categoria incongruente, pode também ser incluído um carboneto cúbico de face centrada, pobre em carbono, o carboneto sub-estequiométrico WC_{1-x} (α , também denominado β), encontrado à temperatura ambiente apenas em amostras com resfriamento extremamente rápido, por exemplo, camadas de plasma spray /7/.

b - Fusão congruente - o sub-carboneto W_2C (β ou γ) com estrutura hexagonal desordenada apresentando uma forma hexagonal (α) em temperaturas mais baixas. Embora o W_2C só seja estável em altas temperaturas, durante a fusão ou carbonetação do tungstênio mesmo com resfriamento muito lento, ele pode ser facilmente retido à temperatura ambiente, o que lança dúvidas sobre o ponto eutóide /7/: $W_2C \rightarrow WC + C$ (1575 ± 5K).

O subcarboneto W_2C , com massa atômica = $\beta = 17,2 \text{ g/cm}^3$, tem um teor de carbono teórico de 3,16%, uma microdureza de 3000 HV, sendo portanto mais duro que o WC, porém mais frágil. O grau de ordenação do carbono na fase de alta temperatura ainda está sendo discutido /17/.

A tabela abaixo apresenta algumas propriedades do WC, que serão discutidos nos próximos itens.

Tabela 2

Propriedades do carboneto de tungstênio - WC /17/

- massa molecular relativa		195,87
- teor de carbono (teórico)	% peso	6,13
- estrutura cristalina		Hexagonal
- parâmetros de rede	nm	a: 0,29065 c: 0,28366
- densidade	Mg/m ³	15,7
- micro-dureza (0,49 N)		1200-2500
- módulo de elasticidade	N/mm ²	696.000
- resistência à flexão	N/mm ²	550
- ponto de fusão	%C	2720
- coef. de dilatação térmica linear	K ⁻¹	a: 5,2.10 ⁻⁶ c: 7,3.10 ⁻⁶
- condutividade térmica	J/cm.s.K	1,21
- energia de formação ΔG°298	KJ/mol	-40,2
- calor específico (20°C)	J/(mol.K)	39,8
- resistividade elétrica específica	μ.cm	19
- temperatura de supercondutividade	K	1,28
- constante de Hall	cm ³ /(A.s)	-21,8.10 ⁻⁴
- susceptibilidade magnética		+10

3.2.1 - Estrutura cristalina e comportamento mecânico do WC

A estrutura hexagonal do carboneto de tungstênio contrasta com a estrutura hexagonal compacta de alguns metais, devido ao WC ter uma baixa relação de c/a , com propriedades fortemente anisotrópicas, e uma seqüência de empilhamento atômico de uma rede essencialmente ordenada. Este arranjo ordenado consiste de camadas de tungstênio e carbono numa seqüência de empilhamento ABAB com a camada B de pequenos átomos de carbono sendo responsável pela relação c/a muito baixa. Estes dois fatos justificam ser o comportamento plástico do WC diferente do comumente apresentado por metais hexagonais típicos. A estrutura hexagonal é simples com dois átomos por célula unitária veja figura 4.a /18,19/.

Os planos cristalinos prismáticos do tipo $(10\bar{1}0)$ são altamente polares devido aos diferentes espaçamentos das direções $/1010/$ dos planos de Tungstênio e carbono, além disto ao invés de seis planos equivalentes $(10\bar{1}0)$ surgem dois sistemas de planos com três planos equivalentes. Isto justifica a forma tipicamente poligonal com que estes carbonetos aparecem nos metais duros mesmo após o polimento das amostras, o que corresponde à classe bipiramidal di-trigonal do sistema cristalino, conforme figura 4.b.

Um fato importante é que os sistemas de deslizamento observados e sugeridos para o WC envolvem planos de deslizamento prismáticos e piramidais, mas não incluem o deslizamento basal, apesar do fato deste plano ter uma maior densidade de empacotamento. Uma possível explicação para esta aparente ausência de deslizamento basal é que forças de ligação interatômica extremamente fortes existem entre os átomos de carbono e tungstênio através

das camadas ABAB e que a dependência de direção das ligações covalentes impedem o cisalhamento ao longo das direções do plano basal, acionando o deslizamento sob os planos prismáticos e piramidais onde o número de ligações rompidas é menor que no plano basal.

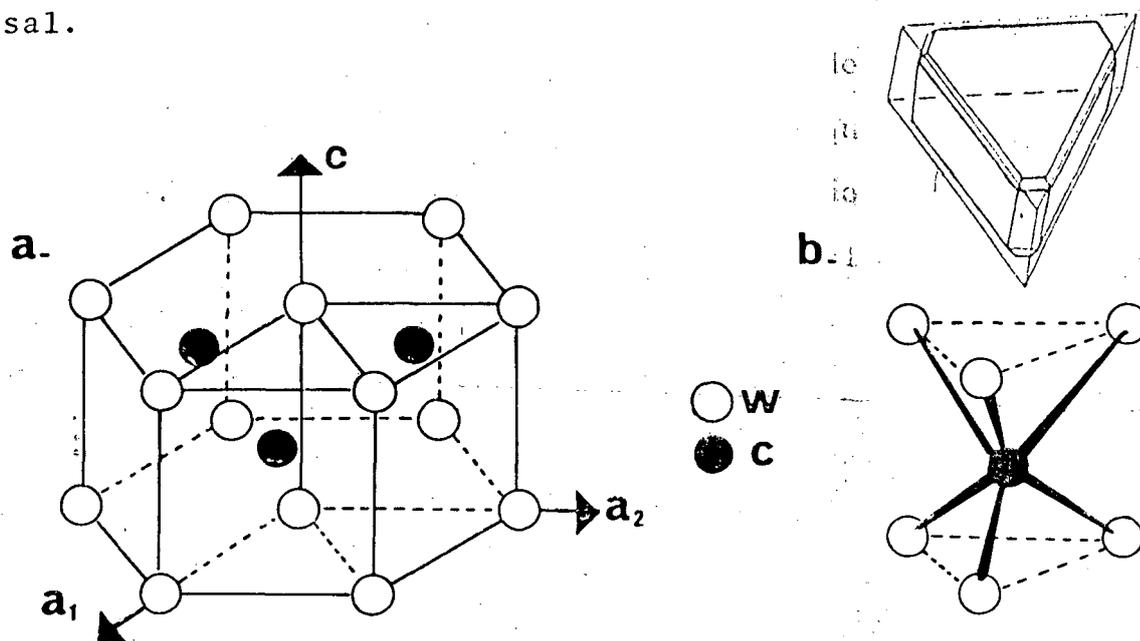


FIGURA 4 - Estrutura cristalina do WC.

a - célula unitária (linha cheia) e posição dos átomos de C.

b - forma de equilíbrio do cristal (esquemático).

O esboço em linha mais cheia resulta do truncamento de dois prismas triangulares planos (linha fina) por um segundo prisma e dois conjuntos de pirâmides triangulares /18,19/.

Apesar de até a metade da década de 60 o WC ter sido considerado perfeitamente frágil, suposição que levou a controvérsias que persistem quanto ao grau de formação de esqueleto nos metais duros, o comportamento plástico cristalograficamente compatível

vel, como mostrado /17-20/, confirma algumas evidências experimentais observadas na deformação plástica apreciável do WC, /17-23/ como por exemplo bandas de deslizamento e arranjo de discordâncias (devido ao encruamento) nas proximidades de indentações de dureza no WC ou em ensaios de compressão ou flexão transversal de ligas WC-Co /24/.

A resistência do WC puro ainda não está bem definida; é estimada para o WC policristalino em 2600 MPa a temperatura ambiente /26/ e 400 MPa a 900°C /25/; é importante notar que o limite de escoamento de cada partícula parece diminuir com o aumento do tamanho da partícula, numa relação do tipo Hall-Petch /27-28/.

Outro aspecto essencial do WC é seu módulo de elasticidade extremamente alto, bem acima de 700 GPa /29/, um valor superado apenas pelo diamante, e sua elevada condutividade térmica de 120 J/m.s.K bem como seu coeficiente de dilatação térmica $\alpha_a = 4,9 \times 10^{-6}$ e $\alpha_c = 5,4 \times 10^{-6}$ /30/. Todas estas propriedades são importantes para as aplicações de usinagem.

3.2.2 - Outras propriedades

Considerando outras propriedades do WC, não fica inicialmente óbvia a razão de ocupar o primeiro lugar à frente de todos os outros carbonetos nos metais duros:

- 1 - Sua estabilidade termodinâmica relativamente baixa /31/:

$$\Delta G^{\circ}_{WC} = - 38000 - 8,4.T \text{ (J/mol) (500 a 1200K)} \quad (1)$$

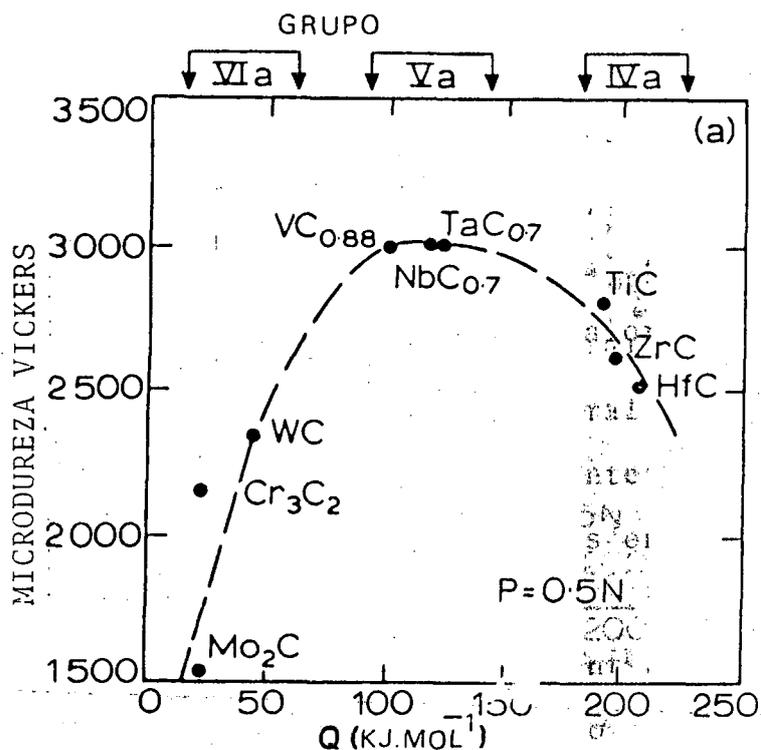


FIGURA 5 - Máxima micro-dureza Vickers de carbonetos de metais de transição dos grupos IVa, Va e VIA em função da energia de formação. Conforme Ramqvist /26/.

Como mostrado na figura 5, apenas os outros dois carbonetos de metais de transição do grupo VIA (Cr_3C_2 e Mo_2C) são menos estáveis, enquanto que os outros carbonetos cúbicos dos grupos IVa e Va tem uma energia de formação bem maior /7/.

2 - A falta de simetria central de sua estrutura cristalina torna sua microdureza extremamente anisotrópica, o que justifica a grande dispersão dos resultados encontrados na literatura, conforme pode ser visto na figura 6.

A dureza Knoop do WC pode variar entre 2500 e 1000 conforme o plano e direção do cristal, entretanto no metal duro a distribuição estatisticamente irregular das orientações faz com que

este efeito seja anulado /32/.

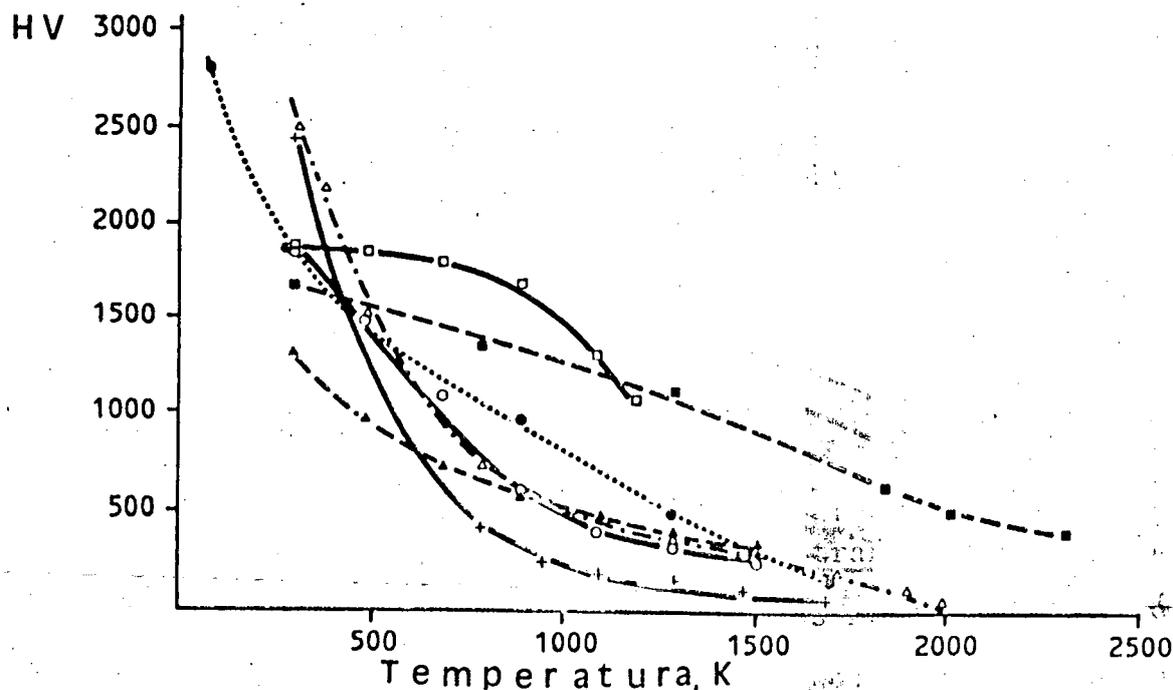


FIGURA 6 - Dureza X temperatura para WC /28/.

3 - À temperatura ambiente, a dureza do WC está bem abaixo daquela dos carbonetos cúbicos; entretanto, em temperaturas mais elevadas, como as facilmente atingidas durante a usinagem de metais, sua dureza decresce menos /28/. Uma explicação para a forte queda de dureza com a temperatura pode ser vista em /7,31/.

3.2.3 - Carbonetos adicionais

Mais dois carbonetos de metais de transição do grupo VIa tem alguma importância tecnológica para os metais duros, porém em pequenas adições para refino de grão, pois são fragilizantes /7/:

Cr_3C_2 - ortorrômbico, tem como principal vantagem a resistência à corrosão e oxidação sem igual, seu preço comparativamente baixo e a fácil disponibilidade. É usado também juntamente com níquel como ligante para resistir à corrosão.

Mo_2C - constituinte principal dos metais duros com TiC e Ni para usinagem fina e peças sujeitas à abrasão ou desgaste extremo, ou como principais adições.

Os outros carbonetos de metais do grupo IVa (TiC, ZrC, HfC) e do grupo Va (VC, NbC e TaC), desprezando os carbonetos subestequiométricos sem aplicação industrial, são todos cúbicos de face centrada, fundem congruentemente e são mais duros que o WC. Sua maior faixa de homogeneidade implica no não aparecimento de fases extras na falta de carbono nos metais duros que os contenham /12, 7/.

Estes carbonetos cúbicos são mais frágeis que o WC, apesar de sua rede cristalina simples, há pouca deformação plástica à temperatura ambiente. Esta limitada tenacidade dos carbonetos cúbicos cancela as vantagens de alguns deles (menor preço, maior dureza e condutividade térmica, menor sensibilidade à deficiência de carbono e variação de temperatura, entre outras) quando comparadas com o WC. Entretanto, suas elevadas solubilidades mútuas e alta solubilidade do WC na maioria destes carbonetos oferece a possibilidade adicional de formar carbonetos complexos, soluções sólida de carbonetos, especialmente para aplicações de alta temperatura e usinagem de cavaco longo (ex.: aços ferríticos), pela maior resistência ao desgaste por difusão.

Resumindo: adições de TiC e TaC às ligas WC-Co melhoram a resistência a alta temperatura, a resistência à oxidação e reduzem

a tendência a se "soldar" aos metais durante a usinagem. Adições de Cr_3C_2 melhoram a resistência à oxidação e à corrosão. VC tem efeitos qualitativamente similares aqueles do TiC. HfC pode ser um substituto eficaz para o TiC ou TaC em algumas composições, apesar do HfC aumentar a porosidade. NbC é um substituto viável para o TaC, em quantidades menores que 1% em peso. Maiores adições de NbC, assim como pequenas adições de VC e ZrC reduzem sensivelmente a resistência do material /31/.

3.3 - A fase ligante

O componente metálico dos metais duros é conhecido como fase ligante (ou fase β). Devido a sua destacada molhabilidade, adesão e propriedades mecânicas, o cobalto predomina (mais de 95%) como fase ligante. O níquel vem em segundo lugar, seguido do Fe, enquanto que outros metais foram introduzidos em estudos experimentais /12/. Inicialmente dão-se alguns detalhes sobre estes metais. Entretanto, a seguir, dá-se uma maior ênfase ao cobalto, pela sua predominância e por esta dissertação tratar especialmente com metais duros WC-Co.

Níquel, ferro e outros metais e ligas

De acordo com pesquisas mais antigas, níquel e ferro são inferiores ao cobalto como metal ligante, em relação à tenacidade do metal duro resultante (veja por exemplo: ref./3,7,12,34,35/). Entretanto, o níquel vem tendo boas propriedades e molhabilidade

suficiente quando associado com TiC e Mo (como metal ou Mo₂C) /36/ ou associado com TaC e HfC /3,37/, onde parece ser o melhor ligante.

Mesmo para o WC existe a possibilidade de uso de um ligante ferro-níquel, desde que haja carbono suficiente para evitar uma fase fragilizante (η), como foi mostrado por Agte /38/ e Moskowitz /39/. Prakash realizou um estudo detalhado nesta área, com WC e ligantes Fe-Co-Ni incluindo efeito de tratamentos térmicos, com bons resultados /40/.

O cromo, bem como outros metais (ex: Al ou Sn), quando adicionados ao cobalto tendem a reduzir a tenacidade à temperatura ambiente com melhora da dureza a quente /7/.

Outros ligantes puros ou mistos, tanto exóticos (ex.: platina) ou misturas Co-Ni de interesse tecnológico, podem ser vistos em maior detalhe na ref. /12/.

3.4 - Cobalto

O cobalto é um metal ferromagnético, cujas propriedades físicas e eletroquímicas se assemelham às do ferro e do níquel. É um metal de transição do 8º grupo da tabela periódica, de número atômico 27 e massa atômica 58,9332 uma. Apresenta valências 2 e 3, tal como o ferro e distinto do níquel, apenas bi-valente. Quando puro tem aspecto metálico e cor branco prateada /41/.

Transformação alotrópica

O cobalto existe na natureza sob duas formas alotrópicas. A primeira, a fase ϵ , tem uma estrutura hexagonal e é estável até 417°C. Então surge uma fase α , cúbica de face centrada. As propriedades características de ambas as modificações estão descritas na tabela 3.

A temperatura de transformação depende fortemente da pureza e tratamento mecânico anterior; é influenciada também pelo tipo e velocidade de aquecimento e resfriamento. A transformação alotrópica é muito lenta, devido a uma energia de transformação muito pequena, o que leva a supor que a transformação não ocorra por difusão mas, sim, por um rearranjo atômico; é acompanhada por uma alteração volumétrica de cerca de 0,36% (linear-0,12%) consumindo 251 J/átomo-grama.

No cobalto em pó surge tipicamente uma mistura das fases hexagonais e cúbicas /42/; durante a moagem a quantidade de cobalto hexagonal aumenta até 100% /43/. Nas ligas sinterizadas contendo WC, o cobalto ligante tem uma rede cúbica que não pode ser transformada por aquecimento. As razões para este comportamento, são atribuídas às restrições mecânicas; o mais provável, entretanto, é que isto seja devido à estabilização da fase cúbica pelo tungstênio dissolvido e carbono /44/.

Propriedades mecânicas

Os dados da literatura para as propriedades mecânicas va-

riam consideravelmente uns dos outros, estando condicionados à pureza das amostras e aos defeitos de rede cristalina. O limite de escoamento do cobalto puro à temperatura ambiente chega a 220 MPa /41/. Entretanto, a presença de 0,25% C pode elevar a resistência para 427 N/mm². Como estes valores variam, a tabela 4 mostra valores obtidos num ensaio de tração à temperatura ambiente, para diversas amostras. A dureza do cobalto puro é ≈ 86 HB, seu módulo de elasticidade 286 GPa e o coeficiente de Poisson é de 0,31. /41,42/.

Tabela 3

Modificações alotrópicas do cobalto /41/

A) Forma Hexagonal e	
número de coordenação	2
volume atômico	6,815 (m ³)
densidade à temperatura ambiente	8,85 (g/cm ³)
parâmetro cristalino	a=0,25071 (nm)
- à temperatura ambiente	a/c=1,6228
- à temperatura de transformação (417°C)	a=0,252541 (nm)
espaçamento atômico	0,249-0,251 (nm)
coef. de dilatação linear à temperatura ambiente.	12,5.10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹
B) Forma cúbica de face centrada α	
número de coordenação	4
volume atômico	6,851 (nm ³)
densidade à temperatura ambiente	8,80 (g/cm ³)
parâmetro cristalino	
- temperatura ambiente	a=0,35441 (nm)
- temperatura de transformação (417°C)	a=0,3587 (nm)

- temperatura de 1220°C	$a=0,3639$ (nm)
espaçamento dos átomos	0,251 (nm)
coef. de dilatação linear (417°C)	$14,2 \cdot 10^{-6}$ (°C) ⁻¹

C) Dados sobre a transformação alotrópica ϵ/α

- temperatura de transição	417°C
- energia de transformação	4,2 J/g
- alteração volumétrica	$\approx 0,36\%$

Tabela 4

Propriedades mecânicas do cobalto, obtidos em ensaios de tração à temperatura ambiente /41/.

	Pureza (%)	Resist. à ruptura [MPa]	Limite de elasticidade [MPa]	Limite de escoamento (%)
Cobalto fundido	99,9	237,4		0 - 4
Cobalto fundido recozido	99,9	255,	57	0 - 8
Cobalto forjado	99,9	689,6	51	2 - 8
Cobalto calcinado	99,7	689,6	299,2	13,5
Cobalto fino (purificação zonal)	99,98	943,7	672	

Outras propriedades: Dureza \approx 86HB; Coef. Poisson = 0,31

$$E = 206 \text{ GPa}$$

Propriedades térmicas e termodinâmicas

O cobalto funde a 1495°C (calor latente de fusão = 259,6 J/g). Um valor atualmente aceito para o ponto de orvalho é de 2802°C à pressão atmosférica, apesar da dificuldade de ser estimado. O calor latente de vaporização é assumido como 6,28 KJ/g. A pressão de equilíbrio de vapor é uma função da temperatura /90/. O coeficiente de dilatação linear de $12,5 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ é muito mais elevado que do WC, de $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, o que no caso dos metais duros gera tensões internas de origem térmicas durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, que irão influenciar a resistência do produto. O calor específico varia com a temperatura. A condutividade térmica a 25°C é de 69 (W/m.K).

Propriedades elétricas e magnéticas

A condutividade elétrica é de $17,86 \text{ } \mu\text{m}/\Omega\text{mm}^2$, que é de 16% da do cobre. As propriedades magnéticas mais importantes são mostradas na tabela 6. O metal é diamagnético como o níquel, tem uma permeabilidade máxima três vezes maior que a do níquel e inferior a 2/3 da do ferro. É interessante notar sua elevada temperatura Curie e sua configuração eletrônica.

- Estabilidade química - é quimicamente mais ativo que o níquel. É dissolvido por ácidos clorídrico, sulfúrico ou nítrico diluídos. Estável no ar, entretanto, pode se tornar pirofórico quando dividido finamente. A sua facilidade de formação de compostos é representada no diagrama de Ellingham da figura 7.

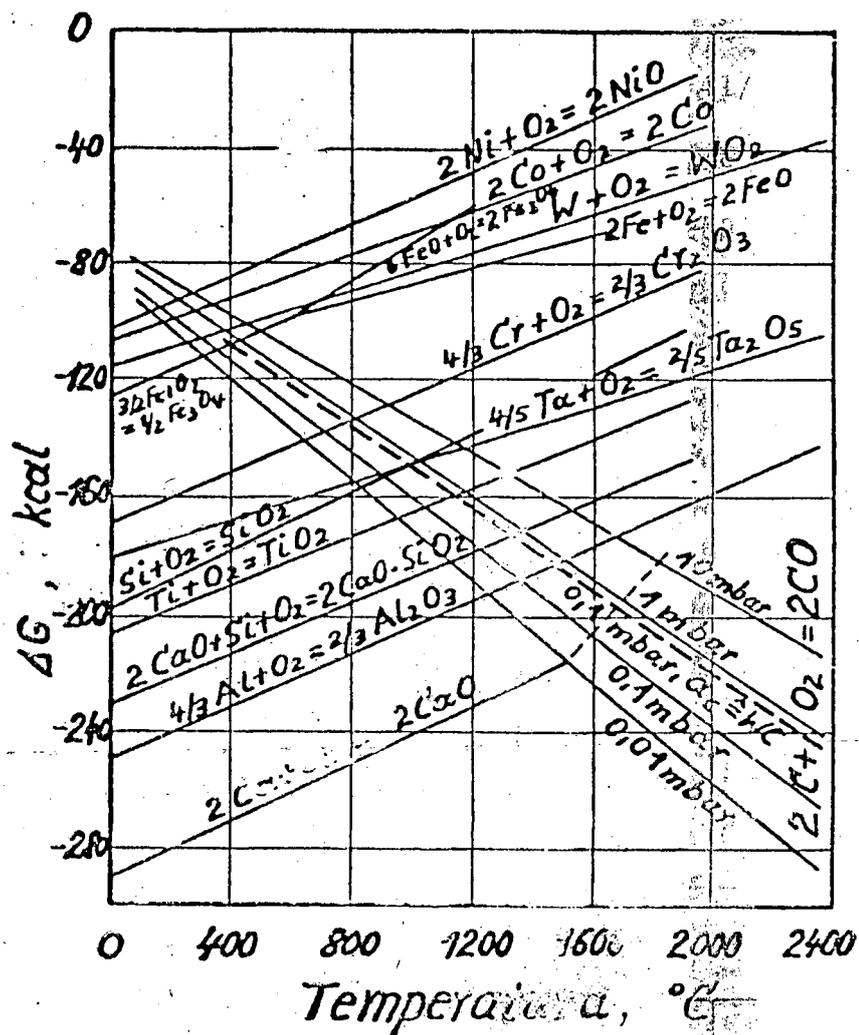


FIGURA 7 - Diagrama de Ellingham de estabilidade química do cobalto.

Tabela 5

Propriedades térmicas do cobalto /41/

1. Ponto de fusão	1495°C
2. Ponto de orvalho	2802°C
3. Calor latente de fusão	259,6 J/g
4. Calor latente de evaporação	6,28 KJ/g
5. Condutividade térmica	6,9 W/(m.K)
6. Calor específico	0,427 J/(g.K)
7. Coef. dilatação linear	(e) $12,5 \cdot 10^{-6}$ K ⁻¹
	(c) $14,2 \cdot 10^{-6}$ K

(ϵ) = hexagonal (α) = CFC

Tabela 6

Propriedades magnéticas do cobalto /41/.

Temperatura - Curie	1121 (°C)
Constante de Indução	1,87 Tesla
Permeabilidade Inicial	68
Permeabilidade Máxima	245
Indutividade	0,49 Tesla
Força coercitiva	707 A/m

CAPÍTULO 4

4 - RELAÇÃO ENTRE FASES E SINTERIZAÇÃO DOS METAIS DUROS

Durante os vários estágios de preparação dos metais duros a partir de pós os carbonetos e o metal aglomerante interagem um com o outro. Redes interconectadas de soluções sólidas (Cf. figura 8) podem ser formadas.

A seguir se discute o fundamento físico-químico destas interações e de sinterizações.

4.1 - Relações entre as fases carboneto - metal ligante

Decididamente na maior parte das numerosas investigações sobre a constituição dos sistemas carbonetos de metais de transição metais do grupo do ferro, as regiões ricas em carboneto da maioria destes sistemas não estão ainda estabelecidas suficientemente bem para fornecer uma base para a compreensão detalhada do comportamento metalúrgico dos metais duros. Mesmo no sistema W-C-Co, o qual tem sido submetido a numerosas investigações /45-52/, para referências anteriores veja /12,44/, ainda permanecem algumas questões abertas.

A figura 8 mostra secções isotérmicas a 1400°C do diagrama fase W-C-Co. Entretanto, existem grandes diferenças na região rica em Tungstênio com três, um e quatro fases ternárias respectivamente. As investigações mais recentes /49-52/, não concordam completamente com estes resultados. Figuras 9 e 10.

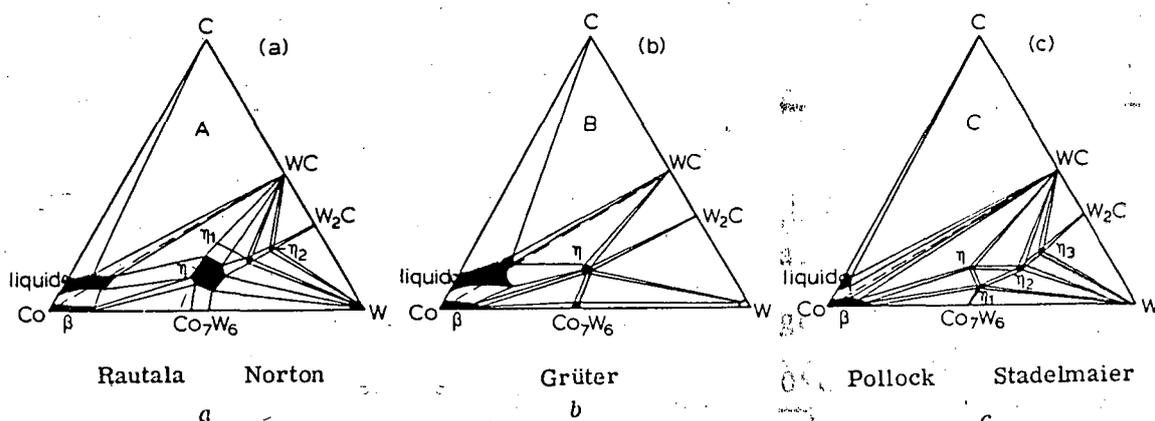


FIGURA 8 - Secções isotérmicas do diagrama de fases
 WC-Co a 1400°C.

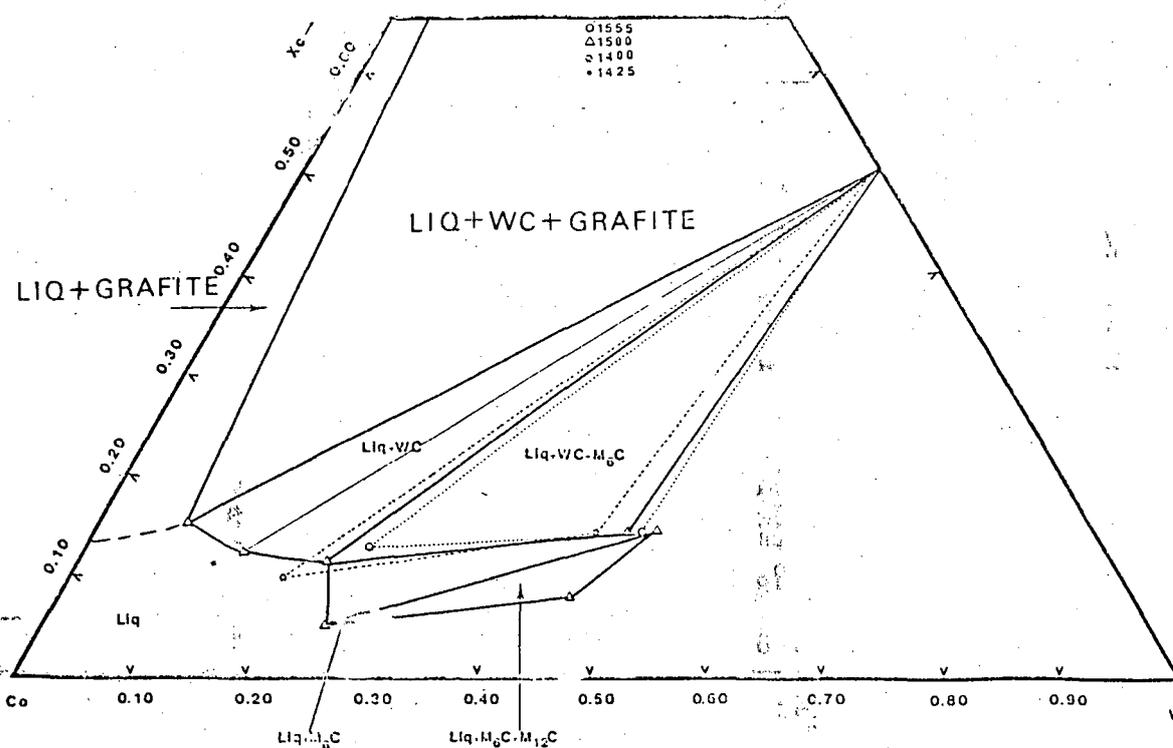


FIGURA 9 - Secção isotérmica parcial (1500°C) determinada
 por decantação eletromagnética de fases. Experi-
 mentos realizados a 1400°C, 1425°C, 1500°C, 1555
 °C dão a evolução com a temperatura do campo WC
 líquido. Conforme H. Pastor et al /52/.

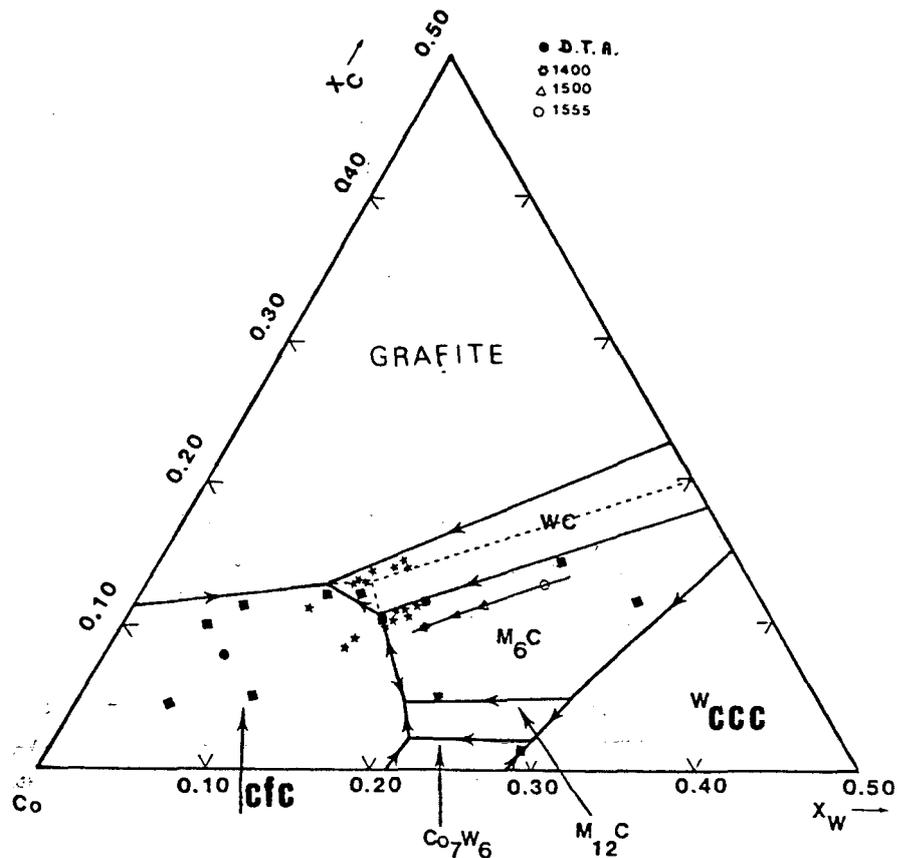


FIGURA 10 - Linhas monovariantes no sistema C-Co-W plotadas por UHRENIUS et al /40/. As estrelas escuras são os experimentos com DTA de WESTIN e FRANZEN /53/ e os quadrados escuros de UHRENIUS et al. A linha monovariante corresponde ao líquido em equilíbrio \Rightarrow WC + M_6C determinada por PASTOR et al para efeito de comparação, conforme H. Pastor et al /52/.

Nos dois diagramas da figura 11, propostos por Rautala e Norton /45/, verifica-se a ocorrência de faixa ampla na qual a maioria do tungstênio puro cristaliza-se e uma faixa estreita de cristalização do carboneto primário. Rautala e Norton prevêem a existência de três áreas restritas de carbonetos primários

de partículas ternárias:

$\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ cúbico ($a = 1,1 \text{ nm}$)

$\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ CFC ($a = 1,125 \text{ nm}$)

$\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ hexagonal ($a = 0,785 \text{ nm}$ e $c = 0,785 \text{ nm}$)

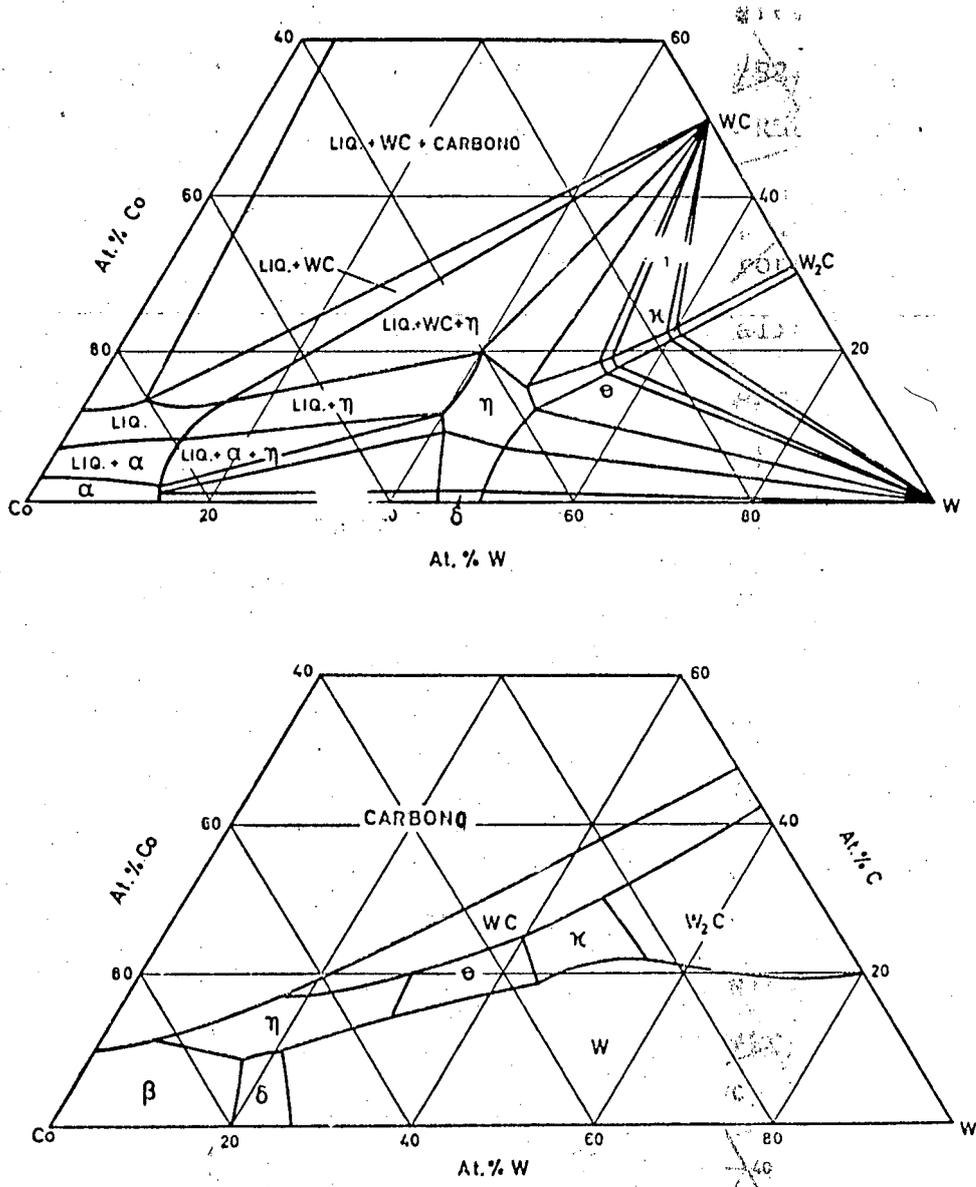


FIGURA 11 - Diagrama ternário W-C-Co /44/
 a - constituição das ligas W-C-Co a 1400°C
 b - projeção da superfície liquidus.

Entretanto, esta complexidade surgida pela presença destes carbonetos, entre outros, prevêem a presença de condições de metaestabilidade, como sugerido por Takeda, (figura 12). O diagrama estável mostra uma solução sólida rica em cobalto, com o carboneto WC, carbonetos complexos (η , θ , χ) e grafite desenvolvidos em equilíbrio; já o diagrama metaestável ao invés do WC mostra um carboneto complexo meta-estável η . Da maneira como são concebidos os metais duros, todas as secções propostas são a princípio concordantes. Para composições correspondentes a uma relação atômica próxima a 1, as fases WC, líquido, e β são estáveis. Em baixos teores de carbono, ocorre uma fase ternária de carboneto complexo, chamada η , que pode ter diversas composições /45,47/:

W_3Co_3C , W_6Co_6C , W_4Co_2C , W_3CoC e $W_{10}Co_3C_4$. Outras fases ternárias ou W_2C só serão estáveis num teor muito baixo de carbono ou num teor de cobalto muito baixo, respectivamente.

A figura 13a mostra a superfície liquidus na região rica em cobalto. Inicialmente o WC precipita numa composição típica para metais duros WC-Co. Entretanto, fase η coprecipitará ou ocorrerá como fase primária em baixos teores de carbono. Para uma relação W/C abaixo de 1, carbono primário irá precipitar e permanecer em equilíbrio com WC e a fase β rica em cobalto na liga solidificada. De acordo com todas as investigações citadas aqui, a região bi-fásica WC + β existe apenas numa faixa estreita de concentração de carbono. A temperatura ambiente e a concentração de carbono do WC no equilíbrio bifásico com β foi estimada anteriormente como sendo /54/:

$$50 - 0,533 \text{ \%atômica Cobalto} \longrightarrow \text{\%Carbono} < 50\% \text{at.} \quad (2)$$

onde o limite do lado esquerdo dá a composição do WC na divisa entre a região bifásica WC + β + η , enquanto o limite do lado direito é a composição estequiométrica no limite entre a região trifásica WC + β + C, como pode ser visto na figura 14.

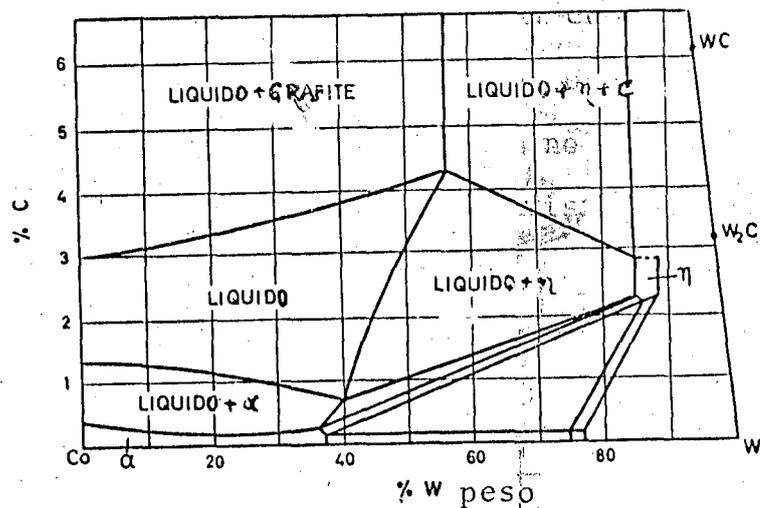
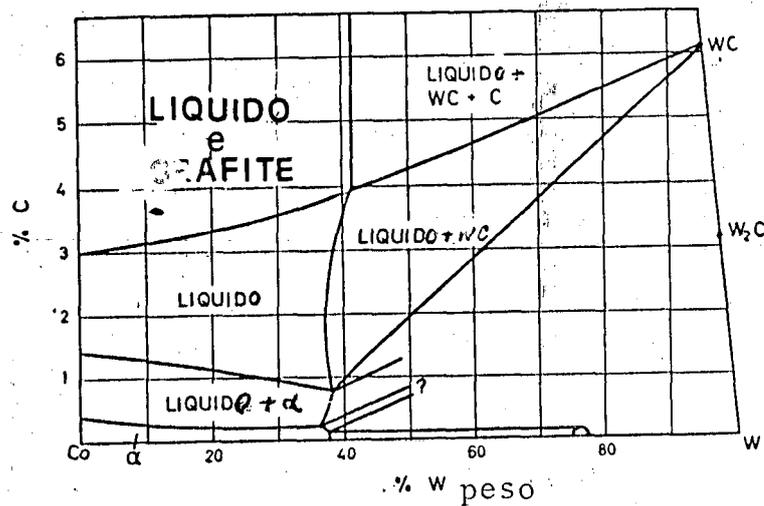


FIGURA 12 - Constituição provável das ligas W-C-Co a 1400°C (Takeda) /44/

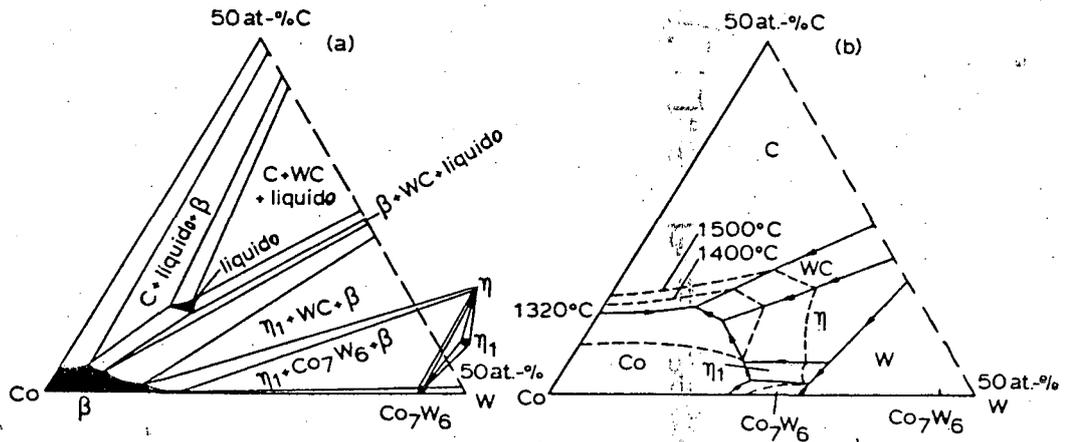


Figura 13 - Parte rica em cobalto do diagrama ternário de fases W-C-Co /49/.

a - secção isotérmica a 1260°C

b - projeção da superfície liquidus com isotermas a 1400°C e 1500°C.

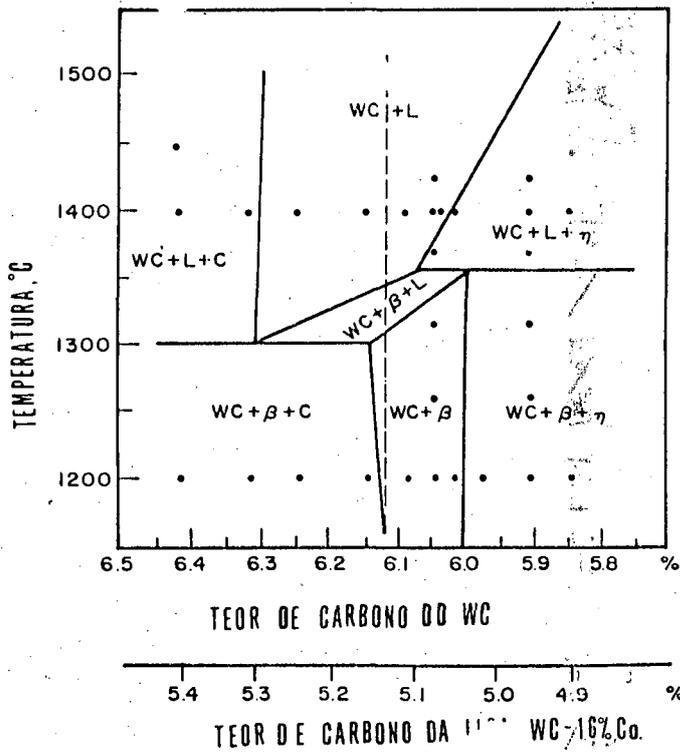


FIGURA 14 - Corte vertical através do diagrama ternário W-C-Co numa composição de 16%Co /55/

Cortes verticais do diagrama ternário na composição estequiométrica do WC são mostradas na figura 15.

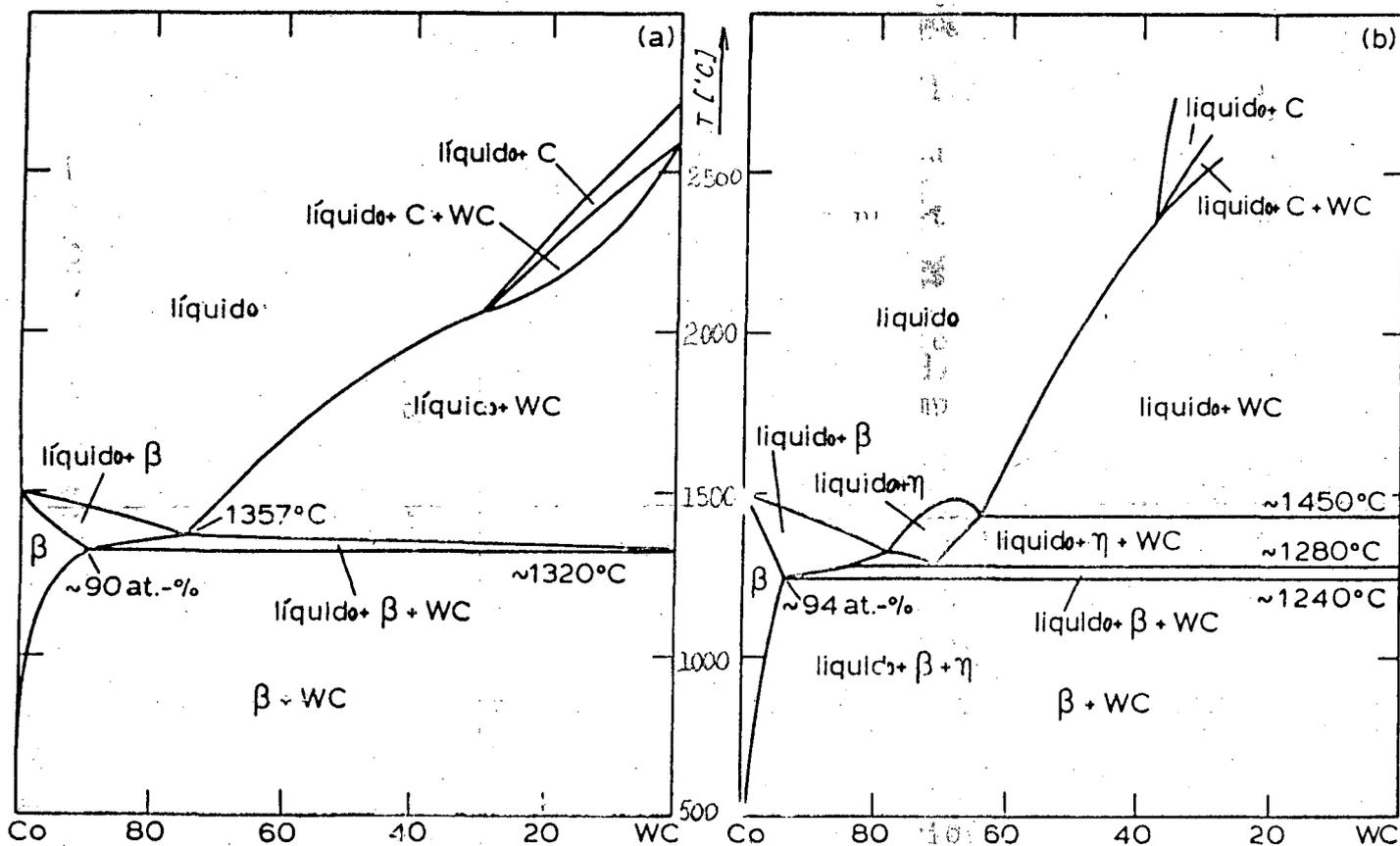


FIGURA 15 - Secções verticais entre WC e Co.

a - Rautala e Norton /45/

b - Grütter /46/

A proposta clássica de Rautala e Norton (figura 15a) é muito próxima a um diagrama quase binário, o qual é com muita frequência usado como aproximação na prática /12/. Entretanto, este corte não explica por que a fase η pode estar presente em metais duros após o resfriamento rápido mesmo num teor relativamente alto de carbono. O corte mostrado na figura 15b explicaria estas evidências experimentais. De acordo com Grütter /46/, a fase η está em equilíbrio com WC e líquido mesmo em composições estequiométricas.

cas numa faixa de temperaturas variando de 1280 a 1450°C. Já que a sinterização dos metais duros geralmente ocorre nesta faixa de temperaturas, grandes regiões de fase η podem ficar retidas após a solidificação.

A estabilidade dos carbonetos complexos no sistema WC-Co é fortemente dependente do teor de carbono e do pó de WC utilizado. Uma ligeira deficiência do teor de carbono estequiométrico (6,13%) resulta na formação de carbonetos complexos extremamente frágeis durante a sinterização. Não obstante, estudos prévios de Suzuki /56/, Doi /57/ e Nissenholtz /58/, resumidos na figura 16, demonstram claramente que, para uma liga com alto teor de cobalto, o carboneto não aparece, mesmo quando o carbono está bem abaixo do valor estequiométrico do WC.

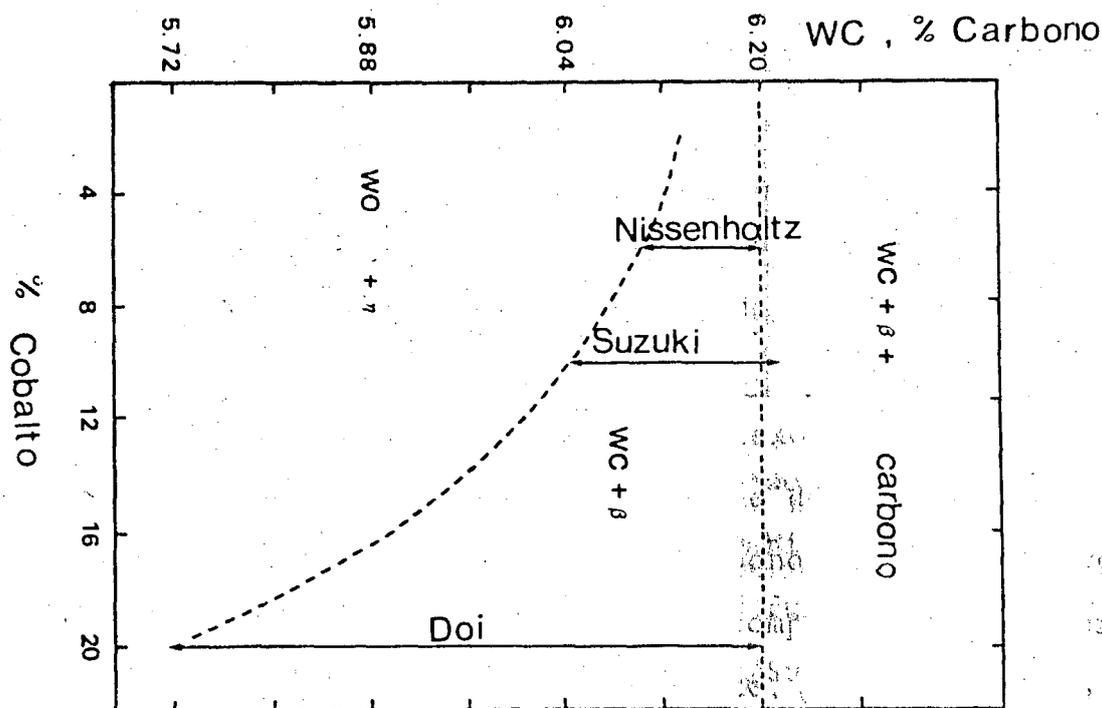


FIGURA 16 - Esquema de um diagrama de fases do sistema WC-Co ilustrando a estabilidade dos carbonetos complexos (η) como função dos teores de carbono e de cobalto /59/.

4.2 - Solubilidade e precipitação dos carbonetos na fase ligante

Um aspecto interessante da interação de carbonetos com metais do grupo do ferro é a solubilidade. A priori sabe-se que nem o cobalto nem o níquel se dissolvem nos monocarbonetos /7/. Entretanto, a solubilidade dos carbonetos no ligante é apreciável e desempenha um papel importante na produção de metais duros, já que isto controla as propriedades da fase ligante. Inicialmente, apenas a solubilidade dos carbonetos estequiométricos era considerada. Apesar de parcialmente fora de época citam-se os resultados de Edward e Raine /60/, somente para efeito de comparação, na tabela 7.

Tabela 7

Solubilidade sólida (%peso) de alguns carbonetos no metal ligante a 1250°C /60/.

Ligante	WC	TiC	TiC/WC	TaC	NbC	VC	Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂
Co	22	1	2	3	5	6	13	12
Ni	12	5	5	5	3	7	8	12
Fe	7	0,5	0,5	0,5	1	3	5	8

Nota-se que as solubilidades no cobalto e no níquel são mais elevadas que no ferro, sendo a alta solubilidade do WC no cobalto a principal causa da boa tenacidade dos metais duros WC-Co. Todavia alguns trabalhos mais recentes /61/ mostram uma solubilidade menor do WC no cobalto (9,5% em peso a 1250°C), este valor concorda melhor com o diagrama de fases mostrado na figura 15b, sendo esta a solubilidade no limite máximo de solubilidade do carbono.

Como pode ser visto na tabela 8, nas ligas W-C-Co com precipitados ou fases adicionais (η ou Co_3W), a quantidade de tungstênio dissolvido no cobalto é bastante reduzida, especialmente durante o resfriamento. Além da influência da taxa de resfriamento e do teor de carbono, o teor de tungstênio nos metais duros WC-Co também é influenciado pelo tamanho dos grãos de WC. Estes efeitos foram estudados extensivamente durante os últimos anos, já que eles sugerem uma influência do tratamento térmico nas propriedades tecnológicas dos metais duros. A possibilidade de influenciar as propriedades das ligas WC-Co por recozimento é destacada, já em 1953 por uma patente /62/. Uma boa revisão do assunto é propiciada por Rüdiger /63/.

Todavia, para uso destas descobertas na prática industrial ainda é necessária uma pesquisa maior, especialmente em termos de diagramas isotérmicos tempo-temperatura-transformação, iniciados por Johnson e Aronsson /54/. Estes diagramas indicam que as ligas W-C-Co mostram um comportamento de precipitação correspondente ao dos aços, e assim possibilitam o uso de tratamentos térmicos para liga WC-Co similares aqueles usados para aços comerciais. Uma revisão dos resultados obtidos por Johnson é dada na tabela 9.

Tabela 8

Elementos microestruturais e composição do ligante isolado eletroliticamente (WC-25%Co) /63/.

teor Co %	Componentes micro estruturais	Co %	W %	C %
4,00	WC + Co + η	-	-	-
4,25	WC + Co	79,5	20,2	0,12

4,40	WC + Co	90,6	10,3	0,12
4,52	WC + Co	95,5	2,6	0,30
4,89	WC + Co + C	94,2	Co ₂ 1,0	1,3

Tabela 9

11.

Sumários das reações que ocorrem no recozimento isotérmico de uma liga Co-W-C rica em cobalto ($|C|/|W|$ entre 0,75 e 0,82). Johnson. (apud./63/).

Faixa de Temperatura °C	Transformações
950...1250	$\alpha\text{-Co}(W,C) \rightarrow \alpha\text{-Co} + WC$
850... 950	$\alpha\text{-Co}(W,C) \rightarrow \alpha\text{-Co} \text{ (recrist.)} + \eta + WC$ $\alpha\text{-Co} + \eta + WC$
750... 850	$\alpha\text{-Co}(W,C) \rightarrow \alpha\text{-Co}(C) + Co_3W$ $\rightarrow \alpha\text{-Co} + \eta + WC$ $\rightarrow Co(?) + \eta + WC$
725... 775	$\alpha\text{-Co}(W,C) \rightarrow \alpha\text{-Co} + \alpha$ $\rightarrow \alpha\text{-Co}(C) + Co_3W$ (agulhas)
600... 750	$\alpha\text{-Co}(W,C) \rightarrow \alpha\text{-Co} + \alpha$ $\rightarrow \alpha\text{-Co}(C) + Co_3W$ (precipitado descontínuo)
650... 750	$\epsilon\text{-Co}(W,C) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(C) + Co_3W$ (agulhas)
550... 650	$\epsilon\text{-Co}(W,C) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(C) + Co_3W$ (agulhas)
250... 400	$\epsilon\text{-Co}(W,C) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(W) + Co_2C$

O aludido diagrama TTT para a fase ligante dos metais duros deve ser encarado com reservas, pois existe ainda uma grande quantidade de WC livre, poderiam ocorrer precipitações localizadas, mas mesmo assim ainda se pode assegurar a validade destes diagramas. Algumas destas precipitações e fases podem ser vistas no

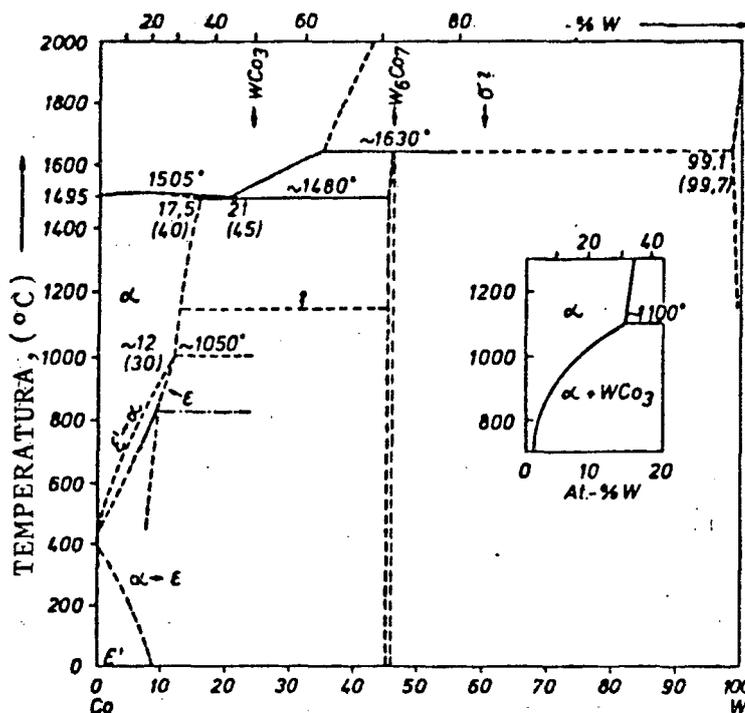


FIGURA 17 - Diagrama de equilíbrio W-Co binário
conf. Hansen /17/

diagrama binário W-Co da figura 17.

As mudanças na microestrutura do metal duro pelo tratamento de envelhecimento da amostra foram recentemente estudadas por Schlump por microscopia eletrônica de transmissão (M.E.T). A tabela 10 mostra alguns dos resultados deste estudo.

Tabela 10

Resumo sobre os tratamentos pesquisados e sobre os estágios essenciais de precipitação na fase da liga WC-Co /63/.

Ligas	Condições de Envelhecimento	Precipitação numa solução sólida na fase ligante rica em Co.	Endurecimento mecânico e magnético.
WC-9%Co	500h ~ 500°C	Esferas coerentes $\theta \approx 2\text{nm}$	inicial
	100h ~ 600°C	Esferas e lamelas	máximo

	500h - 750°C	Esferas, lamelas Co_3W		superenvelhecimento
WC-25.	500h - 500°C	Esferas coerentes $\varnothing \approx 2\text{ nm.}$		inicial
	100h - 650°C	Esferas, lamelas, placas, Co_3W		máximo
	500h - 750°C	Esferas, lamelas, placas, Co_3W		superenvelhecimento

No tratamento de envelhecimento deve ser escolhida uma temperatura adequada, para evitar-se a formação de fase η . A influência do tempo, é demonstrada na figura 18.

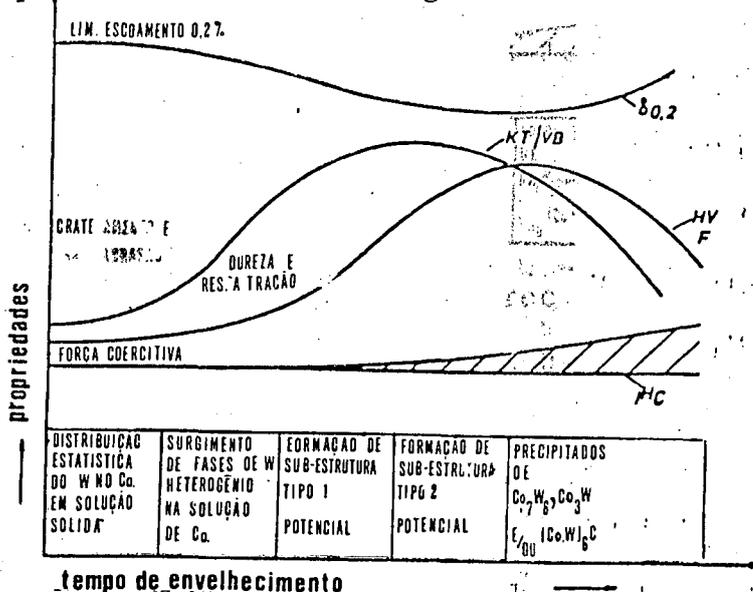


FIGURA 18 - Característica do endurecimento por precipitação no sistema WC-Co (C 0,05%) (hipotético), conf. /65/.

A figura 19 mostra a variação da dureza e da força coercitiva durante o tratamento de envelhecimento do metal duro /34/; maiores detalhes podem ser vistos em /64/.

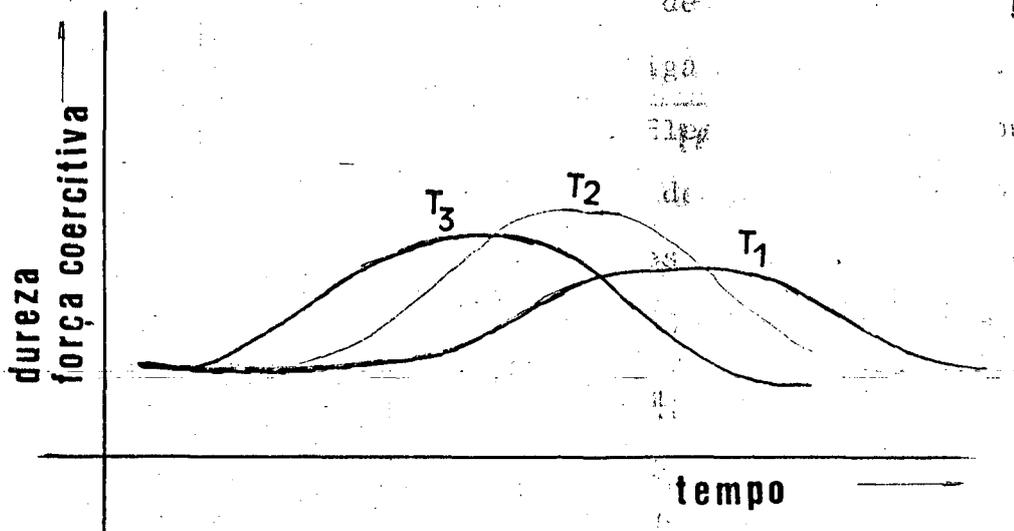


FIGURA 19.- Alteração da dureza e da força coercitiva de ligas WC-Co temperadas, em função do tempo de envelhecimento, numa temperatura única de envelhecimento (esquemático).

Faixa de temperatura: $500-800^{\circ}\text{C}$ $T_1 < T_2 < T_3$

Ref. /65/.

4.3 - Caracterização da fase ligante Co-W-C

A fase ligante nos metais duros à base de WC é geralmente caracterizada pela medição da magnetização de saturação e do parâmetro de rede. Entre os primeiros a investigar a fase cobalto nos metais duros estão Nishiyama e Ishida /52/. Eles usaram difratometria de raios X para determinar o parâmetro de rede do cobalto da fase ligante e termomagnetometria para investigar a curva de mag-

netização. De acordo com Fukatsu /66/, encontrou-se que a temperatura Curie na fase ligante dos metais duros diminui com o aumento da quantidade de WC dissolvido, não sendo possível estabelecer uma relação entre a temperatura Curie e o parâmetro de rede.

Hanglund /135/ descreve medições da temperatura Curie nas ligas WC-Co e a relação linear entre temperatura Curie e o teor em peso do tungstênio na fase ligante, determinado em análise por microsonda. Suzuki et al /67/ demonstraram existir uma relação linear entre a magnetização de saturação e o parâmetro de rede da fase ligante, bem como com a quantidade de tungstênio dissolvido na fase ligante. Os autores também notaram uma influência marcante de grandes teores de carbono nas condições da fase ligante, mesmo em microestruturas livres de fases de carbono livre. Mudanças nas condições físicas da fase ligante durante o tratamento térmico dos metais duros WC-Co podem ser traçadas por medições da magnetização de saturação dos parâmetros de rede /68/.

Dois métodos de medições magnéticas foram introduzidos com sucesso e estão sendo usados na indústria de metais duros /69/. Os métodos são não destrutivos e dão valiosas informações sobre o status do balanço de carbono no produto sinterizado e o caminho livre médio das camadas de cobalto entre as partículas de carbono (força coercitiva). Freytag et al /70/ fizeram uma revisão crítica das medições magnéticas introduzidas na indústria de metais duros.

Nos metais duros WC-Co o teor de tungstênio na fase ligante é predominantemente determinado pela atividade do carbono durante a sinterização, e secundariamente, pela taxa de resfriamento após a sinterização. Pode ser esperado que, com uma maior atividade, os átomos de carbono são dissolvidos na fase ligante

pelo menos na mesma ordem de magnitude que os átomos de tungstênio. /71/

Um trabalho recente de Maritzen et al /71/, traça um pseudodiagrama de fase baseado na medição de linhas isoparamétricas através da magnetização de saturação, como mostrado na figura 20.

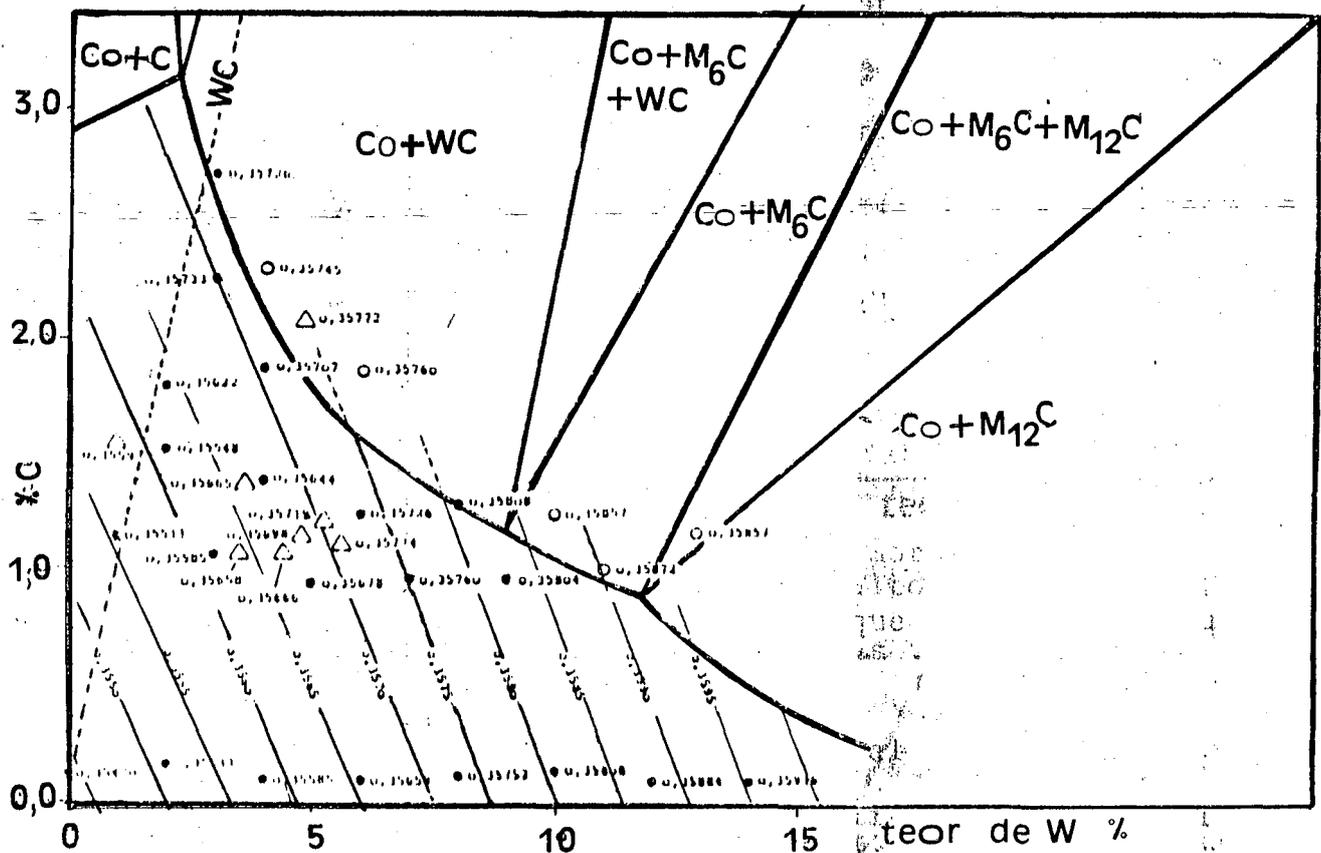


FIGURA 20 - Limites de fase do cobalto em solução sólida nas ligas WC-Co e linhas isoparamétricas /71/.

O teor de tungstênio na fase ligante tem sido avaliado por métodos bem distintos. Jonsson /72/ utilizou o fato do ácido clorídrico atacar seletivamente a fase ligante. Os átomos de tungstênio em solução sólida dentro da fase ligante são dissolvidos pelo ácido, junto com os átomos de cobalto, enquanto que as

partículas de carboneto não são atacadas. Os átomos de carbono na solução sólida dentro da fase ligante escapam da detecção pelo método da lixiviação ácida. Jonsson destaca que o parâmetro de rede de ligas Co-W-C homogêneas dependem tanto dos teores de tungstênio como de carbono. Jonsson e Aronsson /73/ estudaram as transformações e precipitações de fases durante tratamento isotérmico de ligas Co-W-C contendo de 2-15%W e 0,1-0,8%C por microscopia eletrônica e técnicas de difração de raio X.

4.4 - Comportamento mecânico dos componentes

O problema de aplicar as características de deformação e fratura dos materiais compostos (conjugados) já comentado, pode ser detalhado em três abordagens:

- (a) comportamento do carboneto
- (b) comportamento da solução sólida ligante rica em cobalto
- (c) outros fatores

4.4.1 - Comportamento do cobalto no ligante Co-W-C

O cobalto ligante nas ligas WC-Co fica predominante em sua estrutura cristalina cfc no resfriamento até a temperatura ambiente. A transformação normalmente lenta para a fase estável hexagonal compacta é concebida como sendo retardada nos metais duros por efeito de restrição mecânica dos carbonetos e soluto adquiridos durante a sinterização.

Mais recentemente evidenciou-se que a fase ligante sofre

uma transformação induzida por deformação para HCP sob carga /24, 74,75/. Esta transformação martensítica no cobalto puro e suas ligas vem se mostrando, poder surgir num nível apreciável /76/ em metais duros WC-Co sob condições de carregamento monotônico /71,75/ e cíclico /75/, e em serviços de perfuração de rocha percussivos e rotativos /75/.

O papel desta transformação no comportamento mecânico dos metais duros, como materiais compostos (cermets), foi estudado por Sarin e Johanneson /74/ que usou MET para estudar ligas WC-Co com 6 a 15% de cobalto. Um modelo de deformação e falha foi proposto no qual a transformação da fase ligante fornece uma compatibilidade de deformação com o carboneto agindo como um mecanismo de plasticidade. Quando se tem acumulada apenas uma pequena quantidade de fases HCP, se considera que sua presença reduz a ductilidade, levando a trincas no ligante e ao acionamento de microtrincas no esqueleto de carboneto. Ele concluiu que a presença de lamelas HCP em regiões ligantes do metal duro WC-Co, em suma colabora com a propagação de trincas em escala macroscópica, por prejudicar a ação do ligante como um "imobilizador de trincas". Estudos subseqüentes continuam a levantar questão sob esta interpretação. Kravitz, et al./75/, usando difração de neutrons, mostrou que as transformações CFC-HCP podem surgir num nível bem maior que o citado por Sarin e Johanneson sem a falha do componente. Roebuck e Almond /77/ demonstraram uma "tolerância considerável" dos metais duros WC-Co a microtrincas e enfatizaram a importância da plasticidade dos carbonetos nas interações ligante-carboneto nas falhas por percussão. Ele encontrou que 57% das interfaces WC/WC estavam trincadas numa liga WC-11%Co sujeita a 4% de deformação plástica por compressão.

Não obstante, a importância da microestrutura do ligante e comportamento de deformação, a resposta dos materiais compostos pode ser levantada de diversas maneiras. Num estudo, Drake e Krawitz /78/ estabeleceram que a tenacidade à fratura pode ser mantida, e até aumentada, após diversos tratamentos mecânicos, e que as mudanças induzidas por formação na estrutura de discordância do ligante pode ser objeto de pesquisa. Pesquisas sustentadas por um interesse comercial na substituição do cobalto demonstram os efeitos potenciais da metalurgia do ligante nas propriedades mecânicas dos metais duros WC (cermets). Em particular, Brabyn et al /79/ relatou uma comparação de propriedades para o sistema WC-Co e WC-(Co-Ni), especulando que um máximo na resistência à ruptura transversal e na tenacidade de Palmkvist pode ser devido a um aumento da taxa de encruamento do ligante, associada com um mínimo na energia de defeitos de empilhamento do ligante. Krawitz et al /75/ confirmaram por difração de neutrons e MET que para o material ligante de cobalto puro, a deformação ocorre via a transformação martensítica CFC-HCP. Em um maior nível de solicitação; até 40% do ligante cfc foi transformado sem ocorrer fratura, ele observa que na medida em que o níquel é adicionado ao cobalto, a quantidade de fases HCP diminui, com a atividade de discordâncias e maclações prevalecendo como modos predominantes de deformação.

4.4.2 Comportamento mecânico da fase dura

Conquanto seja geralmente aceito que a fase ligante é contínua, existe alguma controvérsia sobre o grau de continuidade da fase carboneto, pois as pesquisas iniciais para estabelecer uma

relação entre as propriedades mecânicas e os parâmetros micro-estruturais /80,24/ que posteriormente complementadas pelas observações em microscópios eletrônicos nos compostos WC-Co deformados, mostram resultados contraditórios conforme fosse observado ou não um modo de deslizamento bem desenvolvido nos grãos do carboneto/24-82/. Surgem, daí, duas escolas de pensamento:

i) - Uma escola de pensamento /83/ considera a estrutura da liga WC-Co sinterizada consistindo de partículas dispersas de carboneto envolvidas numa fase ligante contínua com delgados filmes de ligante separando as partículas individuais de carboneto.

De acordo com este modelo estrutural, só a fase ligante desempenhará um papel predominante na deformação plástica das ligas WC-Co.

Doi et al./81/ consideraram o carboneto como um dispersóide distribuído no ligante, com filmes de ligante finíssimos com espessura de 1-10nm, dependendo da composição, separando as partículas de carboneto e com essa suposição previu o encruamento do ligante como resultado do empilhamento de discordâncias durante a deformação.

Baseadas na hipótese de carbonetos dispersos, muitas relações entre resistência e estrutura que foram publicadas, consideram a camada de ligante como uma variável controladora da estrutura /80,81,84/.

ii) - Outra escola de pensamento admite a presença de um esqueleto contínuo da fase carboneto; neste caso a deformação plástica da liga iria requerer uma considerável plasticidade do carboneto, já que o esqueleto de carboneto teria de se deformar em compatibilidade com a fase ligante.

Observações com microscópios eletrônicos feitas por Bartolucci e Schlössin /85/ e Arndt /24/ sustentam esta tese de deformação da fase carboneto. Eles observam extensas linhas de deslizamento nas partículas de WC na superfície da liga WC-Co deformada, com um aumento na densidade de discordâncias de 10^8 a 10^{11} por cm^2 /85/.

Outrossim, estas investigações demonstraram que a ruptura ocorre nas interfaces carboneto-carboneto ou pelo deslocamento nas interfaces cobalto-carboneto /24,85/. Além disto, observações em microscópio eletrônico de transmissão mostraram que as transformações CFC-HCP da fase cobalto poderiam acomodar deformações /74-76/, confirmando a sugestão de R. Arndt /185/, de que a ausência de linhas de deslizamento no cobalto não implicaria em ausência de deformação na fase ligante. Além disto, Arndt /24/ compreende que após a formação do esqueleto de WC, existe pelo menos um caminho de fratura no corpo de prova, que segue apenas pelas partículas de WC, sem que para isso precise passar pelas partículas de cobalto.

Na verdade, a estrutura real dos metais duros poderia ser vista como um compromisso entre ambos os extremos destas duas escolas. Para teores elevados da fase ligante, geralmente os grãos de WC estão envolvidos pela fase ligante rica em cobalto. Para menores teores da fase ligante surgem os contatos WC-WC /86-87/.

4.5.- Molhabilidade

A partir de trabalhos de numerosos investigadores, em especial as referências /88,90/, parece claro que certos requisitos mínimos relacionados com a molhabilidade da fase sólida por uma fase líquida durante a sinterização devem ser observados para se ter uma sinterização com fase líquida bem sucedida.

Muitos dos mecanismos importantes durante a produção do metal duro estão relacionados à energia livre das interfaces, isto é, à energia da interface carboneto/metal-ligante e sua relação com a energia de contorno de grão, sinterização com fase líquida, formação de microestruturas e dependem criticamente dessas quantidades físicas. Deve se registrar aqui que também é importante o estudo da molhabilidade de metais não usados como fase ligante, pois muitas vezes os insertos de metal duro são fixados no suporte de aço por brasagem, onde uma boa molhabilidade e adesão são essenciais. Infelizmente, como o desenvolvimento dos metais duros foi essencialmente empírico, só agora, se começa a procurar um maior embasamento científico.

4.5.1 - Interfaces

O molhamento da fase dura pelo metal-ligante é importante para assegurar uma distribuição uniforme do metal através dos interstícios do material como um todo. Além disto, uma forte ligação entre as duas fases é essencial para a sua caracterização, como um material composto, sendo inclusive desejáveis algumas reações químicas na interface /91/.

Neste aspecto, Van Vlack /92/ propõe diversos requisitos para uma boa ligação entre fases:

a) - uma interface é mais forte quando suas ligações são primárias iônicas ou covalentes ao invés de ligações de Van der Waals.

b) - ligações primárias exigem uma coerência através das interfaces.

c) - uma interface será mais forte quando sua energia livre for mínima.

d) - quanto maior a área de interface, maior a adesão entre fases. Assim tanto a estrutura atômica como a microestrutura são importantes na interface.

Van Vlack /92/ destaca ainda a importância da combinação dos parâmetros cristalográficos através da interface para se conseguir uma ligação entre fases mais fortes.

O efeito mais óbvio da energia de interface é seu efeito no comportamento de molhabilidade da fase líquida do metal ligante no carboneto sólido. Pela análise de uma gota líquida em contato com a superfície plana e através de cálculos termodinâmicos pode-se estimar o comportamento de molhabilidade e adesão e prever combinações fase dura/metal ligante mais favoráveis.

4.5.2 Elementos da teoria da molhabilidade

É mais simples iniciar o estudo do fenômeno de molhabilidade escolhendo três abordagens distintas: aspecto termodinâmico, cinético e eletrônico, abordados a seguir.

a) - Aspecto termodinâmico da molhabilidade

Para se compreender como o molhamento (ou espalhamento) a feta o processo de sinterização com fase líquida, deve-se examinar o fenômeno. No sentido mais básico, molhamento é a tendência para um líquido permanecer em íntimo contato físico com um sólido formado num sistema formado por ambos /93/, conforme a gota líquida sobre a placa sólida da figura 21.

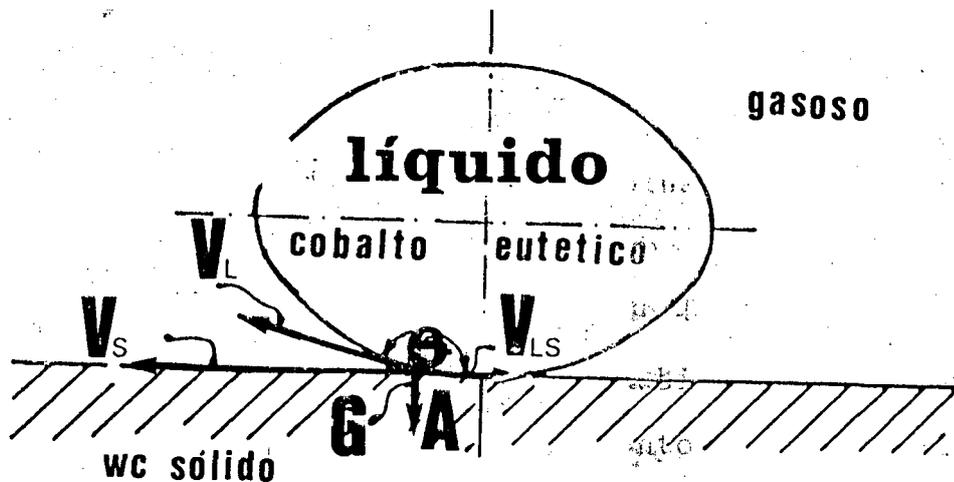


FIGURA 21 - Modelo do estado de equilíbrio entre fases sólidas, líquidas e vapor.

Para se compreender qual situação de molhamento irá ocorrer deverá ser observada a energia livre do sistema, ou a variação desta energia livre resultante, o chamado trabalho de adesão, definido pela seguinte fórmula:

$$W_a = \Delta F = V_{LS} - (V_S + V_L) \quad (4)$$

onde:

$W_a = \Delta F$ = variações da energia livre de superfície
= trabalho de adesão

V_S, V_L, V_{LS} = energia livre das interfaces sólido-gas, líquido-gas e líquido-sólido respectivamente.

Neste caso, onde se considera o sistema numa temperatura elevada, as energias de interface e de superfície podem ser consideradas equivalentes numericamente às tensões superficiais e de interface. Deve ser lembrado que V_{SL} e V_S não estão no mesmo plano, entretanto quando o sistema está em equilíbrio, os três vetores de energia livre se anulam mutuamente, valendo a equação (4). Outra diferença, é que a energia livre de superfície (escalar) e a tensão superficial (tensor) só são numericamente iguais para os líquidos. Para sólidos, Tikanen /89/ observa que em altas temperaturas ($T \approx T_f$) estas quantidades podem ser sinônimas, e chama atenção que nestes casos a tensão superficial é apenas um nome para uma interação de natureza química entre a superfície do cristal sólido e a fase que a envolve.

Para se alcançar a menor energia livre possível do sistema, a tensão superficial de cada interface deverá se comportar da seguinte maneira:

V_{LS} = minimizar a interface, desencostando a gota da superfície;

V_L = minimizar a interface, transformando a gota numa esfera;

V_S = minimizar a interface, espalhando a gota.

Pode-se assim, estabelecer que cada tensão age a seu modo para reduzir sua área de interface (conforme figura 21).

Outro item termodinâmico, que deveria ser de grande valor para o estudo da sinterização e molhabilidade nos metais duros, é o coeficiente de espalhamento (S_{LS}), definido a seguir:

$$S_{LS} = V_S - (V_L - V_{SL}) \quad (5)$$

A fase líquida irá se espalhar (molhar) sobre o material de suporte (sólido) se S_{LS} tiver um valor negativo. Uma vez mais, o conhecimento inadequado dos valores necessários atrasa a aplicação da equação

b) - Aspecto cinético da molhabilidade

Na figura 21 -se notar que o ângulo de contato θ (ou ângulo de molhamento) é medido num líquido pelo vértice formado por V_{LS} e V_L . A análise vetorial das forças agindo no eixo horizontal revela quando irá ou não ocorrer e pode ser resumida pela seguinte equação:

$$V_S = V_{LS} + V_L \cos \theta \quad (6)$$

que rearranjada gera uma expressão mais útil:

$$\cos \theta = \frac{V_S - V_{LS}}{V_L} \quad (7)$$

Da equação acima se observa que o grau de molhabilidade que ocorrerá é geralmente uma função de todas as três tensões interfaciais, e de tal maneira, que qualquer possível ângulo θ é fisicamente possível dependendo apenas das magnitudes relativas destas tensões interfaciais. Referindo à figura 21, depende apenas das magnitudes relativas de V_S e V_{LS} , existindo as seguintes possibilidades:

$V_S < V_{LS}$; $\cos \theta$ é negativo, $90^\circ < \theta < 180^\circ$; não molhamento

$V_S \gg V_{LS}$: $\cos \theta$ é positivo, $0^\circ < \theta < 90^\circ$: molhamento

Entretanto a única quantidade característica que pode ser medida é o ângulo de contato. A molhabilidade entre uma gota e uma superfície sólida pode simplesmente ser definida pelo ângulo de contato. Teoricamente, alguém pode dizer que um molhamento completo ocorrerá quando $\theta = 0^\circ$ e nenhum quando $\theta = 180^\circ$. Na prática um limite de molhabilidade geralmente aceito é $\theta = 90^\circ$. Alguns fatos importantes já podem ser retirados deste limite, ver figuras 22/23, a seguir.

- a) $\theta > 90^\circ$ - uma situação de não molhabilidade, neste caso a sinterização com fase líquida não pode ser realizada normalmente e o líquido irá "suar" do material sinterizado.
- b) $\theta < 90^\circ$ - ocorre molhabilidade, a sinterização com fase líquida é possível e o líquido irá permanecer dentro do compactado.
- c) $\theta = 0$ - em alguns casos como no metal duro, a molhabilidade é muito boa. A parcela de área do sólido molhada pela fase líquida, que inclusive pode conter parte da fase sólida em solução sólida. Este caso corresponde a uma molhabilidade total da superfície.

Quando o ângulo de contato tende a zero ($\theta \rightarrow 0$) o líquido procura caminho escoando e se ramificando por entre os espaços intersticiais do aglomerado de partículas e ao mesmo tempo impregna as partículas sólidas com a fase líquida enquanto a tensão superficial sólido-sólido aumenta; neste caso usa-se o ângulo diedral (veja figura 24), que é uma medida do grau de penetração in

tergranular pela fase líquida.

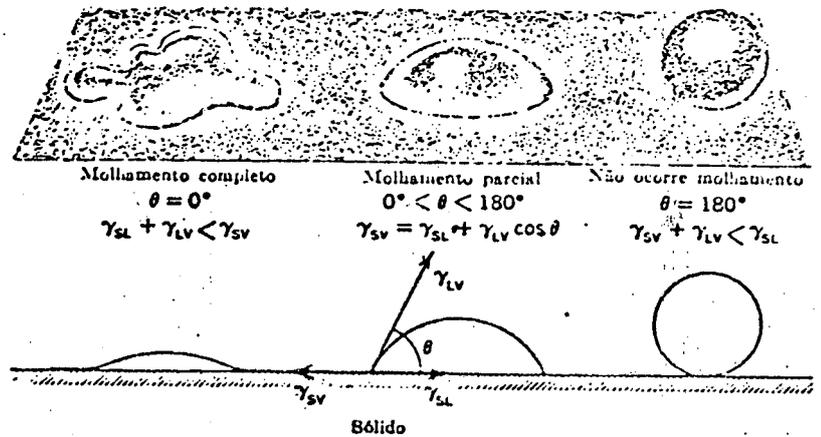


FIGURA 22. Molhabilidade de um sólido por um líquido/94/.

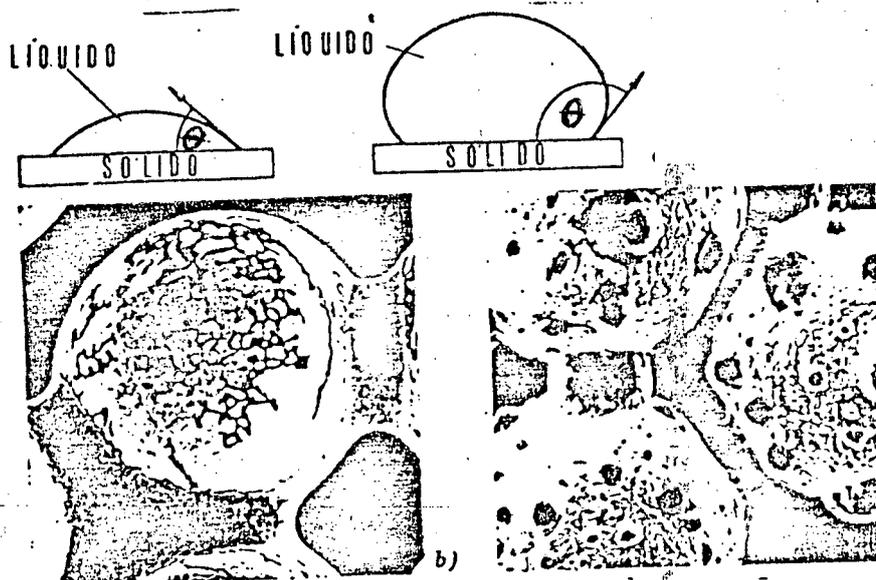


FIGURA 23 - a) ângulo de contato para diferentes molhabilidades.

b) molhamento do Tungstênio (W) pelo cobre (Cu)

esquerda: $\theta = 89^\circ$

direita: $\theta = 85^\circ$

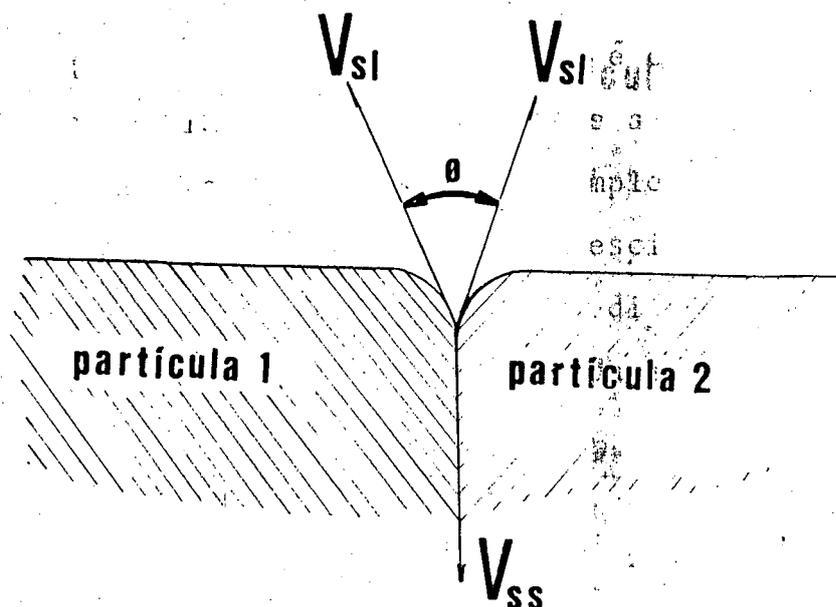


FIGURA 24 - Ângulo diedral formado pela junção de duas partículas e um líquido.

O valor do ângulo diedral é determinado pela magnitude dos contornos de grão e das energias livres de interface líquido-sólido, como visto na equação

$$\cos (\theta / 2) = (V_{SS}) / (2 \cdot V_{LS}) \quad (8)$$

Uma penetração completa do líquido é obtida quando a energia da interface líquido-sólido é menor que a metade da energia livre de contorno de grão e um sistema completamente disperso é obtido neste caso. E aqueles sistemas coalescidos ou não dispersos podem ser alterados para completamente dispersos se se puder reduzir preferencialmente a energia livre da interface sólido-líquido (V_{SL}):

$$V_{SL} < 0,5 \cdot V_{SS} \quad (9)$$

onde

V_{SL} = energia livre de interface sólido-líquido

V_{SS} = energia livre da interface sólido-sólido.

Como discutido em detalhes por Exner e Fischmeister /96/ hoje é geralmente aceito (veja o item grau de formação de esqueleto - 5.3) que durante a sinterização se desenvolvem contornos de grãos entre as partículas de carboneto (supostamente enriquecidas com cobalto), demonstrando que o ângulo diedral não é zero.

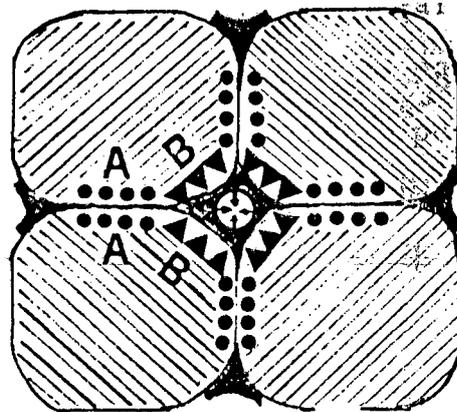
Gurland /97/ mediu um ângulo diedral de 40 a 90° para o metal duro WC-Co.

Para Whalen e Humenick /98/, mais rigorosos, devido a elevada anisotropia da energia livre de superfície do WC, os ângulos diedrais em equilíbrio não podem ser estabelecidos. Fischmeister inclusive, acha que o ângulo diedral não pode realmente ser medido /99/.

Todavia, alguns trabalhos antigos /54,96/ assumem a existência de uma fina camada de cobalto entre as partículas de WC nas ligas WC-Co. Nenhuma evidência direta (por exemplo: análise de microsonda) se encontra disponível para corroborar esta hipótese, que está baseada na suposição de que existe uma molhabilidade perfeita, ou em observações experimentais de que as ligas WC-Co deformam plasticamente e se desintegram se a fase cobalto é removida.

O ângulo diedral, é uma maneira cinética de encarar a molhabilidade e a movimentação da fase líquida durante a sinterização. Entretanto, este movimento de penetração e infiltração é auxiliado pelo processo de difusão, devido a uma formação de solubilização parcial do carboneto na fase líquida, e reprecipitação

conforme a figura 25 (veja também sinterização de fase líquida ca pítulo 5). Conforme Fischmeister /99/, devido a forma poliedral do carboneto no metal duro, este mecanismo de difusão domina o processo.



●●●● ZONA DE DISSOLUÇÃO
 ▲▲▲ ZONA DE PRECIPITAÇÃO
 B

FIGURA 25 - Transporte de material e crescimento de grão durante a sinterização de fase líquida.

Obs.: A fase líquida está escura e o poro branco. A setinha no poro indica a ação da força originada pela tensão superficial /100%.

Entretanto, ambos os mecanismos citados acima são importantes para a movimentação, penetração e infiltração, da fase líquida durante a sinterização, pois é necessária a formação de uma solução da fase sólida na fase líquida para dissolver alguns contatos (pontes partícula-partícula) que, por ventura, tenham sido formados. Para isto ocorrer, é necessário também, visando uma

penetração do líquido entre as partículas, que a pressão de preenchimento dos poros durante esta movimentação, comporta-se macroscopicamente como uma pressão hidrostática em todo o objeto que está sendo sintetizado com fase líquida.

c) - Aspecto eletrônico da molhabilidade

Sansonov /101/ inicialmente tentou dar uma explicação das boas propriedades de molhabilidade dos metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni) relacionando isto a seu funcionamento como receptores de elétrons devido ao nível-d não preenchido. Upadhyaya /90/ também conclui que os átomos de metais que não molham os carbonetos tem o nível-d ou vazio ou completamente preenchidos, confirmando o papel decisivo desempenhado pelo nível-d, além disto seus trabalhos mostram que a melhor molhabilidade dos carbonetos refratários dos grupos V-VI por metais do grupo do ferro e pelo manganês pode ser explicada pela possível captura de elétrons de valência não localizados dos átomos do metal líquido através da configuração perturbada dos átomos de carbono nos carbonetos /90/. Ramqvist /88/ mostrou que existe uma relação linear entre o trabalho de adesão e a energia de deslocamento dos elétrons 0-1s e pela medição de ângulos de contato (ângulos de molhamento) de metais de transição e carbonetos refratários e correlacionou a molhabilidade com o calor de formação e a força de ligação iônica destes; Ramqvist conclui que uma alta "ionicidade" leva a um ângulo de contato (de molhamento) menor e a um maior trabalho de adesão. Para isto supõe-se, já que um deslocamento de energia crescente indica aumento das ligações iônicas, relacionando a molhabilidade à solubilidade dos carbonetos, que quanto mais estável o carboneto, menor sua tendência a molhabilidade.

Ao mesmo tempo, assumindo uma ligação covalente dos carbonetos ao invés de iônica, Goretzki et al /102/ chegaram à mesma conclusão pela variação da estequiometria e do metal nos carbonetos de metais dos grupos IVa e Va. Posteriormente, Upadhyaya /90/ afirmou que um aumento do teor de carbono dos carbonetos, até chegar ao teor estequiométrico, faz o ângulo de contato aumentar, concluindo que com o aumento das ligações Me-C do carboneto, a molhabilidade ficava pior. Neste mesmo sentido estão pesquisas de Scheuermann e Goretzki /102/, que mostram uma relação entre o trabalho de adesão e a concentração de elétrons livres, entretanto eles assumiram uma ligação metálica na interface metal-carboneto.

Em suma, estas tentativas de elucidar a natureza atomística da molhabilidade não tem levado a abordagens teóricas consistentes do comportamento de molhabilidade dos carbonetos. Entretanto, como se pretendeu mostrar, existem fortes ligações químicas na interface entre carbonetos e metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni).

4.5.3.- Otimização da molhabilidade.

A habilidade de uma fase líquida se espalhar, ou molhar, sobre uma fase sólida pode ser aumentada pela alteração de suas tensões superficiais.

A partir de ângulos de contato, pode-se prever a possibilidade de sinterização com fase líquida, ou se decidir pela adição de elementos de liga que melhorem a molhabilidade.

Um fato importante destacado por Kingery /103/, é que um sistema sem molhabilidade pode sempre se tornar um sistema com molhabilidade através de um decréscimo suficiente na energia da

interface líquido-sólido, de grande interesse na sinterização de fase líquida. Tikanen /89/, entretanto, chama a atenção para o fato de que nem sempre a molhabilidade pode ser melhorada (θ diminuído) com a redução de V_L , ou seja, se a energia superficial do líquido é maior que a energia superficial do sólido, o ângulo de contato nunca poderá ser zero. Portanto um fato, geralmente não considerado, é que um decréscimo da tensão superficial do líquido melhora a molhabilidade apenas naqueles sistemas que tem um ângulo de contato inicialmente agudo. O ângulo de contato se torna mais obtusos num sistema não molhável à medida que a tensão superficial do líquido é diminuída. Isto pode ser visto na tabela 11 e facilmente compreendido se for considerado o caso correspondente na figura 21. Se V_L está diminuindo, a resistência ao efeito da força da gravidade também está diminuindo e a gota se torna cada vez mais plana (chata), i.e., θ decresce.

Tabela 11

Alteração do ângulo de contato com a variação da tensão superficial/89/

Mudança das tensões superficiais	Mudança de θ	
	$\theta_0 < 90^\circ$	$\theta_0 > 90^\circ$
diminuição de V_L	diminui	aumenta
diminuição de V_S	diminui	aumenta
diminuição de V_{SL}	diminui	diminui

Outro aspecto importante pode ser ilustrado pela equação 6. Já que a tensão superficial dos metais é por definição sempre bem mais elevada que a dos óxidos e carbonetos estáveis, é impossível ter um molhamento completo entre estes dois grupos de materiais se a sinterização for feita numa atmosfera neutra /89/.

Para otimizar o processo de molhabilidade e infiltração da fase líquida ligante entre o esqueleto de carboneto, são apresentados a seguir alguns pontos importantes, conforme a figura 26.

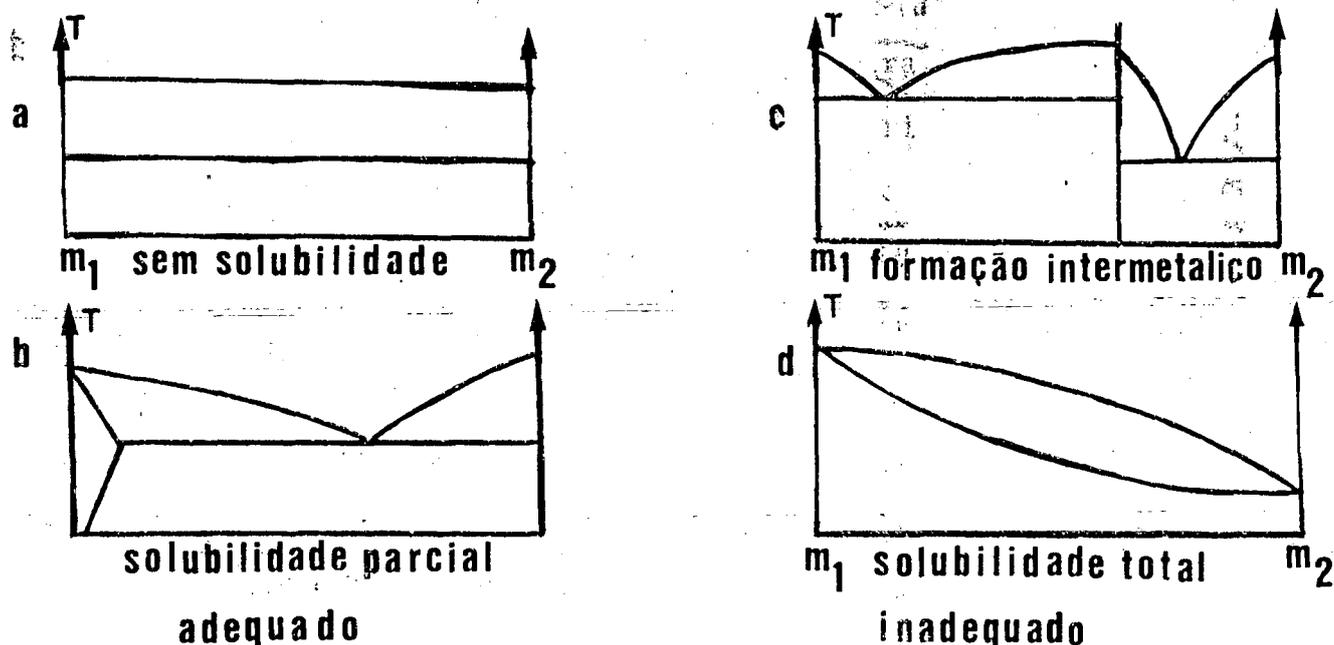


FIGURA 26 - Sistemas binários de liga com características adequadas para molhabilidade e infiltração da fase líquida durante a sinterização.

- a solubilidade mútua deverá ser limitada. Isto é necessário para a fase líquida fluir dentro da fase dura e não meramente ser absorvida pela matriz esqueleto.

- não reatividade mútua - para que a fase líquida ligante e o esqueleto da fase dura não interajam para formar uma nova fase, a qual pode atrasar o processo de sinterização. Por exemplo, a formação de um composto intermetálico de alto ponto de fusão

poderá fechar os canais e aberturas de circulação da fase líquida prejudicando a densificação.

$$- T_e \gg T_{fl}$$

Evidentemente, a temperatura de fusão da fase líquida deverá ser bem inferior à do esqueleto a ser molhado. De maneira que o esqueleto permaneça rígido enquanto a fase líquida flua dentro dele.

4.5.4 - A molhabilidade nos metais duros

A ligação química é especialmente favorável no caso WC-Co. Isto resulta numa energia de interface muito baixa para esta combinação, próxima da molhabilidade perfeita e uma adesão muito boa no estado sólido. O ângulo de contato (de molhamento) do cobalto no WC é zero e o espalhamento ocorre rapidamente, independente do grau de vácuo ou do tipo de atmosfera inerte usada /90/.

Uma aplicação prática direta pode ser vista na tabela 12; o WC, em contraste com os outros carbonetos do grupo IV, tem boa molhabilidade com o líquido de metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni).

Para efeito de comparação, mostra-se ainda que o cobre molha apenas parcialmente o WC, gerando desta maneira um crescimento de grão do WC. Vê-se também que ao associar TiC no WC se diminui a molhabilidade. Vale registrar aqui que a molhabilidade do TiC, por vários metais particularmente o níquel e adições de Mo ou Mo₂C é importante para o desempenho de metais duros sem WC.

Outras combinações metal/ligante/carboneto são menos favoráveis da maneira como a molhabilidade está convencionalizada. Enquan

to o cobalto penetra facilmente no WC compactado a quente, o cobre ou o estanho não fazem /105/, apesar do cobre molhar o WC suficientemente bem a ponto de permitir a infiltração de pastilhas de pó compactado ou brasagens. Uma molhabilidade suficiente foi observada entre o WC e essencialmente todos os metais do grupo do ferro, isto é: WC-Fe, WC-Ni e Wc-(Fe,Co,Ni) /40/, WC-Ru e WC-Pd ou WC-Pt /12/.

Tabela 12

Molhabilidade de carbonetos refratários por metais líquidos /104/.

Carboneto	líquido molhante	Temperatura °C	âng. contato (°)	atmosfera
WC	Fe	1500	0	vácuo
	Co	1500	0	hidrogênio
	Ni	1500	0	vácuo
	Cu	1100	30	argônio
TiC	Fe	1550	39	Hidrogênio
	Co	1500	36	hidrogênio
	Ni	1450	17	hidrogênio
TiC/WC	Co	1477	26	Hidrogênio
	Co	1477	4	vácuo
	Ni	1477	16	hidrogênio
	Ni	1477	6	vácuo

Concluindo, a molhabilidade comumente não é um fator limitante na produção tecnológica de metais duros. O espalhamento de metais do grupo do ferro ocorre facilmente e os contornos de grão entre ou nas partículas de pó do carboneto são penetrados na maio

ria dos casos indicando uma perfeita molhabilidade. A formação de contatos entre os cristais de carbonetos durante a sinterização mostra que os contornos de grão nos carbonetos puros diferem daqueles dos carbonetos nos metais duros, em que a energia de contorno de grão é reduzida (pressumivelmente pela retirada de átomos do metal tornando a molhabilidade incompleta /77/).

Entretanto, como visto antes, as dificuldades surgidas durante a sinterização com fase líquida, devidas ao molhamento insuficiente podem ser contornadas por adições mudando o intercâmbio eletrônico entre carboneto e a fase líquida do metal ligante ou por ajuste do potencial de carbono (e/ou oxigênio) da atmosfera ambiente. A boa molhabilidade por metais duros permite a infiltração de um esqueleto de WC com cobalto, conforme mostrado na figura 27.

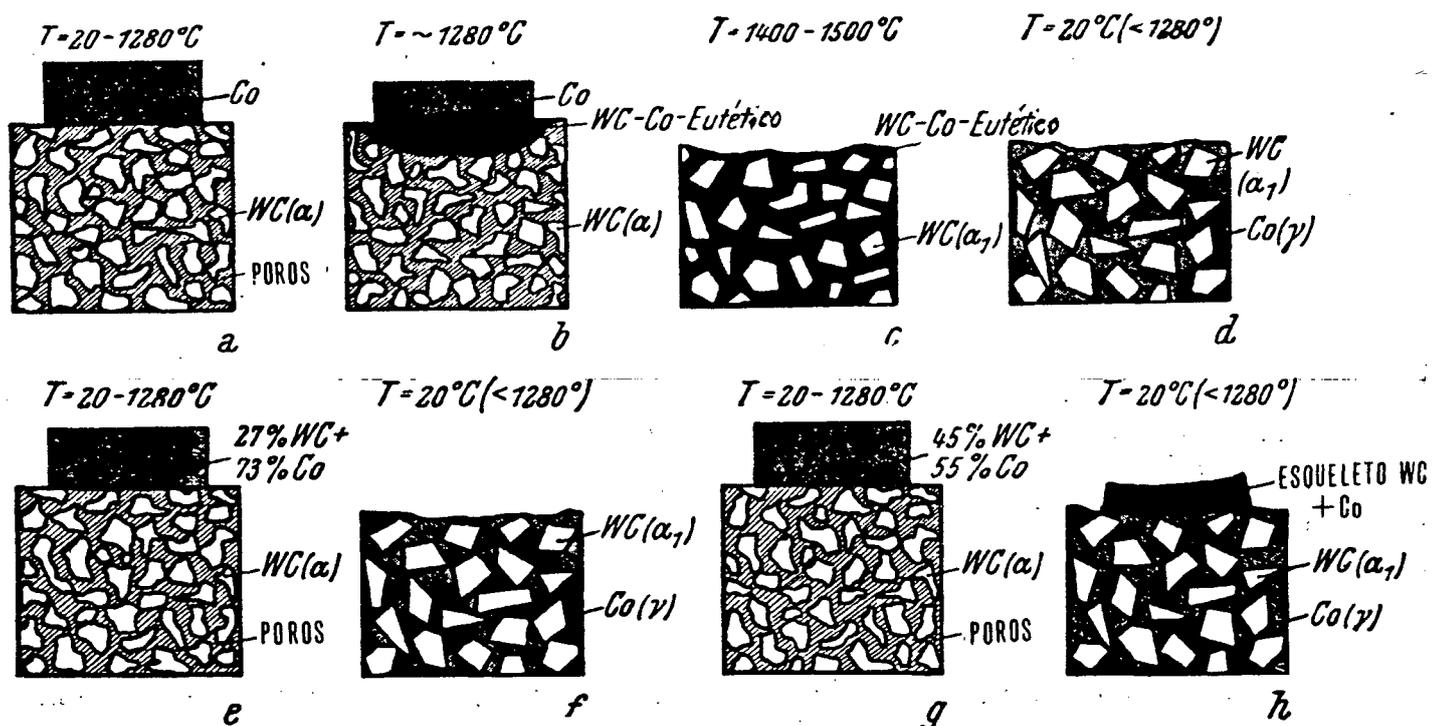


FIGURA 27 - Infiltração de um esqueleto de WC com cobalto ou liga WC-Co /1/.

CAPÍTULO 5

5 - Sinterização com fase líquida

Assumindo que um critério de molhabilidade adequado foi estabelecido para permitir a sinterização, concentra-se a atenção agora nos processos e mecanismos que ocorrem. Diversos autores /55,106,107/, concordam em que a sinterização na presença de uma fase líquida deva ocorrer na maioria das vezes em três estágios, com a influência da fase líquida decrescendo sucessivamente em cada estágio.

Geralmente, o líquido é formado durante o aquecimento a partir de constituintes da massa de pó, podendo ser permanente ou transiente conforme ilustrado na figura 28. A tensão superficial associada com a fase líquida, gera forças que induzem tanto ao inchamento, devido ao fluxo do material fundido entre as partículas ou a uma densificação rápida, devida ao rearranjo. Num estágio a seguir, surge um fluxo difusivo através do líquido e o "engrossamento" da microestrutura, completando o desenvolvimento da microestrutura sinterizada.

5.1 - Critérios para ocorrência da fase líquida

Os desenvolvimentos teóricos e experimentais sobre sinterização enfatizam o papel da fase líquida no processo de dissolução e reprecipitação. Em geral, existem dois tipos conceituais de fase líquida. Ver figura 28,

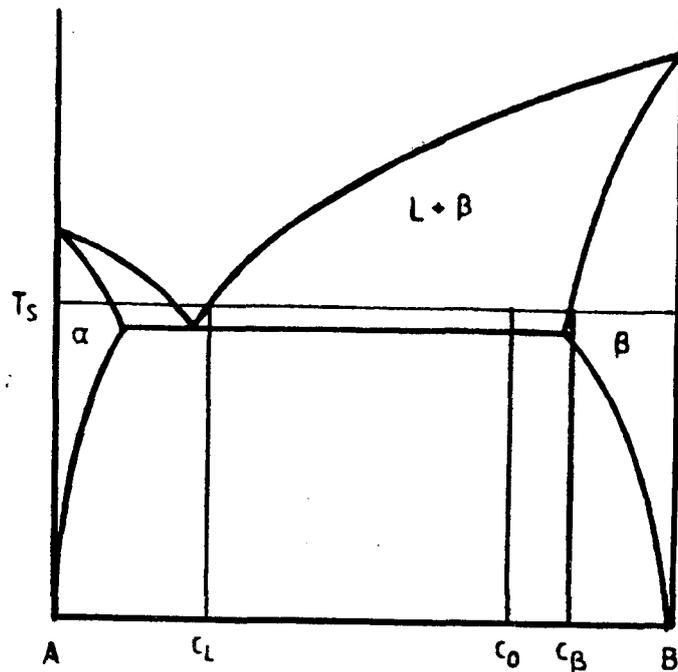


FIGURA 28 - Sinterização de um sistema que apresenta fase líquida.

1. Se $C_0 < C_\beta$: formação de fase líquida transitente;
2. Se $C_0 > C_\beta$: formação de fase líquida permanente.

onde:

C_0 = composição nominal da liga

C_L = composição de equilíbrio da fase líquida

C_β = composição de equilíbrio da fase sólida

T_s = temperatura de sinterização

i) aquela que só sofre uma ligeira reação com as partículas sólidas.

ii) aquela que ocorre após a formação de uma liga eutética.

Para ambos os casos devem ser obedecidos alguns critérios citados a seguir, para otimização do processo /106/.

A fase sólida deve ser solúvel no líquido, mas a solubilidade reversa deve ser baixa. Ver figura 29.

i) o ponto de fusão da fase sólida deve ser bem mais elevado que a temperatura de formação da fase líquida.

ii) a molhabilidade deverá ser completa, sendo necessário que $V_{SL} \ll V_{SS}$.

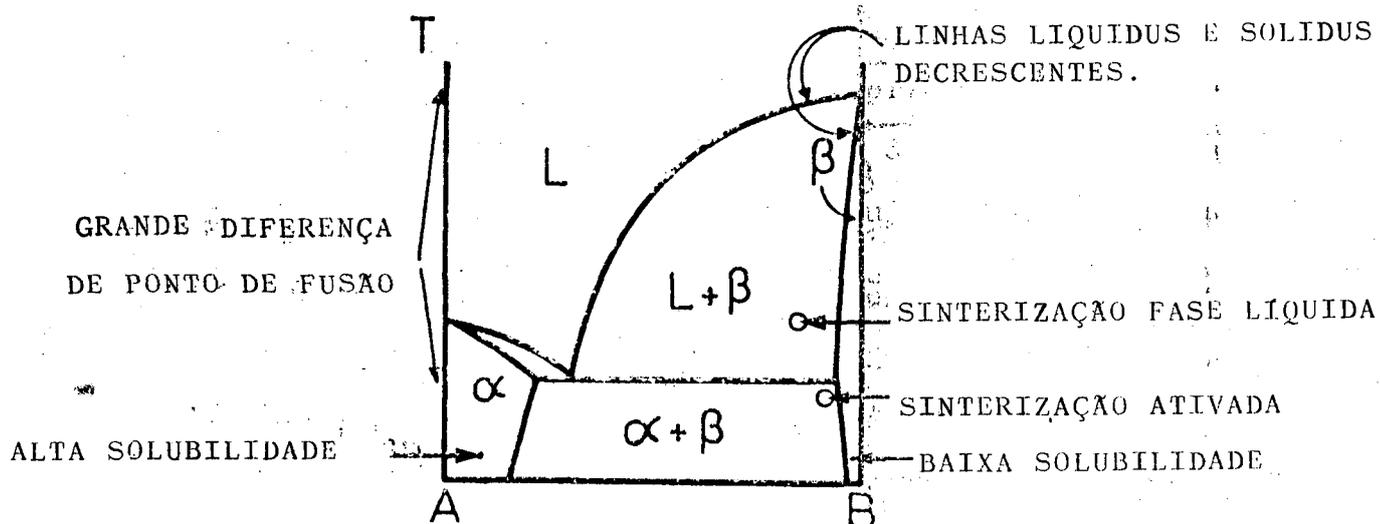


FIGURA 29. - Diagrama de fase esquemático mostrando as características mais favoráveis para uma difusão mais efetiva baseada na sinterização ativada ou na presença de fase líquida. /107/

Para ilustrar o processo, a figura 30 mostra os três estágios de densificação. Nos estágios finais, o valor de V e a razão V_S/V_{SL} vão se tornando importantes. Heady e Cahn /108/ destacam neste aspecto a atividade do vapor no equilíbrio do sistema, ou seja a possível formação de fase líquida mais volátil promove um rápido rearranjo do líquido e uma homogeneidade muito alta no compactado sinterizado resultante.

O processo de rearranjo inicial (primário) provoca densificação ou inchamento e ocorre na formação da fase líquida apenas devido à tensão superficial capilar do líquido, não envolvendo transporte de massa, apenas a molhabilidade do líquido pelo sólido.

O inchamento geralmente está associado a partículas gros-

seiras, uma elevada densidade, boa molhabilidade e elevada quantidade de fase líquida /107/ e o encolhimento ocorrerá com baixas densidades a verde e partículas finas.

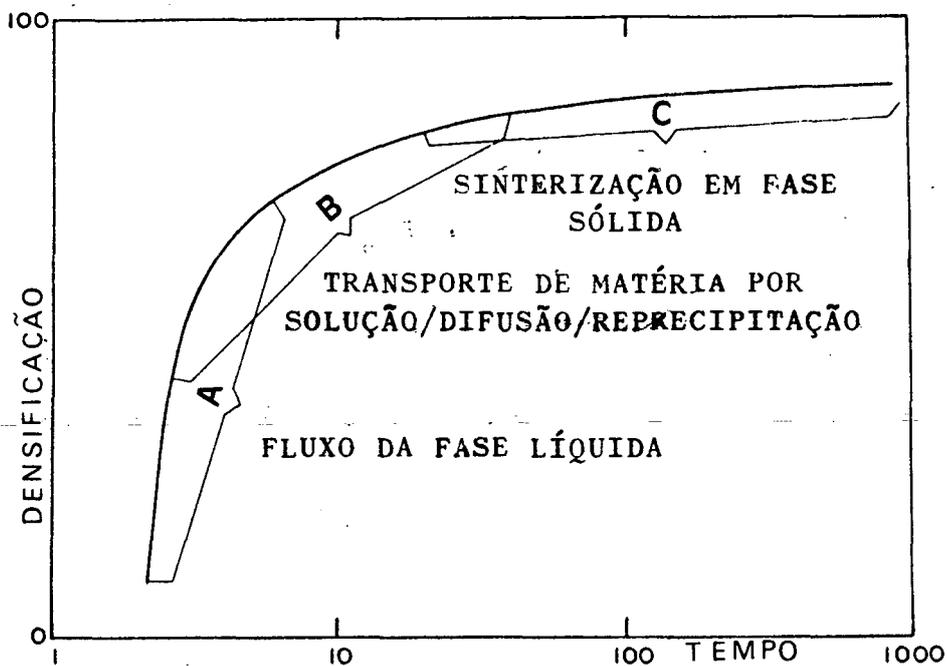


FIGURA 30 - Contração de densificação durante a sinterização na presença de fase líquida, mostrando os três estágios superpostos /94,107/.

A solubilidade da fase sólida no líquido pode, através de um mecanismo de dissolução e reprecipitação, promover a densificação /106/. Greenwood /105/ mostra que este processo pode ser atrasado por partículas grandes, densidades elevadas, massa molecular baixa e um baixo coeficiente de difusão no líquido.

5.2 - Estágios da sinterização com fase líquida

Diversos autores /106,107,110/ concordam, em geral, com

a proposta original de Cannon e Lenel /111/, posteriormente detalhada por Kingery /112/ e Whalen e Humenik /98/, de que a sinterização ocorre em três estágios descritos a seguir:

i) Fluxo fluido (rearranjo primário) - essencialmente controlado por movimentos mecânicos devidos às forças capilares, em que a formação de uma fase líquida durante o aquecimento com partículas de baixo teor de fusão ou em áreas onde se formam ligas eutéticas, leva a uma pressão capilar provocando o movimento do material fundido (fluxo de líquido), enquanto as partículas sólidas permanecem essencialmente em suas posições originais. Se a rede de partículas sólidas é menos rígida, as forças capilares podem levar ao movimento do material fundido e ao rearranjo de partículas. O encolhimento nesta etapa segue uma dependência linear do tempo e inversa ao tamanho de partículas /106/. No caso de boa molhabilidade ($\theta < 90^\circ$) a fase líquida é impulsionada entre os contatos de partículas e pequenos poros. Este fluxo de líquido pode levar a poros residuais nas posições de partículas de baixo ponto de fusão se estas partículas forem muito grandes, quando comparadas com a largura dos contatos das partículas ou os poros interpartículas.

ii) Solução/reprecipitação (rearranjo secundário) - após o rearranjo primário segue uma dissolução do material sólido na fase líquida, transporte via material fundido e reprecipitação de partículas em outras posições. O material é dissolvido nas interfaces sólido-líquido de maior potencial químico e reprecipitado em posições de baixo potencial químico, levando a um menor empacotamento das partículas conforme mostrado na figura 31.

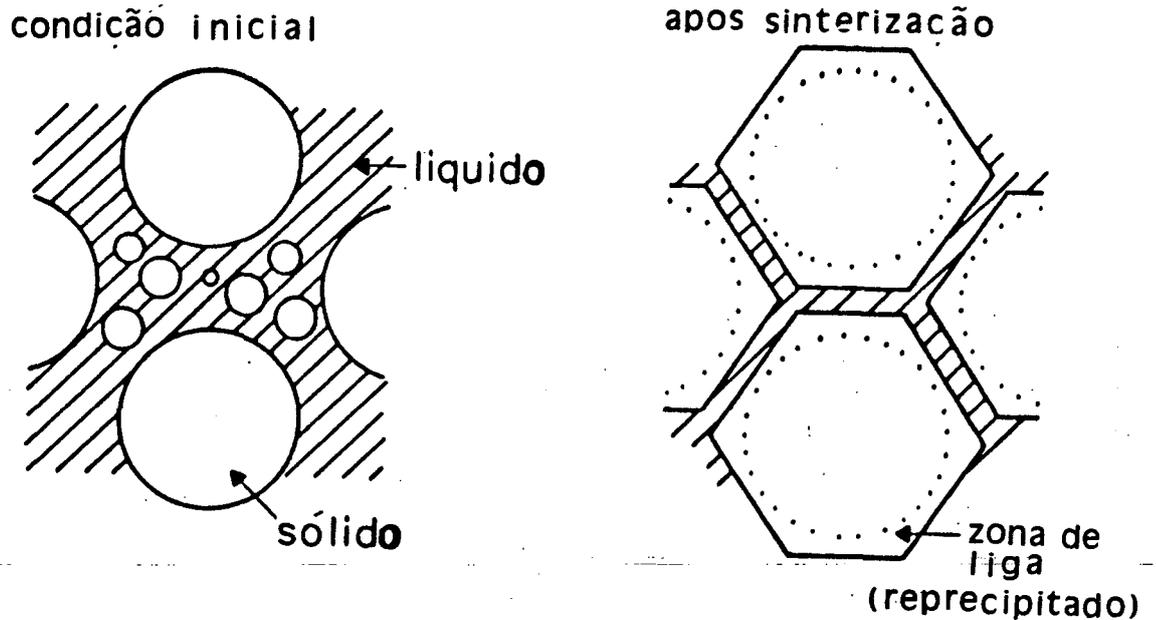


FIGURA 31 - Modelo de possível densificação por rearranjo de partículas e dissolução durante a sinterização com fase líquida, segundo Huppmann /106/.

Diferentes potenciais químicos, μ , resultam de diferentes estados de tensões ($\mu \neq \Delta\sigma \cdot \Omega$, onde Ω = volume atômico) ou de diferentes atividades (a) dos componentes ($\Delta\mu = k.T.\ln(a/a_0)$). As tensões podem surgir devido às curvaturas nas interfaces sólido-líquido, a um forte gradiente de concentração no sólido próximo à interface ou por tensões externas transmitidas pelo material fundido à interface. Durante duas décadas, e ainda frequentemente, o encolhimento por solução-reprecipitação era tratado pelo modelo de Kingery do achatamento dos contatos. (ver figura 32), com um encolhimento volumétrico $\frac{\Delta V}{V} \propto t^2$, obtido em gráfico bi-logaritmo, encolhimento vs. tempo de sinterização /106/. As evidências microestruturais deste achatamento de contatos são raras e ambíguas e por

outro lado, a obtenção de leis de encolhimento típicas deste modelo para sistemas que não se ajustem a pressupostos básicos, bem como a proposição de novos mecanismos de rearranjo secundário, tem lançado dúvidas e diminuído a importância do modelo kingeriano /106/.

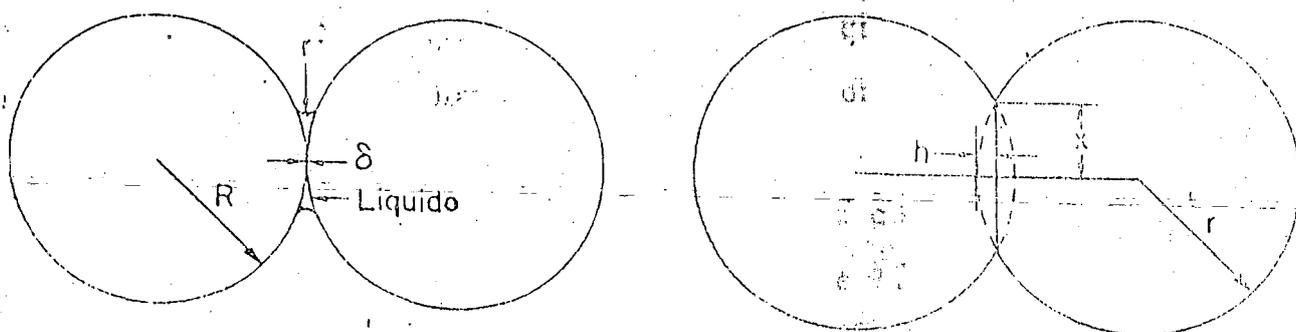


FIGURA 32 - Modelo de Kingery com duas esferas para a sinterização com fase líquida /9/.

Um exemplo de mecanismo novo para o rearranjo secundário é a desintegração de partículas /106/, que ocorre quando o contorno de grão é atacado e substituído por camadas de filme líquido. Alguns destes mecanismos de rearranjo secundário, além do modelo de Kingery de achatamento de contatos, estão listados na tabela 13, conforme sua força motora e contribuição para o rearranjo e mudança de forma,

iii) Sinterização de fase sólida (crescimento de grão e partículas) - Na etapa final de sinterização com fase líquida ocorre coalescência, fechamento dos poros, acomodação de forma e o lí

quido já não pode penetrar tão longe entre as partículas /107/, surgindo a influência das regiões de contato e o crescimento de grãos e partículas, às custas das partículas vizinhas menores (Maturação de Ostwald), como se verá mais adiante.

Efetivamente os contornos de grão substituem a fase líquida entre partículas e uma cinética de estado sólido controla a taxa de sinterização, uma vez que ocorra coalescência, a taxa de sinterização é reduzida. Típicamente esta etapa final é indesejável por provocar a perda de todos os benefícios da fase líquida. Detalhes sobre a formação no estágio final de um esqueleto sólido parece depender do sistema em estudo (será visto no item "contigüidade" ou "grau de formação de esqueleto").

Observações microestruturais /107/ indicam que o coalescimento pode ser um mecanismo de crescimento de grão e partículas, iniciando formação de contatos de partículas com interfaces de baixa energia, crescimento de 'contatos' e coalescimento por migração do contorno de grão a partir de 'contatos' de partículas. Entretanto, apesar de evidências significativas de coalescência em alguns sistemas /106/, ela é um modo não muito importante de engrossamento da microestrutura; isto ocorre principalmente quando o ângulo diedral é próximo de zero ($V_{LS} \ll V_{LS}$), inibindo a coalescência; neste caso o crescimento de grão na fase líquida se dá por solução-reprecipitação.

Um crescimento direcional de grãos e partículas pode ocorrer algumas vezes no estágio de sinterização de partículas de tamanho uniforme na presença de uma fase líquida, surgindo o crescimento de uma partícula em direção a seu vizinho imediato. Em geral este processo está associado com diferenças de composição entre o componente puro dissolvido e a solução sólida precipi-

tada. Este processo está representado na figura 33.

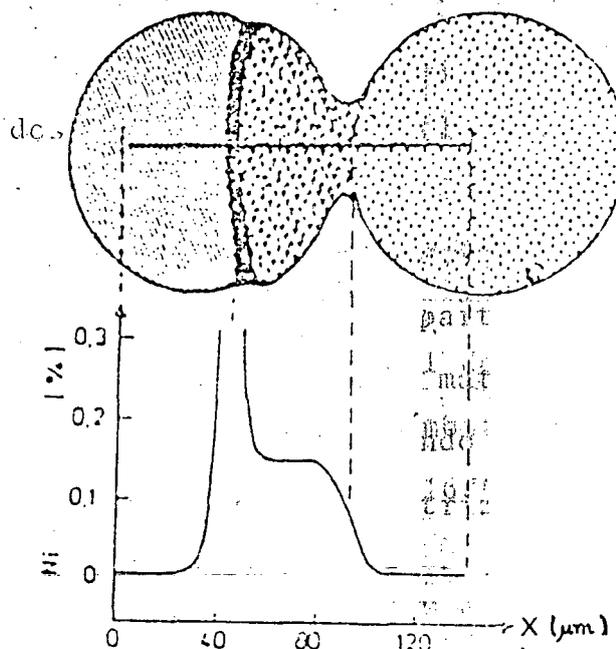


FIGURA 33 - Crescimento direcional do grão durante a sinterização de esferas monocristalinas de W na presença de níquel a 1670°C /106/.

Na tabela 13 podem ser vistos alguns fatores de influência com suas forças motoras conforme Kozma et al. /114/.

O crescimento do tamanho de partículas e grãos durante a sinterização com fase líquida pode algumas vezes se ajustar razoavelmente bem num modelo de maturação do Ostwald (*) /106-115/, controlada por difusão ou interface (superfície das partículas).

(*) fenômeno descrito por Ostwald (1900), da solubilidade ativada de pequenas partículas, resultante da tendência à redução da superfície total das partículas, ou seja, quando houver mobilidade atômica suficiente, uma dispersão de partícula, sólida ou líquida irá "engrossar" por transferência de matéria, a partir das partículas menores para as maiores, reduzindo a energia livre associada à área das interfaces partícula-matriz.

A maturação de Ostwald é encontrada no crescimento de grãos sólidos, durante a sinterização com fase líquida, e um aumento do tamanho dos poros que acompanha a redução em seu número e volume total durante os estágios finais da sinterização com fase líquida de materiais monofásicos.

A maturação de Ostwald pode ser controlada por duas taxas:

i) Crescimento controlado pela reação - mecanismo no qual a reação superficial se torna uma etapa decisiva na taxa de crescimento, podendo ser a dissolução dos átomos das partículas menores lenta, ou seja, um obstáculo para a transferência destes para as partículas maiores.

ii) Crescimento controlado por difusão - quando a etapa determinante da taxa de crescimento é a difusão lenta através da matriz.

Em seu estágio atual, a teoria da maturação de Ostwald pode ser aplicada apenas para o caso de crescimento de partículas na sinterização de fase líquida, quando uma reação na superfície das partículas é a taxa dominante.

Quando o mecanismo é controlado por difusão, o empacotamento tipicamente denso das partículas para sistemas de sinterização não foi ainda tratado adequadamente. (A maturação de Ostwald é importante também para materiais endurecidos por dispersão).

Tabela 13
 Mecanismos básicos de sinterização com fase líquida.
 Contribuição para o rearranjo ou mudança de forma. Segundo Petzow e Kayser /106/.
 + essencial = desprezível

Força motora	Origem	Mecanismo	Contribuição para densificação por rearranjo	mudança de forma
	-Redução de $V_{SL}eV_{SS}$ -Não requer forças capilares	-Densificação de partículas	+	(2)" -
Decréscimo da energia de interface	-Redução de $V_{SL}eV_{SS}$ -Não requer variação química -Nem forças capilares	-Coalescência (3) -Maturação de Ostwald	0 0	- -
	-Redução de $V_{SL}eV_{SS}$ -associada a forças capilares	-Maturação de Ostwald com acomodação de forma	0	+
1 - 100 Joule/mol	-Forças capilares associada com solução da fase sólida -Forças capilares	-Achatamento de contatos -Eliminação de poros por fluxo de líquido (1) -Eliminação de poros por fluxo de líquidos e grãos (2)	- +	0 +
Decréscimo da energia livre <1000 Joule/mol	-Mudanças em V_S se o material estiver dissociado e reprecipitado	-Crescimento direcional de partículas	0	0

Eliminação de poros por fluxo de líquidos e grãos

Dois importantes fatos empíricos são: que a distribuição de tamanho de partículas geralmente se torna estacionária durante o crescimento; e que a forma das partículas se torna constante em todas as classes de tamanho. A forma é determinada pela anisotropia da energia dos contornos de fase.

Os poros nos sinterizados desenvolverão formas de hábito característico. Geralmente o ajustamento das partículas constitui uma condição de contorno importante /14/. A figura 34 mostra um exemplo de alteração de forma de esferas grandes durante a maturação do Ostwald em uma mistura desigual de esferas grandes e pequenas.

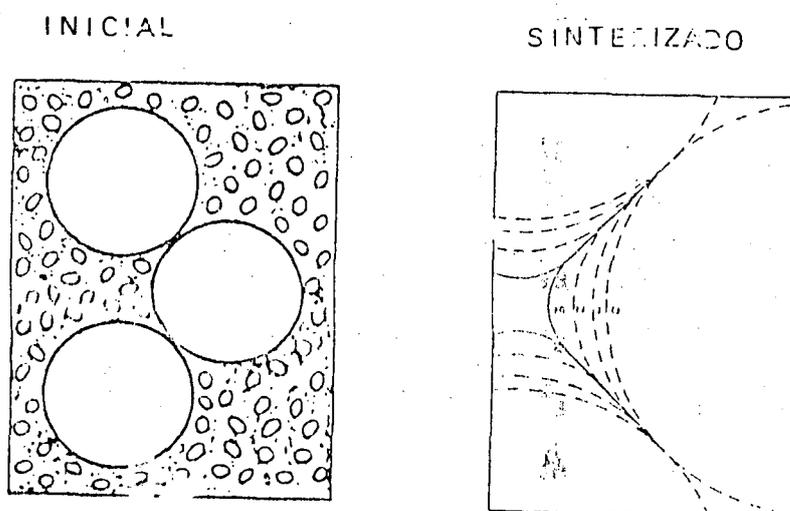


FIGURA 34 - Mudanças de forma de esferas grandes durante a maturação de Ostwald numa mistura de esferas grandes e pequenas /106/.

Na figura 35 estão alguns modelos de interação de partículas.

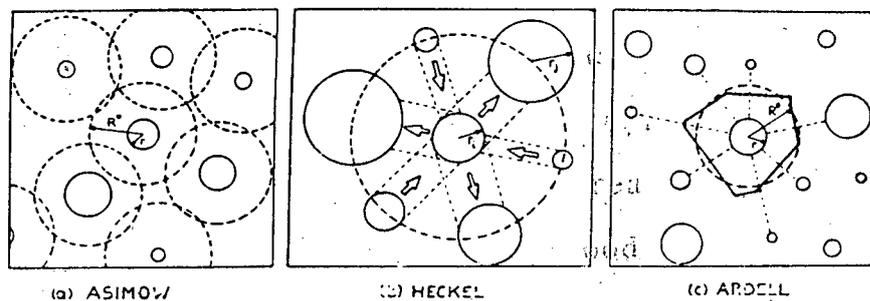


FIGURA 35 - Modelo de interação de partículas na maturação de Ostwald /114/.

Fischmeister et al /114/ descrevem um crescimento controlado pela reação no sistema WC-Co, com uma distribuição estacionária log-normal. Uma característica comum dos sistemas de carbonetos controlados pela interface é a elevada energia de ativação que os diferencia claramente dos sistemas nos quais a difusão através do líquido é a etapa determinante da taxa, e a independência da taxa de crescimento em relação à fração volumétrica do líquido /116/.

5.3 - Grau de formação de esqueleto - contigüidade

A contigüidade é uma medida da área de contato na microestrutura de um material composto. Underwood /117/ define com mais precisão como:

- Medida quantitativa do contato interfase - é definida como a fração de superfície interna de uma fase compartilhada por grãos da mesma fase numa microestrutura bifásica.

Microestruturas sinterizadas na presença de uma fase líquida exibem a dispersão de uma fase (a fase sólida durante a sinterização) numa matriz (a fase líquida). Um certo grau de contato ocorrerá em tais materiais dependendo da gravidade, energia livre da superfície, fração volumétrica do sólido e forma dos grãos.

Na sinterização de fase líquida, estes contatos desempenham um papel muito útil, fornecendo rigidez ao compactado, e dessa maneira controlando a distorção de forma. Esta importância da contigüidade da fase sólida (ou seja: o grau de formação de esqueleto) é reconhecida por muitos autores /118,119/. Isto é especialmente verdadeiro nos metais duros, onde estão vinculadas a contigüidade (grau de formação de esqueleto) diversas outras propriedades, como dureza, tenacidade à fratura e resistência mecânica.

Outros estudos mostram que a contigüidade é importante para propriedades como condutividade térmica, condutividade elétrica, ductilidade e desgaste por abrasão /118/.

A contigüidade tem sido medida em função dos parâmetros de processamento em diversos sistemas, especialmente no caso metal duro /7/. Foi observado que a contigüidade varia com o tempo de sinterização. Isto é atribuído a uma mudança na energia de superfície sólido-líquido, a medida que o líquido muda sua composição durante a dissolução, espalhamento e penetração nos contornos de grãos. Após uma sinterização prolongada, a contigüidade alcança um valor constante, independente da taxa de crescimento de grão.

Mudanças na temperatura de sinterização alterarão a solubilidade e as energias de interface causando assim uma variação na contigüidade /118/. Além disto, é esperado que uma diminuição na solubilidade com a temperatura levará a uma dependência da contigüidade em função da taxa de resfriamento após ciclo de sinterização.

De acordo com isto, surge uma dependência de tratamento térmico pós-sinterização /118/. Junto com estes efeitos de processamento, surge também uma variação fundamental da contigüidade com características básicas do material como fração volumétrica das fases /119/. Um aumento da temperatura de sinterização aumenta o teor de fase líquida e a taxa de transporte, e por isto provocando uma densificação ativada. Apesar da densificação ser melhorada, as propriedades mecânicas são geralmente reduzidas como resultado de um aumento do tamanho de grão/119/.

Portanto, existe uma temperatura ótima para o processamento da maioria das estruturas sinterizadas com fase líquida, em especial o caso do metal duro, de maneira similar.

Conseqüentemente, o sistema fica rígido e com menos resposta ao fluxo de líquido e energia livre das superfícies. Também, em muitos casos, as propriedades mecânicas sofrem devido a uma elevada contigüidade da fase sólida /120/.

O estágio de rearranjo sozinho pode proporcionar uma densidade completa com uma quantidade suficiente de fase líquida /113/. O mecanismo de solução-reprecipitação tem uma dependência muito fraca da quantidade da fase líquida /106,107/.

As características das partículas da fase sólida também influenciam a cinética de sinterização de fase líquida; partícu-

las menores favorecem o processo de dissolução, e assim, partículas menores levam a uma melhor resistência, alongamento e densidade /107/. Partículas de formas irregulares propiciam forças de torque e de cisalhamento durante o estágio de rearranjo, levando a densidades elevadas. Também elevados raios de curvatura localizados, associados com partículas não esféricas, melhoram a dissolução.

Este efeito diminui de magnitude à medida que a sinterização progride, devido à remoção de material ativado no contorno das arestas. Em sistemas com anisotropia na energia de superfície passam a existir no ciclo de sinterização partículas de formas irregulares.

CAPÍTULO 6

6 - Revisão sobre a obtenção dos componentes

6.1 - Obtenção do pó de WC

6.1.1 - Obtenção do tungstênio

A figura 3 representa um fluxograma mostrando o caminho seguido pelo tungstênio, desde o minério até o produto final separado. Todos os concentrados de minério são processados por hidrometalurgia. Aqui deve-se distinguir três estágios principais /124/.

i) Transformação de um composto de tungstênio insolúvel numa solução aquosa Na_2WO_4 . Este passo está ligado com a separação dos respectivos tipos de ganga de cada minério, que sejam insolúveis.

ii) A solução impura de Na_2WO_4 é purificada por uma operação de precipitação. Nesta operação é separada uma grande parte do elemento que estiver dissolvido na ganga.

iii) A transformação da solução de Na_2WO_4 pura em um composto de tungstênio de elevada pureza e sólido. Esta etapa inclui separação da parcela de sódio que foi necessária para a solubilização, assim como uma separação das impurezas que acompanhavam o elemento dissolvidas na ganga, e que permaneciam ainda em solução após a precipitação.

O fluxograma da figura 36 é autoexplicativo, entretanto, maiores detalhes podem ser conseguidos em revisões e literatura especializada /2,124/.

Devido ao crescente preço do tungstênio nos últimos 10 anos, a sucata de tungstênio vem se tornando uma importante fonte

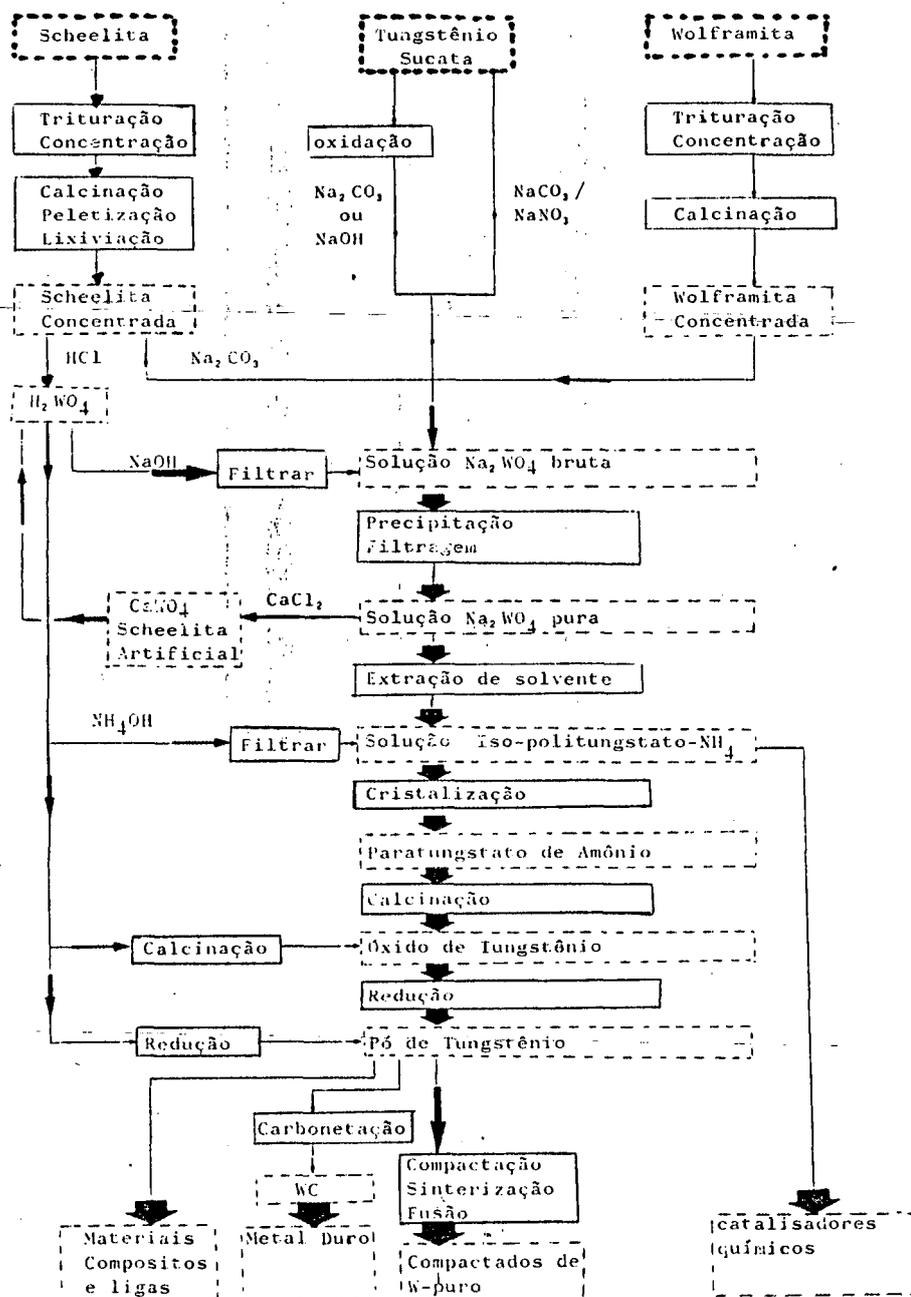


FIGURA 36 - Fluxograma da obtenção do tungstênio /2,124/.

de matéria prima, sendo aproveitados os seguintes tipos de sucata /125-130/.

i) Sucata "mole" de metal duro: constituída de pós e perdas do processo de fabricação, inclusive pós da operação de retífica, todos bastante impuros; são oxidados e processados quimicamente como concentrado de tungstênio. Neste processo também são aproveitados outros materiais escassos como o cobalto, tântalo, etc.

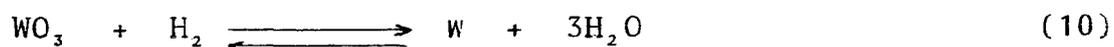
ii) Sucata "dura" de metal duro: constituída de peças compactadas ou sinterizadas. São trituradas pelo processo "cold stream" e pelo processo-zinco. Após o processamento, são adicionados ao pó comum, numa proporção conhecida para a fabricação normal.

iii) Sucata de "metal" pesado: na forma de cavacos de torneamento, gerados em grandes quantidade na confecção de blindagens para tanques de guerra. A sucata é quebrada por oxidação e a seguir reduzida em hidrogênio comum.

6.1.2 - Produção do pó de tungstênio

Redução do óxido de tungstênio (ou H_2WO_4 com hidrogênio)

A produção do pó de tungstênio através da redução do óxido, bem como H_2WO_4 , com H_2 segue a seguinte reação /130-131/:



(10)

A entalpia livre da reação (10) depende da temperatura , (132), conforme a reta inferior da figura 37, sendo negativa acima da temperatura ambiente, o que implica num deslocamento do equilíbrio termodinâmico para a direita.

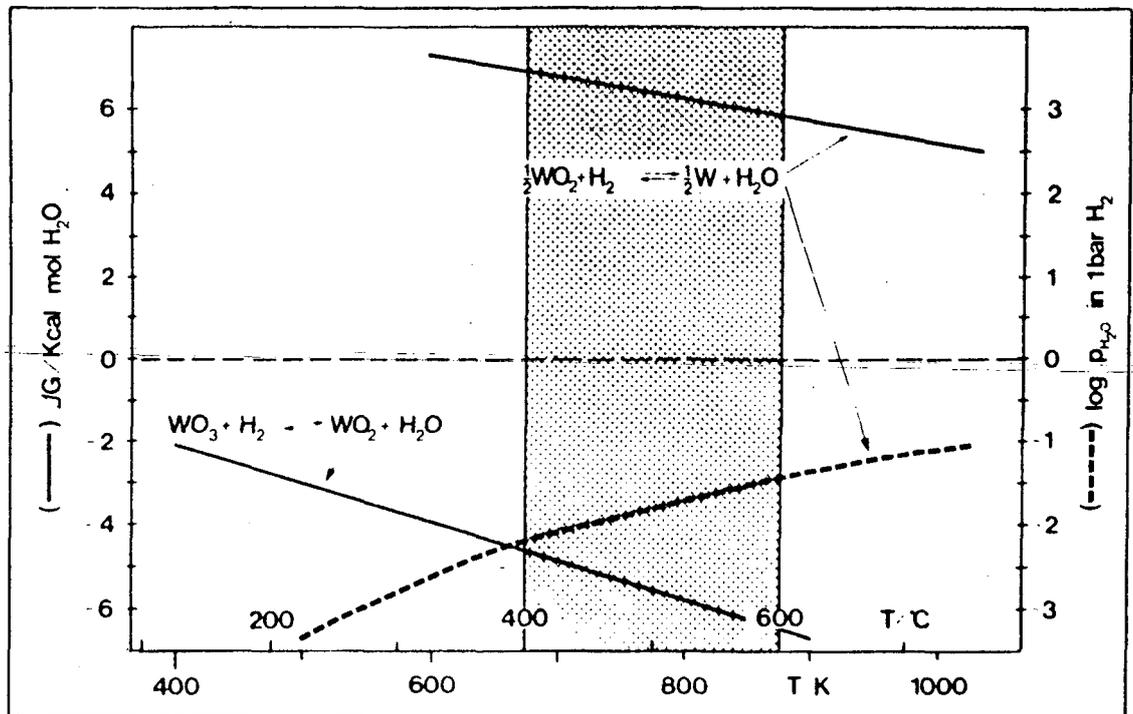
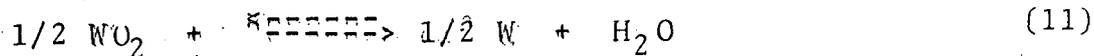


FIGURA 37 - A redução dos óxidos de tungstênio com hidrogênio até o tungstênio metálico, só ocorrerá numa atmosfera seca (desidratada). Naoumidis et al /131/

É comum a escolha de uma temperatura acima de 400°C, baseada na cinética da reação para redução do WO₃ /131/.

Em temperaturas mais altas surge o risco da redução se completar até o tungstênio metálico, quando se deseja apenas uma redução parcial, como por exemplo, quando deseja-se carbonetar o óxido. A entalpia livre da reação é representada pela reta superior

da figura 37 através da equação:

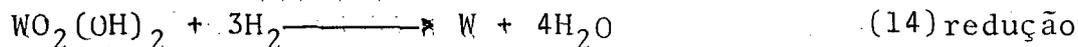
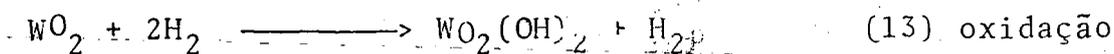


A constante de equilíbrio é dada por:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (12)$$

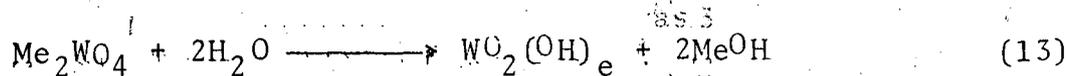
A pressão parcial de H_2O que então surge na atmosfera de H_2 é representada pela linha tracejada da figura 37. Deste diagrama vemos que a redução do óxido de tungstênio para tungstênio metálico, ocorre quando a pressão parcial de H_2O no H_2 a 400°C sob 6,0 mbar e 600°C sob 35 mbar. Quando a redução do WO_3 apenas até WO_2 , deve-se trabalhar com um fluxo pequeno de H_2 e com uma temperatura e tempo os menores possíveis, ou hidratar o hidrogênio na entrada /131/.

Muitas vezes para o óxido de tungstênio não associado a outros metais, a transição de WO_2 para W através do transporte de fase gasosa ocorrerá segundo a seguinte reação /133/.

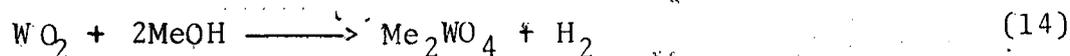


Para óxidos de tungstênio associados com metais alcalinos surgem dois caminhos termodinamicamente possíveis /133/.

O primeiro: (Me = metal alcalino),

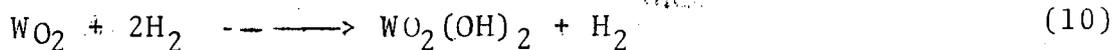
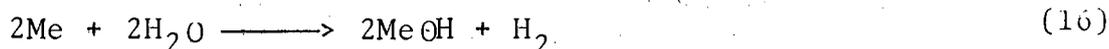
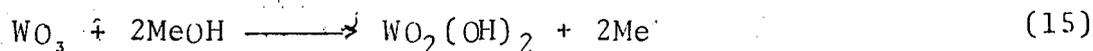


A seguir o $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ é reduzido seguindo a equação (12), enquanto que MeOH reage com WO_2 , dando:



O produto Me_2WO_4 volta a reagir conforme a equação (14) + equação (13), chegando a um resultado semelhante à equação (10). O composto alcalino permanecerá sempre oxidado.

O segundo caminho possível será:-



A união das reações (15) e (16) retornam a equação (10).

Este processo é ilustrado na figura 38.

Conforme pode ser visto nas figuras 39 e 40 /130/, ocorrem várias etapas intermediárias nas quais se sucedem as seguintes transições: os óxidos $\text{WO}_{2,9} \longrightarrow \text{WO}_{2,72} \longrightarrow \text{W}_2$ na maioria das vezes sob uma forma gasosa e podendo aí ocorrer uma reoxidação para $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ através da reação com o H_2O formado.

Através do controle dos parâmetros de redução (tempo, temperatura, espessura da camada de óxidos e fluxo de H_2) pode se comandar a quantidade de tungstênio transportada através da fase gasosa por unidade de tempo, possibilitando, o surgimento de um

produto final, com tamanhos de partículas de tungstênio bem definidos (entre 0,3 e 15 μ m). A redução é realizada em fornos empuxadores, nos quais o material é colocado em barquinhas, ou em fornos rotativos. Em ambos os casos o H_2 flui em sentido contrário. Nos modernos fornos rotativos é possível calcinar o parawolframato de amônio e promover a redução do WO_3 (bem como o H_2WO_4), sequencialmente numa mesma operação /134-135/.

Na - associado

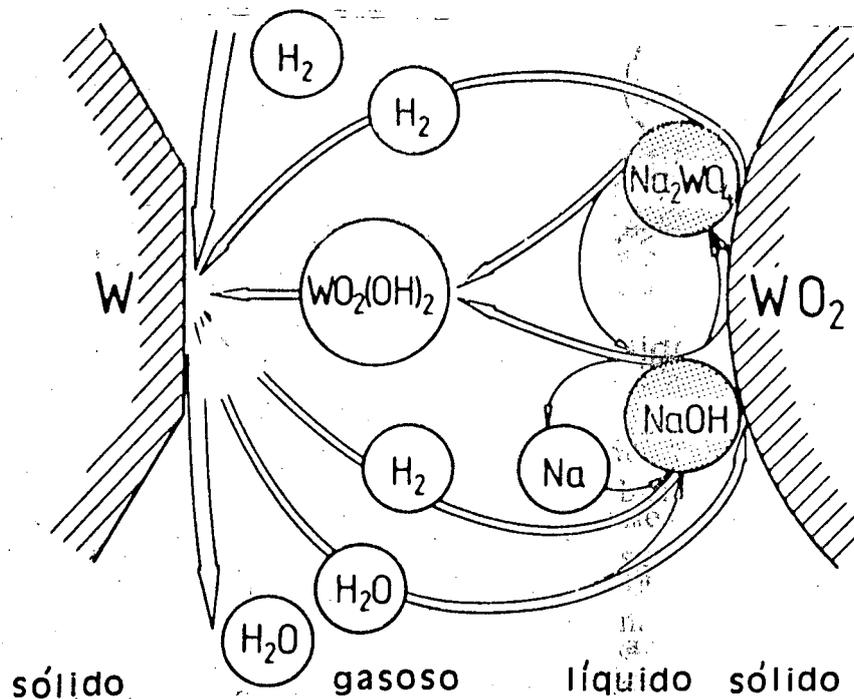


FIGURA 38 - Esquema da redução de WO_2 para tungstênio e ação catalítica dos metais alcalinos na solubilização do WO_2 , neste caso sódio (Na). Segundo Haubner et al /133/.

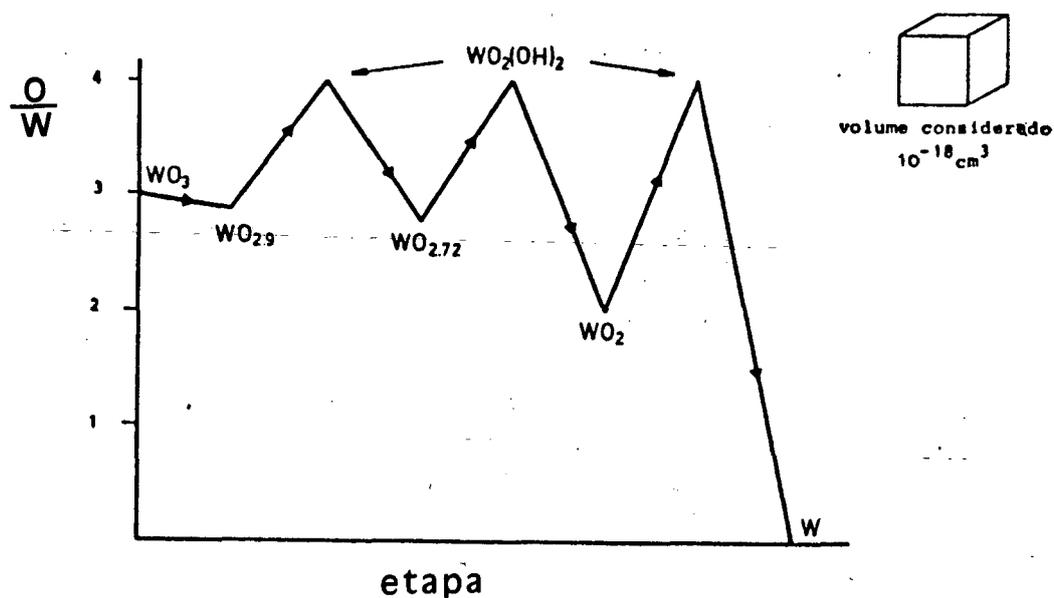


FIGURA 39 - Esquema da reação durante a redução do WO_3 para tungstênio. Cada átomo de tungstênio é triplamente oxidado até a forma gasosa $WO_2(OH)_2$ e está de acordo com relação H_2O/H_2 predominante, se reduzirá até distintos compostos de tungstênio /130/.

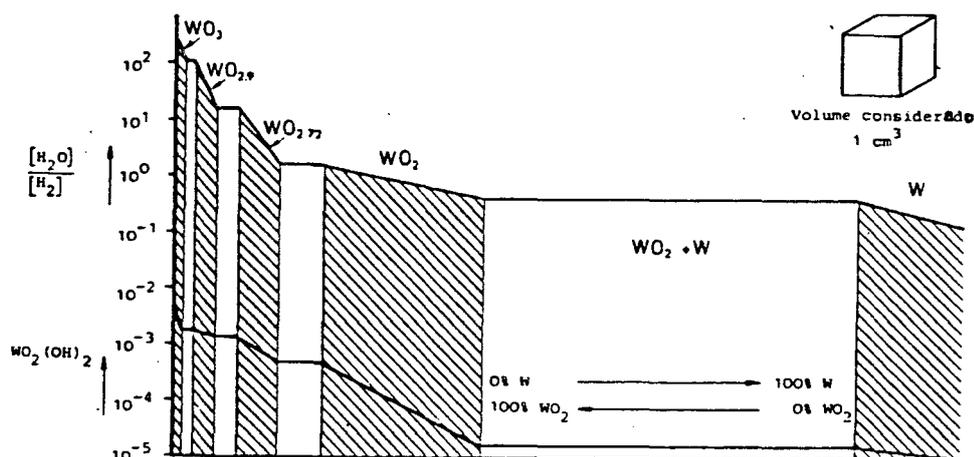


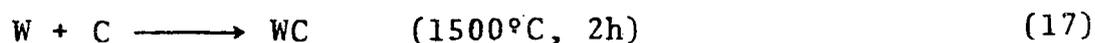
FIGURA 40 - Alterações da relação H_2O/H_2 e pressão parcial do $WO_2(OH)_2$ na redução do WO_3/W a $1000^\circ C$ /130/.

6.1.3 - Produção do carboneto de tungstênio

Devido ao fato do WC fundir incongruamente (isto é, decompõe-se antes de fundir, ver figura 3) ele não pode ser produzido por fusão. O modo preferido de produção é a reação do pó de tungstênio puro (>99,9% peso) com negro de fumo de baixo teor de cinza. A cinética do processo é ilustrada nas figuras 41 e 42.

Isto pode ocorrer através das seguintes opções:

i) WC é obtido por mistura do pó de tungstênio com negro de fumo, que é aquecida até $1500^\circ C$ dentro de um cadinho de grafite, por uma bobina de indução. A quantidade total de carbono é de 6,15%, resultando tipicamente em 0,10% de carbono livre e 6,05% de carbono combinado.

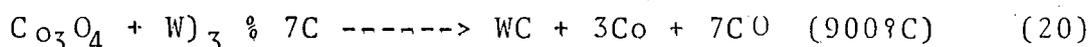


ii) Os pó de WO_3 e H_2WO_4 podem ser carbonetados direta-

mente para produzir WC:



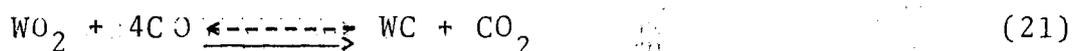
iii) Uma mistura WC+C pode ser obtida pela carbonetação direta do WO_3 com Co_3O_4 a 900°C num forno de indução. O produto resultante tem uma percentagem maior de WC, confirmada por análise de difração.



As técnicas ii-iii são as que asseguram maior economia de energia e tempo, conforme /136/

A redução do óxido de tungstênio com carbono, é atualmente, raramente utilizada, pois não permite um controle do tamanho de partículas e produz um pó essencialmente impuro (com teores de carbono e impurezas de negro de fumo) / 124/.

Esta redução pode ocorrer também, pela carbonetação do WO_2 numa atmosfera CO/ CO_2 pela reação:



que tanto pode ocorrer para a esquerda como para a direita, dependendo não apenas da entalpia padrão (ΔG_0), mas também da pressão parcial do reagente gasoso. Isto é ilustrado na figura 41 onde para uma pressão parcial de CO e CO_2 respectivamente de 0,5 bar se tem a linha tracejada do lado esquerdo, enquanto a linha

tracejada do lado direito é a entalpia livre efetiva para a reação com uma pressão parcial $p_{CO}=0,9$ e $p_{CO_2}=0,1$ bar. A fração desta mistura pode, em temperaturas mais elevadas, levar à descarbonetação do WC, isto é, à formação de W_2C ou tungstênio metálico pela reação (22) /131/.



O problema do W_2C é ilustrado na figura 42 pelo estudo de Hara e Miyake/141/sobre a cinética de formação do WC e do W_2C durante a carbonetação do WC.

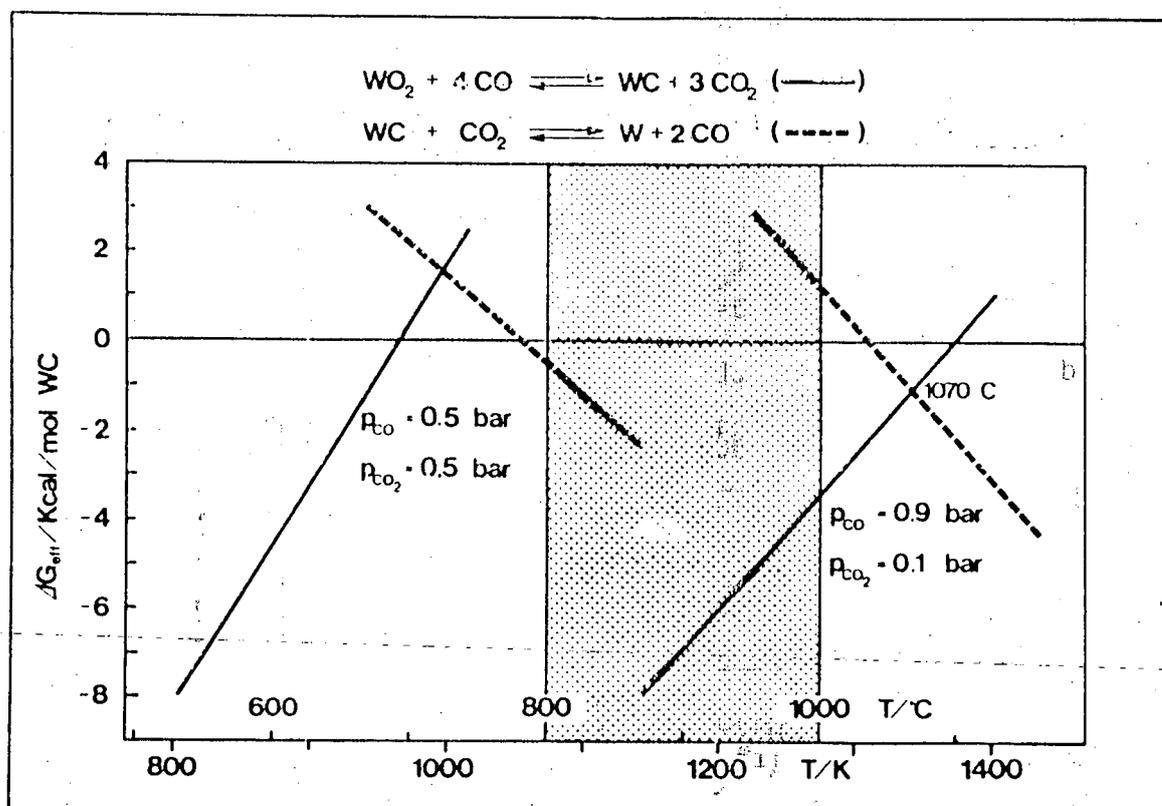


FIGURA 41 - A carbonetação do WO_2 é possível numa ampla faixa de temperatura se uma atmosfera rica em CO for usada. Naoumidis et al. /131/.

$$\Delta G \text{ efetivo } (T) = \Delta G^\circ (T) + R.T. \ln \frac{P_{CO_2}^3}{P_{CO}^4}$$

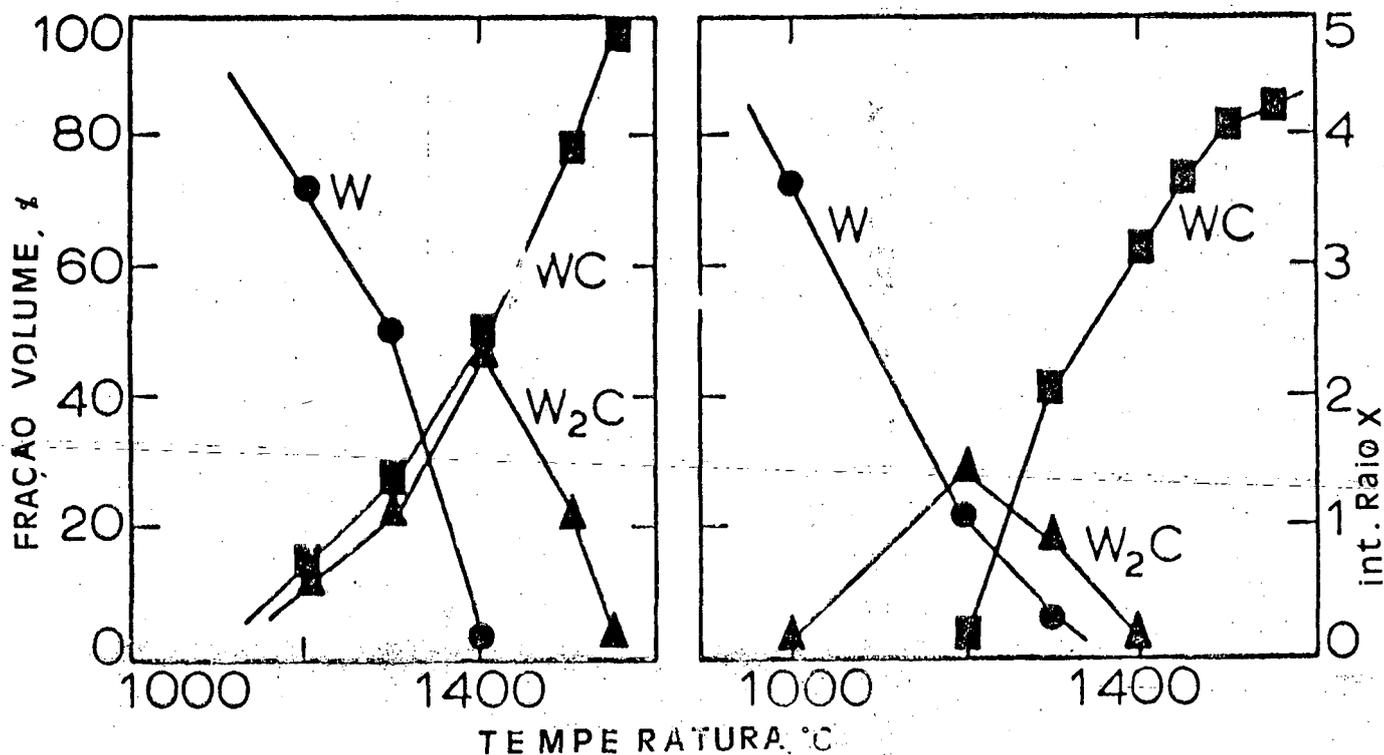


FIGURA 42 - Cinética da formação de W_2C e WC durante a reação de pós grosseiros de tungstênio com negro de fumo.

Conforme Hara e Miyake /141/.

Pelos métodos anteriores são produzidos pós grosseiros e policristalinos ($>2\mu m$) obtidos a partir de pós de W ($>6\mu m$) são obtidos pela carbonetação a $1600^\circ C$, um pó de WC fino e monocristalino ($<1\mu m$) carbonetado a 1350 a $1400^\circ C$. Em menor quantidade, WC super-fino é obtido por reações de fase gasosa, através dos processos Axel-Johnson e CIBA /124, 7 /.

Finalmente, deve ser mencionado o método Menstruum /7/

pelo qual podem ser obtidos carbonetos cristalizados muito puros, com até dez vezes menos oxigênio, como mostrado por Kieffer /140/.

O método consiste em dissolver o líquido de transição num banho de ferro, níquel ou cobalto coberto por grafite (chamado banho auxiliar) e extrair o carboneto cristalizado do material, retirado por esmagamento e ácidos. As condições de preparação de terminam não apenas o tamanho de partículas dos pós de carbonetos mas também seu comportamento de molhabilidade e crescimento durante a sinterização. As propriedades dos grãos de carbonetos nos metais duros, lembrando que a história química do pó é um parâmetro muito importante neste caso.

Durante o processo de redução do minério, carbonetação, fabricação e uso do metal duro resultante, o WC, bem como o tungstênio está sujeito a diversas reações químicas. A figura 43 ilustra o comportamento do WC, quanto à carbonetação, oxidação e redução perante algumas atmosferas e materiais.

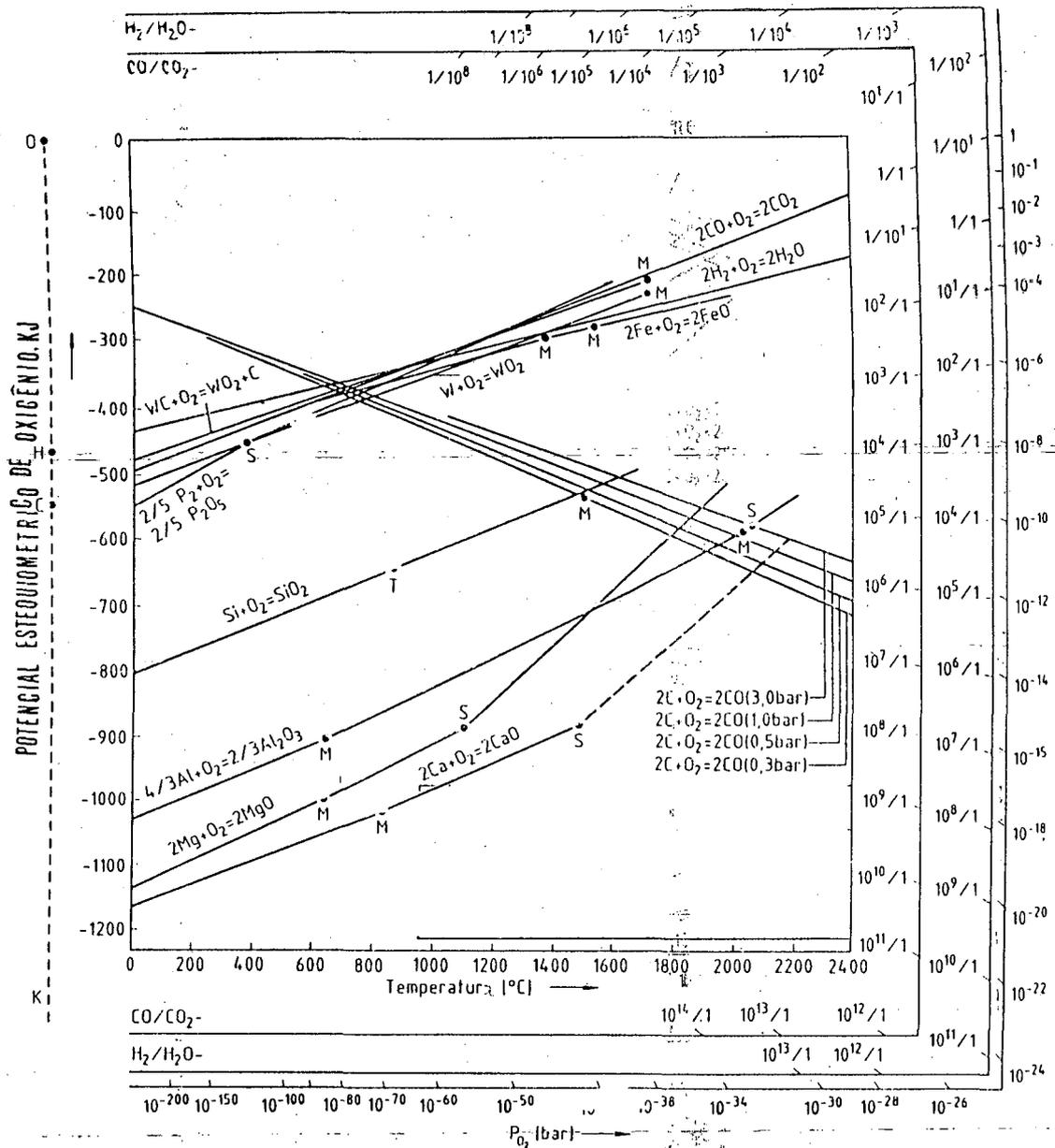


FIGURA 43 - Relação temperatura/potencial de oxigênio para óxidos, conforme F. D. Richardson e J. H. Jeffes em /121/.

6.2 - Produção de pó de cobalto /41,145,146/

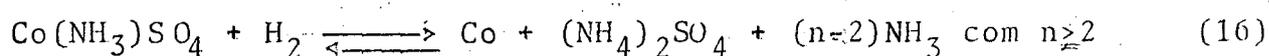
6.2.1 - Produção de pó

A maior parte dos pós de cobalto é produzida por redução de óxidos, porém também a partir da pirólise de sais orgânicos de soluções aquosas sob pressão de um gás auxiliar, assim como pela atomização de cobalto fundido. Um pó de cobalto muito puro pode ser obtido pela decomposição de cobalto-carbonila.

i) Redução de óxidos - o óxido cinzento (CoO) ou óxido preto (Co_3O_4) é reduzido com carbono, monóxido de carbono (CO) ou com hidrogênio. A reação acontece no estado sólido, bem abaixo do ponto de fusão do óxido ou do metal. Conforme as condições da reação, são fortemente influenciados o tamanho de partícula e quantidade de impurezas do pó final. O pó mais fino, simultaneamente o pó mais completamente reduzido, é obtido numa temperatura mais inferior dentro da faixa de redução.

ii) Pirólise de sais orgânicos - a decomposição térmica de sais (exemplo: formiato de cobalto ou o oxalato de cobalto) em atmosfera controlada (neutra ou redutora) fornece um pó de elevada pureza, claro e injetável (boa compactabilidade), especialmente indicado para a produção de metais duros sinterizados. O processo controla: textura e microestrutura das partículas, tamanho, forma, porosidade, estrutura cristalina, etc.) através da alteração das condições de processamento. Numa temperatura proporcionalmente baixa obtém-se um pó com uma superfície específica muito elevada e um teor muito pequeno de sais não decompostos restantes.

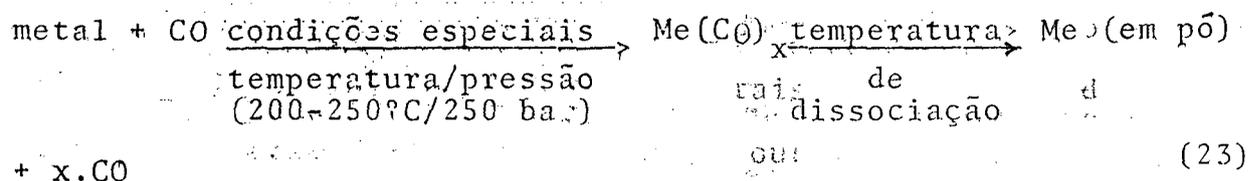
iii) Redução sob pressão de uma solução aquosa através de um gás. - Na hidrometalurgia (processo Sherrit-Gordon), após a lixiviação, purificação e otimização do pH da solução, esta é de composta sofrendo uma redução sob pressão, com hidrogênio, numa autoclave, sob aquecimento ($T < 200^{\circ}\text{C}$ e pressão elevada). O meio aquoso mais utilizado é uma solução de sulfato de cobalto com amoníaco, balanceado segundo a reação:



Conforme as condições do processo são obtidas partículas de dimensões bem dispersas. Apesar do pó ser muito grosso para a aplicação direta na produção de metais duros, ele pode ser utilizado na metalurgia do pó em muitas outras aplicações ou passar por um reprocessamento.

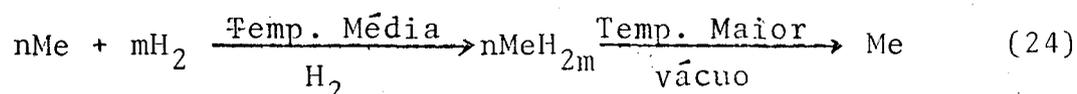
iv) Atomização - Neste caso o cobalto líquido é conduzido sob a pressão através de um bocal com constricção, sob pressão de um gás (nitrogênio ou argônio) granulado em partículas bem finas. A seguir é processada uma secagem e redução num forno com atmosfera neutra (vácuo ou argônio) ou atmosfera redutora (hidrogênio ou amônia dissociada). De acordo com os parâmetros (exemplo: temperatura, pressão, ângulo de entrada do gás, etc.) fluenciadas forma e tamanho da partícula. Este método se presta à produção de pós pré-ligados para o metal duro sinterizado.

v) Processo carbonil - Neste processo se usa a reação:



Isto é, a formação de carbonil do metal, geralmente líquido ou em solução aquosa. No caso do cobalto, níquel e ferro é reaquecido ar para ser desidratado e numa temperatura de 200 a 250°C se decompõe no metal ou em óxido. Este pó é marcado por uma elevada pureza e formato esférico. Entretanto, devido ao seu alto preço, é indicado apenas para aplicações especiais como imãs sinterizados magneticamente moles mais sofisticados e produtos sinterizados a partir de componentes de alta pureza.

No caso do cobalto-carbonila este método às vezes é associado a um processo à base de hidretos. Este processo consiste propriamente mais de uma "trituração química", ou seja, é um processo de fazer pó:



Ou seja a criação de hidretos ($n\text{MeH}_{2m}$) resulta na produção de pó em seguida. Em vácuo, pode ser dissociado o hidreto em metal-hidrogênio. Ver também no item 6.2.2 um comentário sobre sais e carbonilas de cobalto.

vi) Outros processos - O processo eletrolítico não é muito indicado para produção de pós de cobalto, pois eletrólise de soluções aquosas, apesar de gerar pós de alta pureza e - geralmente - grande qualidade, é muito cara. No caso da eletrólise de sais dos grupos IVA, Va e VIA da tabela periódica (exemplo: Ti, Mo e W) bem como pós de Be e Th, ou seja, pós que não podem ser obtidos a partir da solução aquosa por razões químicas, o que não é o caso do cobalto.

6.2.2 - Compostos de cobalto utilizados para a confecção de pós. /41,149/.

Alguns óxidos, sais e carbonilas de cobalto importantes comercialmente, utilizados como matéria prima para a produção de pó de cobalto são, a seguir, descritos:

a - Óxidos de cobalto - O óxido de cobalto além de material base para a produção de pó de cobalto é também usado na indústria de vidros, cerâmicas e esmaltes e tintas. Ele também é utilizado em termistores eletrônicos, e como matéria prima para dissecadores e catalisadores. Sendo usado também no processo de carbonização, como catalisador.

O cobalto e o oxigênio formam diversas ligações:

- óxido de cobalto (II) - CoO - estável acima de 900°C .
- óxido de cobalto (II,III) - Co_3O_4 - estável abaixo de 900°C .
- óxido de cobalto (III) - Co_2O_3 - instável.

Na indústria e no comércio existem basicamente dois óxidos, apenas distinguidos pela cor:

- Óxido preto - com um teor de cobalto entre 70 e 74% consistindo essencialmente de Co_3O_4 , possivelmente com algum teor de Co .

- Óxido cinza - (75-78%Co) o elemento principal é o CoO . Geralmente o óxido cinza possui bastante Co_3O_4 (até 40% ou mais).

a.1 - Óxido de cobalto (II) - CoO - (78,66%Co) - Pode ser produzido de diversas maneiras, por exemplo: por decomposição térmica de um sal de cobalto ou reaquecimento do óxido de cobalto (II,III). Ambos os métodos realizam-se em temperaturas superiores

a 900°C, seguida de um resfriamento em uma atmosfera de gás protetora para um tratamento de oxidação parcial até Co_3O_4 .

Podendo-se porém, também, em temperaturas mais baixas (400°C) reduzir o óxido de cobalto (II,III) para óxido de cobalto (II) através de uma mistura bem estabelecida de gases redutores (H_2 e/ou CO) e oxidantes (H_2O e/ou CO_2).

O óxido de cobalto (II) está entre castanho e cinza, de acordo com o seu modo de produção, que condiciona a estrutura e dimensão das partículas. Tem célula CFC (tipo NaCl). É solúvel em água, insolúvel em amônia e em álcool. É dissolvido a frio em ácidos fortes e a quente em ácidos fracos.

a.2 - Óxido de cobalto (II,III) - Co_3O_4 - (73,44%Co) - É produzido de modo semelhante ao óxido de cobalto (II). Através da dissociação térmica de um sal de cobalto (II), por exemplo: dissociação de uma solução de CoCl_2 em um forno de tostação por spray sob retorno do ácido clorídrico liberado no processo da solução, ou por reaquecimento do óxido de cobalto (II) em ar numa temperatura abaixo de 900°C.

O óxido de cobalto (II,III) é preto, insolúvel em água e apenas ligeiramente solúvel em ácidos. Possui estrutura cúbica espinoidal. Decompõe-se acima de 900°C em CoO e O .

a. 3 - Óxido de cobalto - Co_2O_3 - (71,08%) - É um composto instável, o qual é muito difícil de ser obtido sem estar hidratado. Um método de produção estabelecido para isto é uma cuidadosa desidratação a baixa temperatura após proceder a precipitação de $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aquoso numa solução fortemente ácida de sais de co

O óxido de cobalto (III) é hexagonal.

b - Sais de cobalto

b.1 - Oxalato de cobalto (II) - $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - (32,23%Co)

Surge como um precipitado sedimentar de cor rosada, em forma de pó após a adição de ácido oxálico ou alcalioxalato a uma solução de sais de cobalto (II). Pelo reaquecimento leve ao ar pode ser desidratado; numa temperatura acima de 200°C se dissocia em óxido.

É insolúvel em água e pouco solúvel em ácidos, porém é dissolvido em amônia e alguns sais de amônio. O oxalato de cobalto é usado como catalisador. Entretanto, seu principal emprego é na metalurgia como matéria prima para a produção de pó de cobalto.

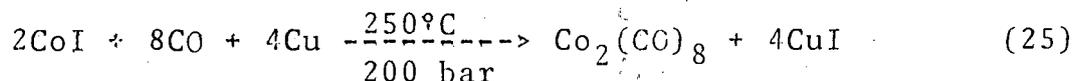
b.2 - Carbonato de cobalto (II) - CoCO_3 - (49,57%Co) -

O carbonato comercial todavia, não tem fórmula simples CoCO_3 . É um produto de precipitação parcialmente hidrolisado, de cor violeta, em forma de pó, com uma composição desconhecida: $x\text{CoCO}_3 \cdot y\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Seu teor de cobalto varia entre 45 e 47%. É obtido geralmente pela adição de um alcalicarbonato a uma solução de sais de cobalto (II). É insolúvel em água e álcool, se dissolvendo levemente em ácidos orgânicos, sendo importante para a fabricação de outros sais de cobalto.

b.3 - Hidróxido de cobalto(II) - $\text{Co}(\text{H})_2$ - (63,43%Co) -

É comercializado como um pó de cor rosada. É obtido a partir da dissociação de uma solução de sais de cobalto (II) pela precipitação com soda cáustica. Só fica completamente desidratado todavia, apenas acima de 300°C . Pode gerar como subproduto um óxido de cobalto (II,III) de cor marrom; muito estável quando estocado e facilmente convertido em metal ou óxidos. Muito usado como desumidificador.

c - Cobalto carbonilas - / 146,147/ - Cobalto carbonilas são obtidas pela reação de redução de monóxido de carbono com um metal finamente disperso num reator exotérmico. Para formação de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ são usadas temperaturas de 250-300°C e uma pressão de CO de 200 bar, onde impurezas como iodo ou enxofre (ou substâncias sulfuradas) atuam como catalisadores. O hidrogênio e o paládio sob carbono ativado também atuam como catalizadores. Podem ser produzidas carbonilas também a partir de iodetos e monóxidos de carbono com o uso de um metal auxiliar formador de halogenetos. Exemplo:



Todas as cobalto-carbonilas são sensíveis ao oxigênio.

Para a formação de carbonilas a superfície do cobalto metálico tem uma grande importância. Deve-se lembrar, que como todas as carbonilas, a cobalto carbonila é extraordinariamente venenosa, devendo serem tomados cuidados com o seu manuseio.

A seguir apresentamos algumas carbonilas:

1 - Dicobaltooctacarbonila, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, é laranja, tem densidade de $1,73 \text{ g/cm}^3$, cristaliza e tem um ponto de fusão de 51°C. A solubilidade em toluol a 20°C é de 18% em peso e a 31°C 34% em peso. Sob nitrogênio já a temperatura ambiente se dissocia em $\text{Co}(\text{CO})_{12}$. Daí ser a carbonila produzida sob proteção de monóxido de carbono como gás protetor. O cobalto metálico surge à pressão normal e temperatura > 100°C.

2 - Tetracobaltododecarbonila - $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, é preta esverdeada, cristaliza e se decompõe a 60°C sem se fundir. Em temperaturas $T > 100$ resulta em cobalto e monóxido de carbono. A ligação

permite a sublimação com decomposição parcial a 90°C e 0,133 mbar. A solubilidade em meios orgânicos é muito pequena.

A figura 44 apresenta a estrutura das carbonilas de cobalto.

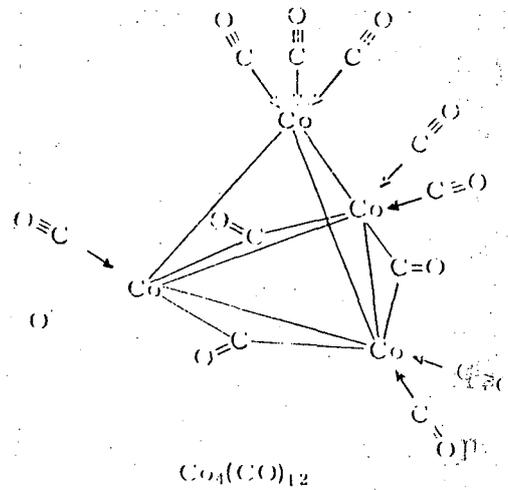
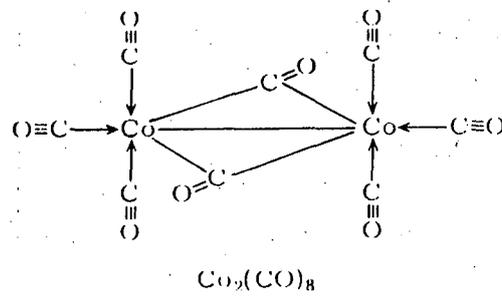


FIGURA 44 - Estrutura das carbonilas de cobalto. /41/

6.2.3 - Pó de cobalto para metal duro

O pó de cobalto, empregado na fabricação de metais duros, em geral é produzido por redução sob hidrogênio; pós sinterizados por hidrometalurgia (processo Sherrit-Gordon) ou atomização são menos frequentes.

Estes pós tem uma alta pureza e seus principais contaminantes são o níquel e o oxigênio. Um baixo teor do oxigênio restante pode ser reduzido durante a pré sinterização. O níquel em até alguns décimos de por cento não parece influenciar o produto final. A forma típica das partículas é de cadeias alinhadas de pequenas partículas arredondadas, sinterizadas durante a redução conforme pode ser visto na figura 45 / 7/. A área superficial típica é da ordem de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ com um parâmetro de rede de 50 nm / 42/. Os parâmetros iniciais dos pós de cobalto não são tão importantes como aqueles dos pós de carbonetos por serem eles fortemente alterados pela moagem e pelo processo de sinterização de fase líquida /43/. Por exemplo: o tamanho dos grãos de cobalto num metal duro sinterizado é da ordem de $1 \mu\text{m}$ /142,143/ isto é, um grão é formado por aproximadamente 10^9 partículas de cobalto do pó original.

A influência da escolha de um dado tipo de pó de cobalto surge durante a mistura e moagem em conjunto com o carboneto. Devido às diferentes técnicas de moagem usadas na prática industrial, não se dispõe de muita informação empírica para critério de seleção do tipo de pó de cobalto mais adequado. Entretanto, para Exner /7/ isto parece de importância secundária, uma vez que todas as propriedades iniciais do pó de cobalto são perdidas durante a moagem e sinterização de fase líquida e portanto não in

fluenciam as propriedades da fase ligante; de qualquer maneira vale recordar o quadro de Silbereisen sobre a influência na compactação e sinterização de acordo com a forma de produção do pó, nas tabelas 14 e 15, citado em /144/.

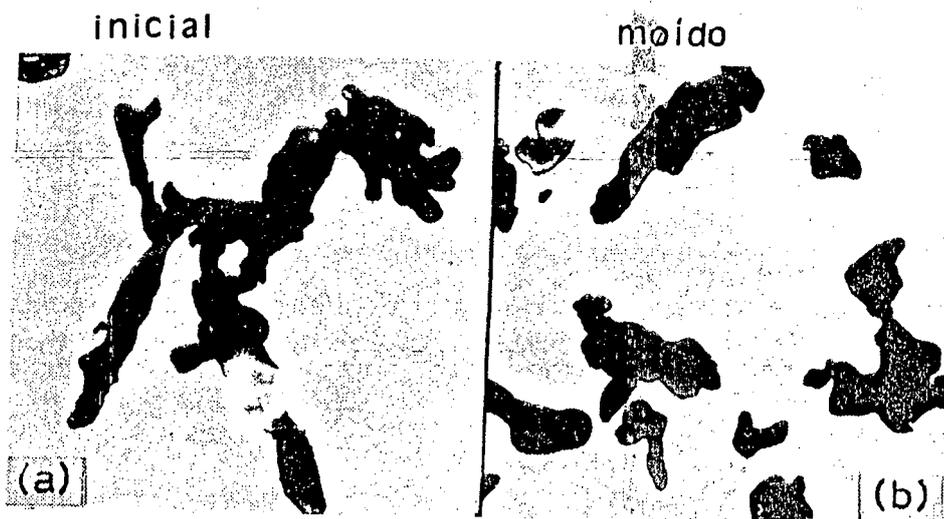


FIGURA 45 - Típico pó de cobalto usado para a produção de metal duro X 1200 - /77/.

Tabela 14 - Propriedades de diversos pós para a técnica de compactação e sinterização /144/.

		0 = razoável				- = ruim				
		+ = bom								
Processo de produção	Processo	ar	atômização	água	irregular	esponja	redução direta	desintegração mecânica	eletrólise	processo carbonila
Forma particulas	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Tamanno partícula	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Densidade preenchimento	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Escoabilidade	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Amortecibilidade	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Compressibilidade	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Resistência a verde	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Dureza química	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Sinterabilidade	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Preenchimento	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		
Preço	irregular	irregular	irregular	gas inerte	esponja	ângular	dentrítica	esférica		

Tabela 15 - Influência dos parâmetros do pó sobre o comportamento de compactação e sinterização /144/.

	Influência sobre	
	Compactação	Sinterização
Análise química	X	X
Perda de H ₂ por aquecimento	X	X
Distribuição de tamanho de partículas	X	X
Forma de partículas	X	X
Escoabilidade	X	-
Preenchimento	X	+
Compactabilidade	X	-
Resistência a verde	X	+

Forma de partículas

CAPÍTULO 7

7. MATÉRIA PRIMA E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As características mecânicas e de densificação das ligas WC-Co, foram estudadas através de ensaios de dilatométrica, flexão e dureza, em função dos dois principais parâmetros microestruturais: teor de cobalto e tamanho de partículas do carboneto ; os resultados dos ensaios de flexão foram tratados estatisticamente.

O metal duro é um material conjugado ("composite") bifásico reforçado por partículas. Os corpos de prova usados nesta dissertação são compósitos WC-Co. Usou-se duas granulometrias da fase dura (WC): fina (1 a 3 μm) e grossa (3 a 5 μm); para cada uma destas granulometrias o teor de cobalto em peso variou de 3, 6, 9, 12, 15 e 18%.

7.1 - Pó de carboneto de tungstênio (WC).

Utilizou-se pó de WC comercial puro com duas granulometrias (fina com $D_{wc}=1$ a 3 μm) e série B (grossa com $D_{wc}=3$ a 5 μm), de formato irregular, C total (6,15%) e C livre ($\approx 0,05\%$), segundo o fabricante. As figuras 46 e 47 mostram a morfologia dos pós usados.

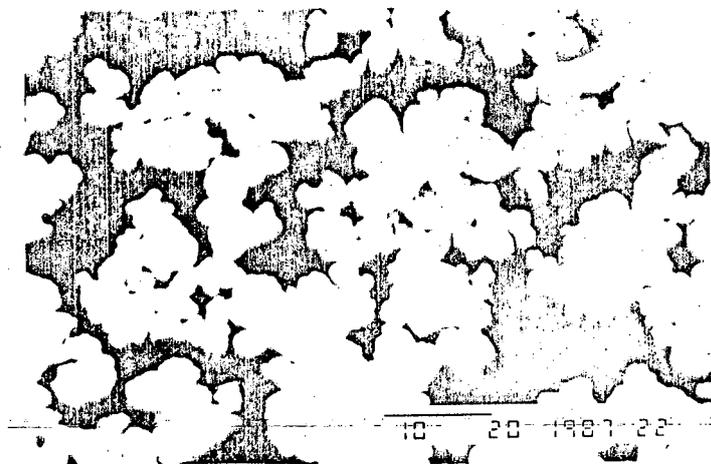


FIGURA 46 - Pó de carboneto de tungstênio
- 1 a 3 μ m.

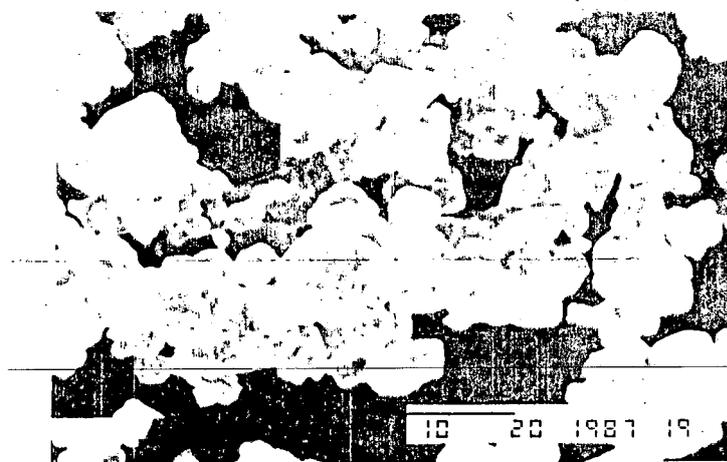


FIGURA 47 - Pó de carboneto de tungstênio
- 3 a 5 μ m.

7.2.- Carbono

Adicionou-se carbono na forma de pó de grafite UF₂, de elevada pureza, com tamanho de partícula médio de 2µm e inferior a 5µm, para compensar as perdas na sinterização e evitar formação de fase eta. O pó de grafite, além de intencionalmente adicionado à mistura, estava presente nas barcas de sinterização, junto com alumina (Al₂O₃) usada para encobrir as amostras.

7.3.- Pó de cobalto

O pó de cobalto foi produzido no próprio laboratório, LACIMAT, por redução de uma mistura de óxidos (CoO, Co₃O₄) sob um fluxo de hidrogênio (H₂) a 650°C por 1,5h. Obteve-se um pó cinza com 99,8%Co, contendo traços de níquel e ferro, com tamanho máximo de partículas de 7µm e forma esponjosa. A morfologia das partículas do pó de cobalto obtido experimentalmente pode ser vista na figura 48. O pó produzido foi ainda estudado por difratografia de raios X; o difratograma está no anexo 1.

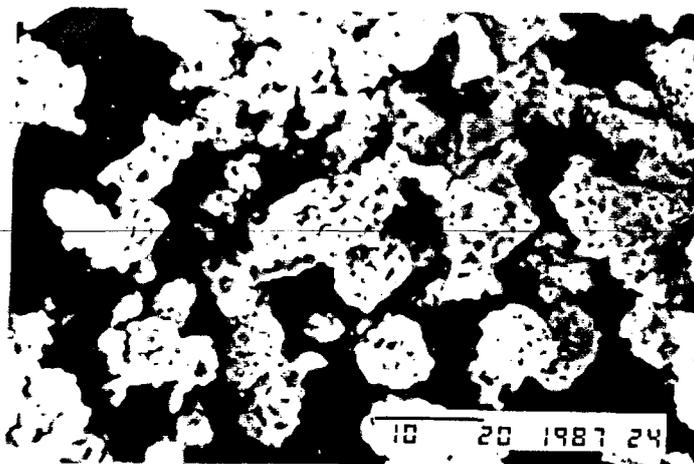


FIGURA 48 - Pó de cobalto obtido por redução de óxido sob H₂.

7.3.1 - Produção do pó de cobalto em laboratório

Devido às condições de laboratório, optou-se pela redução do óxido de cobalto sob hidrogênio, ao invés da pirólise de sais orgânicos (decomposição do oxalato de cobalto) ou outros métodos como hidrometalurgia. A instalação experimental para redução do óxido de cobalto está esquematizada na figura 49.

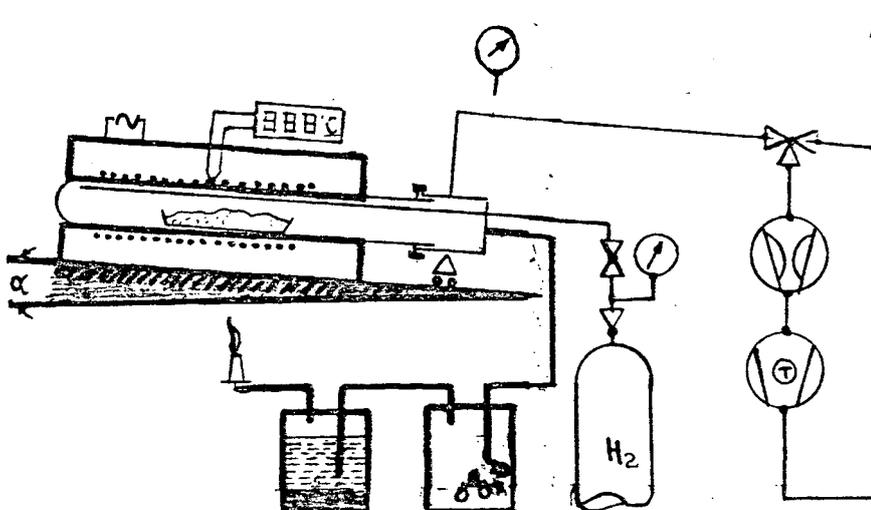


FIGURA 49 - Instalação utilizada para a redução do óxido de cobalto.

— A partir de 577,1 g de óxido de cobalto obteve-se 427,9g de pó de cobalto.

O aspecto morfológico da matéria prima inicial é mostra

do na figura 50.

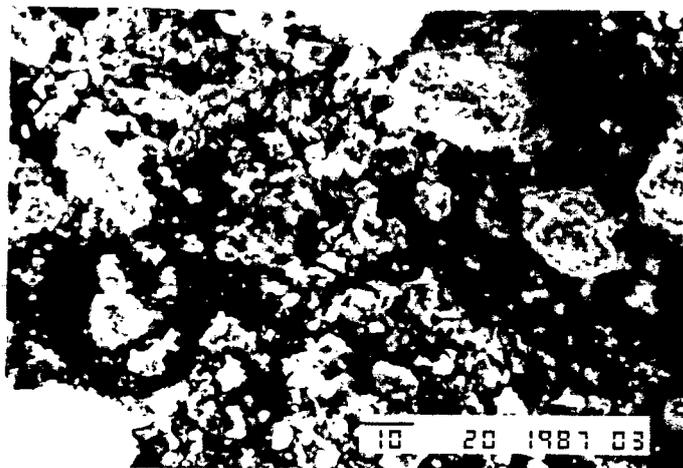


FIGURA 50 - Aspecto morfológico das partículas de óxido de cobalto, matéria prima inicial.

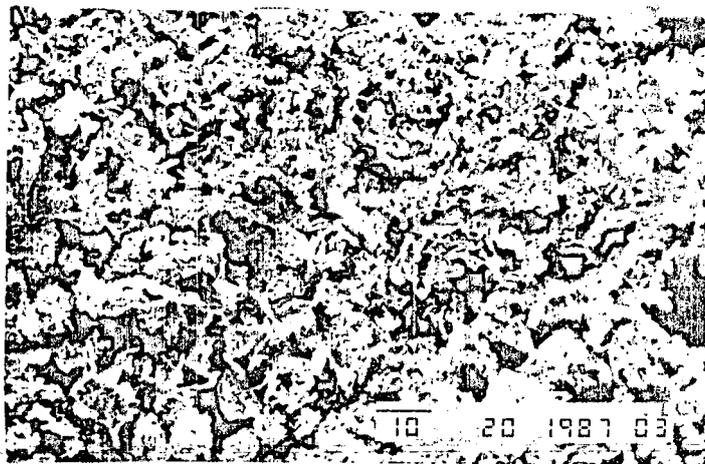
No anexo 1 tem-se um difratograma de raio X do pó do cobalto de produção própria e do cobalto importado. Para efeito de comparação, são mostrados, na tabela 17, os resultados da análise química por via úmida do pó de produção própria e de três amostras distintas de pós de cobalto importados.

Durante o processamento das misturas WC-Co em moinhos de bolas, feitos de aço temperado, verificou-se que após uma moagem de 60 horas, acrescentava-se aproximadamente 0,75% de ferro em peso na mistura WC-Co, a se concentrar exclusivamente no ligante durante a sinterização.

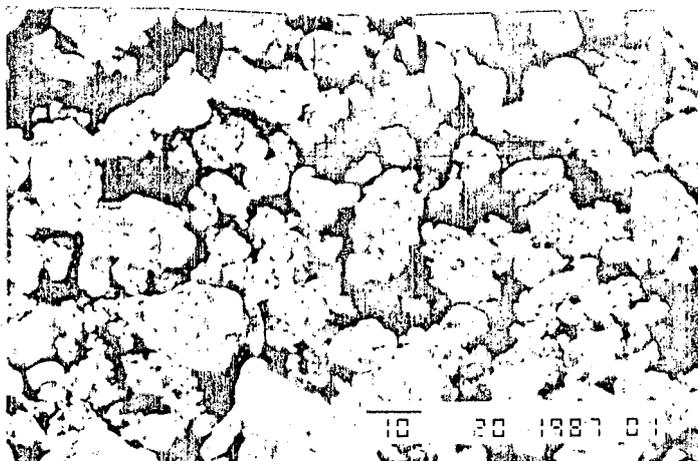
Tabela 17 - Resultado da análise das amostras de pó de cobalto.

	Amostra experimental	Cobalto (A)	Cobalto (B)	Cobalto (C)
Ferro	ausente	ausente	ausente	ausente
Níquel	0,01%	ausente	ausente	ausente
Cobalto	99,98%	99,99%	99,99%	99,99%

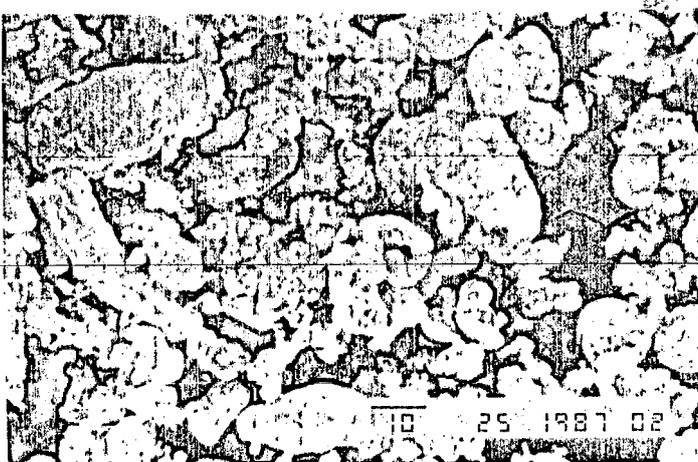
As figuras 51a, b, c, mostram, para efeito de comparação, a morfologia das diversas amostras do pó de cobalto. Preferiu-se utilizar pó de cobalto de produção própria devido à necessidade da obtenção e comprovação da tecnologia de produção, já que o mesmo é importado pelas indústrias de metal duro nacionais. Juntam-se a isto os resultados animadores que eram obtidos com o pó de Co produzido, talvez em grande parte pela sua granulometria, morfologia, presença de traços de elementos de liga favoráveis (Ex.: Níquel), presença de pequenos teores de óxidos que uma vez reduzidos na sinterização sob H_2 , ativaram a sinterização.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 51 - Morfologia das partículas do cobalto importado.

7. 4 - Mistura e moagem dos pós

Foram preparadas 300 g de mistura para cada composição e para cada das granulometrias do WC, séries A e B, com teores de cobalto variando de 3, 6, 9, 12, 15 e 18% em peso. A cada mistura foi adicionado propositalmente 0,05% em peso de pó de grafite, 2 a 5 μm .

A série A foi misturada e moída num moinho mortat (revestido de metal duro) por 48 h, em heptano.

A série B foi processada num moinho de bolas, onde 300g de cada composição foram moídas num recipiente de aço cementado cilíndrico de 1 dm³, juntamente com um quilo de esferas de rolamentos, numa rotação de 45 rpm durante 72 horas. A figura 52 mostra o moinho de bolas.

As misturas assim processadas passaram pela evaporação do líquido de moagem (heptano) e adição de 2% de parafina dissolvida em heptano, posteriormente evaporada e peneiramento entre 100 e 200 μm . As figuras 53 e 54 mostram imagens das misturas, obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) após a moagem, mistura e parafinação.

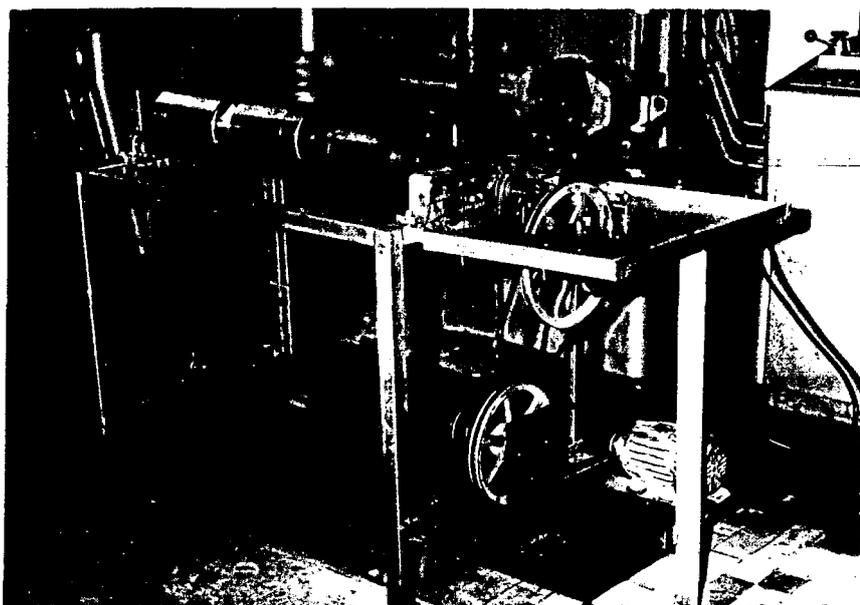
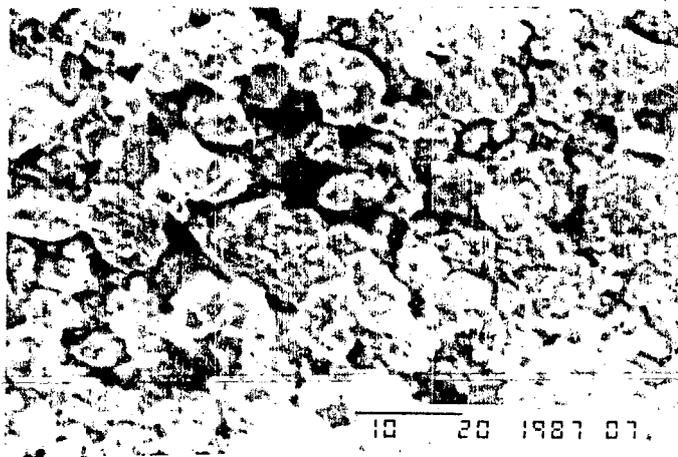


FIGURA 52 - Moinho de bolas.

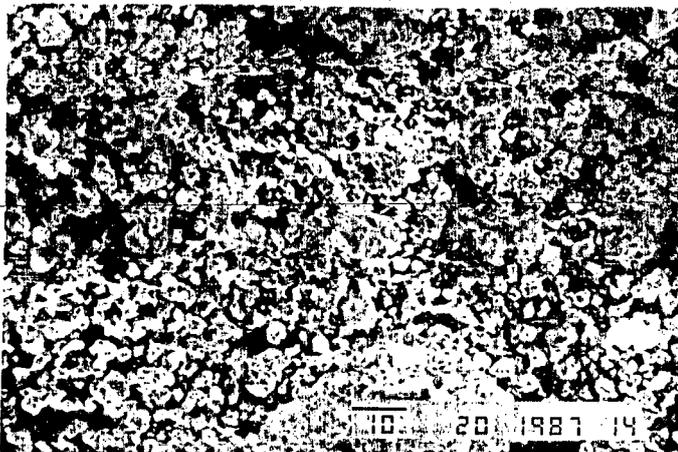


A1 X 2000

WC-9% Co

|3 a 5 μ m|

FIGURA 53 - Imagem por MEV da mistura WC-9%Co após a mistura.



B1 X 1000

WC - 6% Co

|1 a 3 μ m|

FIGURA 54 - Imagem por MEV da mistura WC-Co após a moa

7. 5 - Compactação

Para cada composição das séries A e B foram compactados 3 ou 4 corpos de prova, respectivamente, numa matriz de aço VC130 do tipo flutuante, de dupla ação, com uma baixa pressão de compactação (100 MPa) acionada por uma prensa hidráulica, produzindo compactados verdes de 50x10x6mm, com uma faixa de densidade verde entre 4,19-7,07 g/cm³, de acordo com o teor de cobalto. Para ensaios de dilatométrica foram compactados corpos de prova cilíndricos 10x10mm, numa matriz bipartida de dupla ação, igualmente sob pressão de 100 MPa. A figura 55 ilustra a montagem da prensa com o ferramental para compactação.

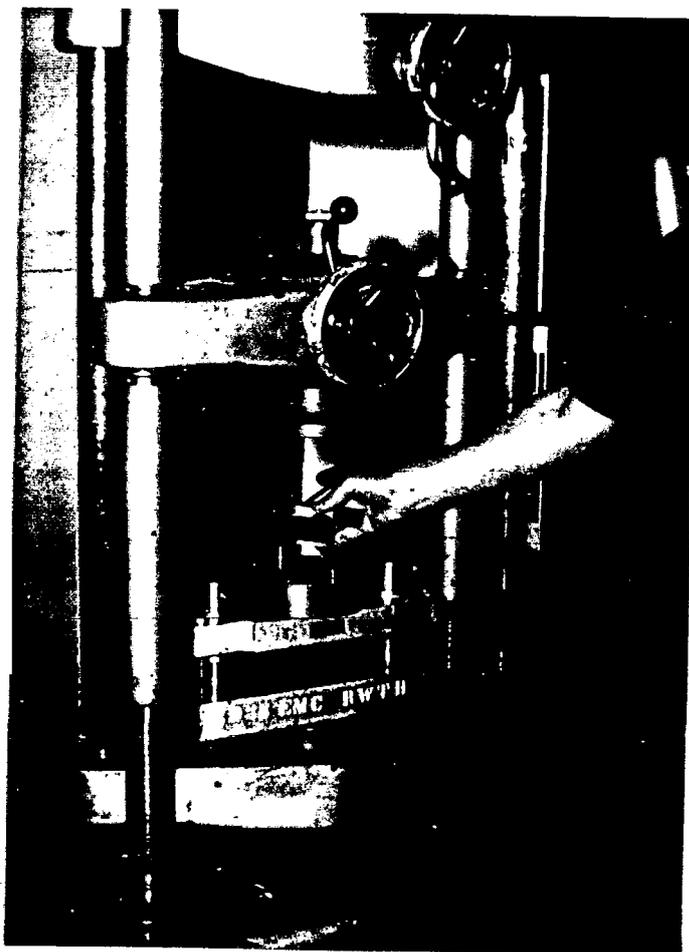


FIGURA 55 - Montagem experimental para compactação.

7.6 - Sinterização

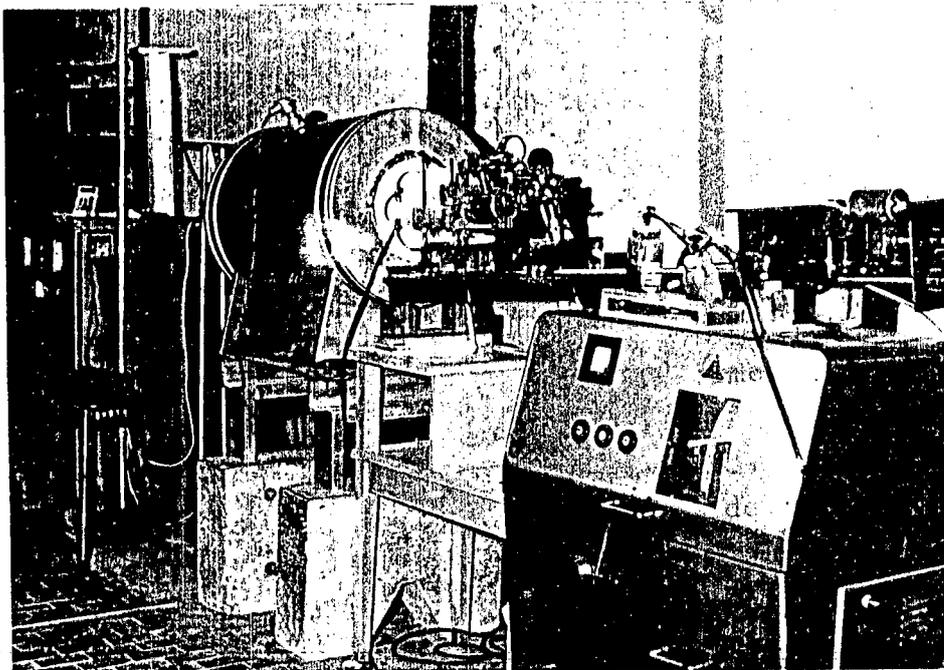
Devido à limitação das condições de trabalho e ainda para uma menor variação das condições experimentais, as amostras de uma mesma série foram sinterizadas em conjunto, numa temperatura ideal para a sinterização com fase líquida de uma composição média (WC-10%Co).

As amostras da série A foram sinterizadas numa única etapa, num forno tubular, tubo de alumina, conforme figura 56 sob atmosfera de H_2 . Foram sinterizadas simultaneamente 15 amostras 50x10x6mm dispostas em barcas de grafite cobertas com uma mistura de Al_2O_3 e grafite em pó, aquecidas a 100 K/15 minutos, até 1430 °C, permanência de 1,5 h e resfriamento no forno. A desparafinação foi efetuada a 550°C por 30 minutos, no mesmo forno na pré-sinterização.

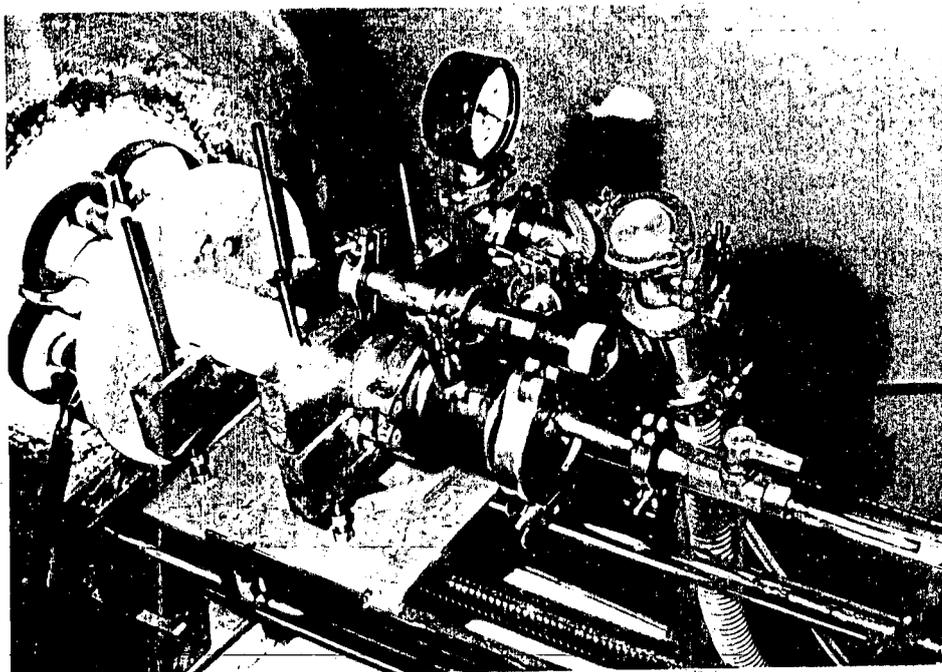
A série B foi desparafinada/pré-sinterizada a 850°C, 1h, 100K/15min, sob atmosfera de H_2 no forno tubular. Nesta etapa os pré-sinterizados foram seccionados ao meio e identificados, resultando 48 amostras que foram, então, sinterizadas finalmente num forno de aquecimento resistivo Leibold-Heraeus, sob vácuo de 10^{-5} mbar, aquecido a 100K/10min até 1430°C e aí permanecendo por 1,5h. O resfriamento foi feito no forno. As amostras estavam em barcas de alumina encobertas com uma mistura $Al_2O_3 + C$, para evitar a descarbonetação.

O forno tubular da figura 56, foi especialmente adaptado para permitir a utilização de H_2 , vácuo ou qualquer outra atmosfera.

O uso de vácuo ou de atmosfera de H_2 apresenta vantagens dependendo da faixa de temperatura, todavia na literatura [12] as



(a)



(b)

FIGURA 56 - Forno tubular experimental

(a) vista geral

(b) detalhe do tubo de alumina (entrada)

sinterizações sob H_2 normalmente apresentam propriedades mecânicas ligeiramente superiores. Contudo a sinterização em H_2 apresenta maior risco de descarbonetação /67/ e conseqüente formação de fases intermetálicas W_3Co_3C que fragilizam o metal duro. A utilização de atmosferas distintas para as duas séries de amostras produzidas deve sua origem ao objetivo fundamental do presente trabalho que consistiu, antes de mais nada, em aprender a dominar o processo de produção do metal duro. Uma vasta gama de resultados da literatura, obtidos com diversas atmosferas, serviu para comparar com os resultados obtidos nesta dissertação.

7. 7 - Preparação das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas foram retificadas com um rebo-
lo diamantado para eliminar a pele de sinterização e dar paralelismo às faces.

As amostras da série A, sinterizadas numa única etapa, ainda não seccionadas, foram cortadas ao meio por um disco diamantado sob baixa rotação e água, gerando 6 corpos de prova 20x8x5 mm para cada composição. No caso da série B, foram obtidos 8 corpos de prova após o retificado.

A seguir as amostras foram polidas com pasta de diamante (15, 7, 3 e 1 μ m) nas quatro faces principais. A preparação de corpos de prova para determinar a resistência à flexão é muito dispendiosa e trabalhosa, dada a alta resistência à abrasão do material; tal fato limitou o número de corpos de prova utilizados no presente

trabalho em 6 a 8 para cada composição, dependendo da série, bem como o número de composições e granulometrias distintas estudadas. O processo de preparação das amostras está ilustrado nas figuras 57a e 57b.

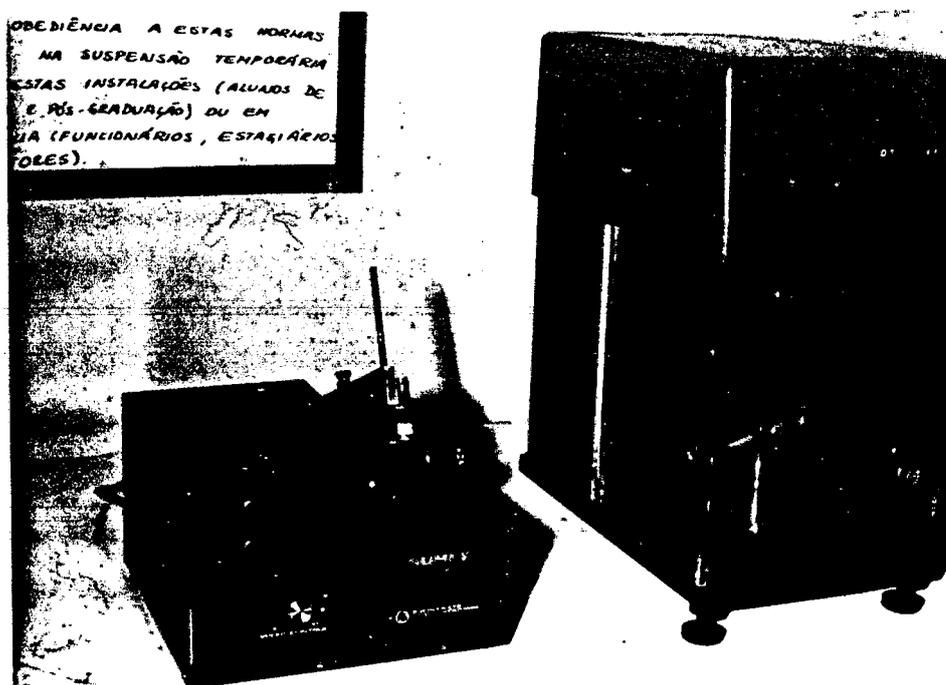


FIGURA 57 - Preparação das amostras

(a) cortadora (b) retífica

7. 8 - Ensaio de Dilatometria

Ensaio preliminar de sinterização foram realizados sob hidrogênio e sob vácuo num dilatômetro diferencial para altas temperaturas NETZSCH 402-E para registrar a variação dimensional do compactado durante o processo. Com base na variação dimensional em função da temperatura e do tempo tornou-se possível avaliar a cinética do processo de sinterização e determinar a temperatura correta de sinterização. Pode-se ainda, de posse do dilatograma e com auxílio do diagrama de equilíbrio de fases, obter informações sobre os mecanismos básicos de transporte de massa envolvidos no processo de sinterização. Uma vista do equipamento e um esquema de seu funcionamento básico podem ser vistos, respectivamente, nas figuras 58 e 59.

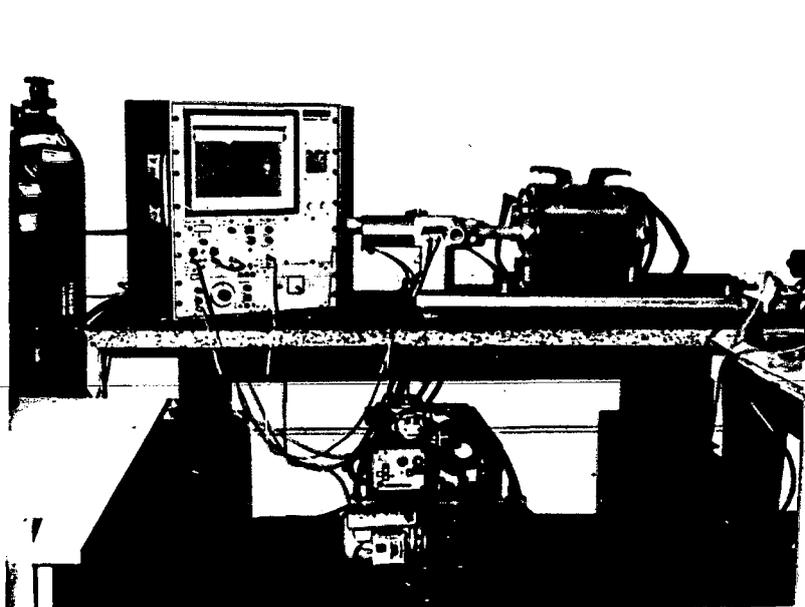


FIGURA 58 - Vista do dilatômetro NETZSCH 402-E.

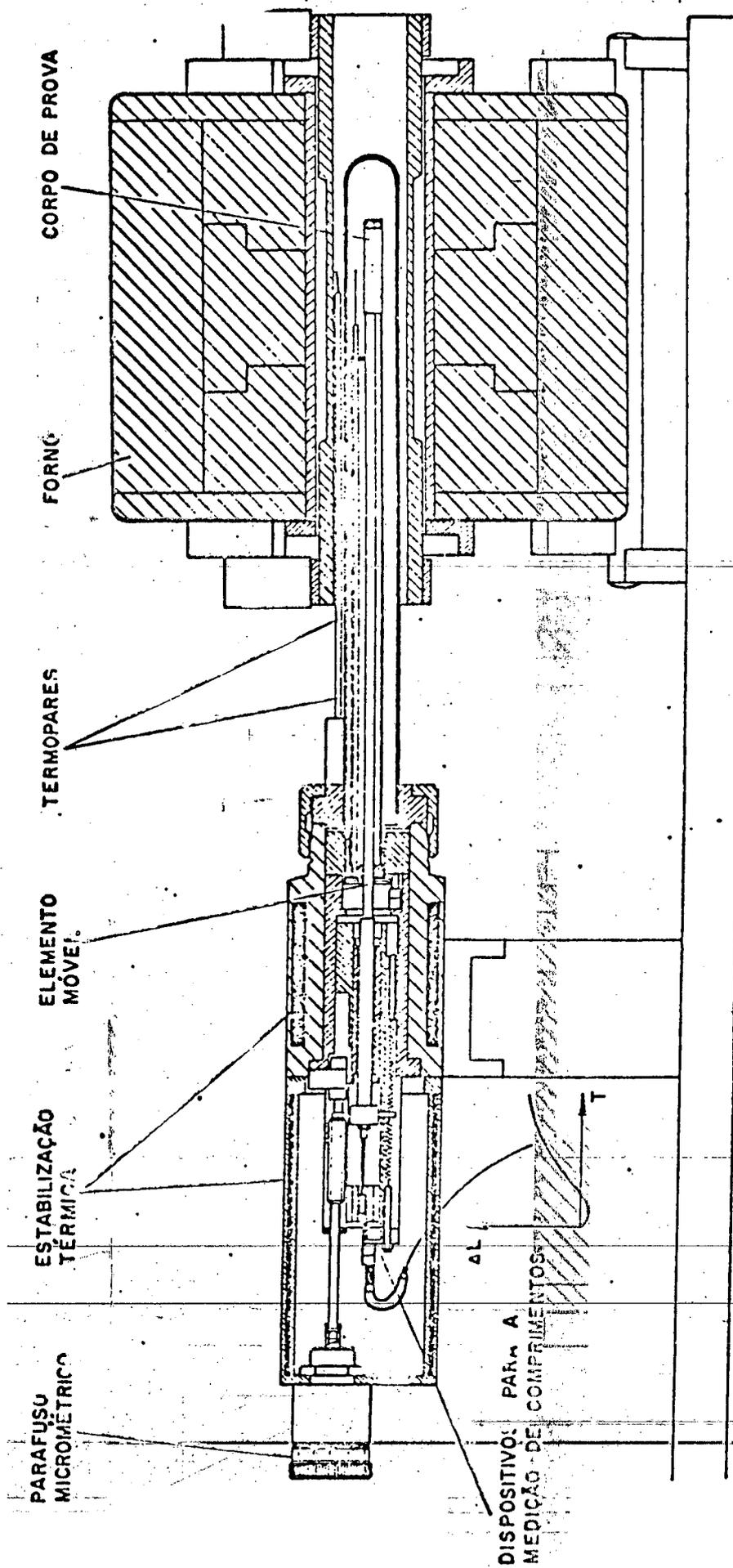


FIGURA 59 - Esquema do dilatômetro eletrônico para altas temperaturas.

7. 9 - Estudo da Microestrutura

Para análise posterior da microestrutura a superfície das amostras foi preparada conforme as recomendações das normas ISO/DIS 4499 e ASTM B-359. O ataque foi feito com o reagente de Murakami. As análises por microscopia ótica tiveram caráter apenas qualitativo, servindo para identificar carbonetos complexos (fase eta), carbono livre e porosidade, pois os parâmetros das partículas estão na faixa de máxima resolução ótica. Para estudos mais completos, inclusive de fratura, foi usado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol-30 com uma microsonda de comprimento de onda dispersivo, acoplada para identificar eventuais inclusões ou fases prejudiciais na microestrutura.

7. 10 - Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza Vickers (HV10-HV15) das amostras de metal duro foram realizados à temperatura ambiente, num durômetro HPO 250 Heckert, com uma carga de 98,1 N (HV10) ou 147,15 N (HV15), tempo de carga 15 segundos, conforme norma ISO 3878-1976.

7. 11 - Ensaio de Resistência à Ruptura por Flexão

A tenacidade foi medida pela resistência à ruptura transversal por flexão transversal, baseando-se nas normas ISO 3327-1975 (comparável a ASTM B-406) para confecção do dispositivo de ensaio

de flexão, por três pontos, usando uma esfera de metal duro de 10 mm. Os corpos de prova eram ligeiramente maiores: 20x8x5 mm, conforme pode ser visto no anexo II. O polimento foi feito com pasta de diamante até 3 μm ; optou-se por deixar os corpos de prova com as arestas vivas, conforme norma. Os ensaios foram realizados numa máquina MTS, com precisão de 1% (classe 2 ABNT). A figura 60 apresenta esquematicamente a montagem do dispositivo para o ensaio de flexão.

Devido à natureza complexa da distribuição das tensões dentro do corpo de prova e à dispersão dos valores da resistência à flexão, fez-se necessário tratar os resultados estatisticamente, usando um modelo de valor extremo, no caso a distribuição de Weibull, conforme procedimento descrito no capítulo 9.

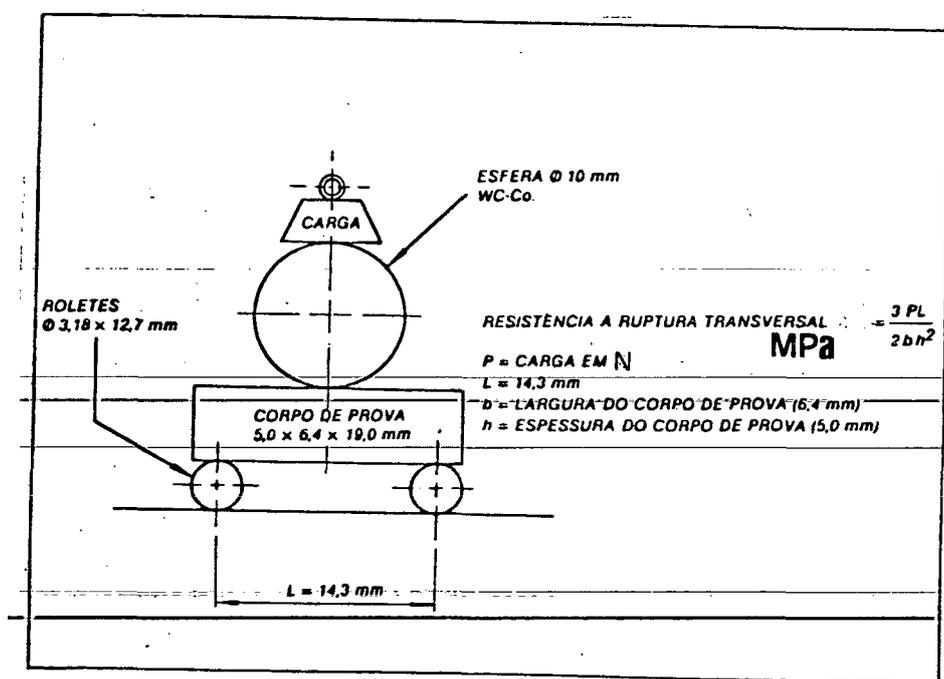


FIGURA 60 - Esquema do dispositivo de ensaio de flexão

CAPÍTULO 8

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho são apresentados a seguir, comparando-os, na medida do possível, com resultados encontrados na literatura. Aos resultados dos ensaios de dureza e flexão, juntam-se as análises da microestrutura e fratura.

Alguns ensaios preliminares de dilatométrica são usados para registrar a variação dimensional durante a sinterização e as distintas etapas da sinterização com fase líquida.

8.1 - Densificação do metal duro WC-Co

A variação dimensional durante o aquecimento e fase isotérmica de um compactado de composição média da faixa estudada, WC-9%Co série B, é apresentada na figura 61. O compactado começa a encolher em aproximadamente 800°C; a taxa de encolhimento aumenta tornando-se máxima perto de 1200°C, logo começando a decrescer gradualmente. A velocidade de contração volta a aumentar numa temperatura ligeiramente superior a 1300°C. Este ponto de inflexão parece ser a temperatura de formação da fase líquida. A sinterização com presença de fase líquida permanente provoca um aumento brusco da taxa de encolhimento durante um curto intervalo de tempo (5 a 10 min). Após esse acelerado encolhimento, a maior parte da densificação está encerrada. Normalmente deixa-se a amostra ainda 1 hora nesta temperatura. A velocidade de aquecimento usada foi de 10K/min. A velocidade de resfriamento foi acompanhada, pois influencia o processo de solidificação da fase líquida e o mecanismo de disso

lução-reprecipitação do eutético Co-W-C, bem como as tensões internas de origem térmica.

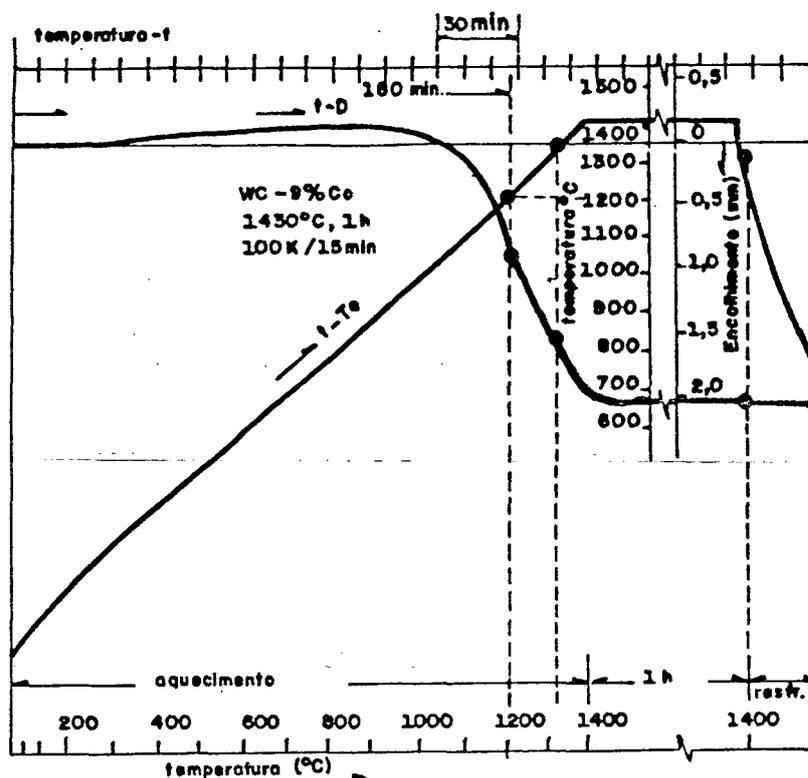


FIGURA 61 - Dilatograma da liga WC-9%Co ($\bar{D}_{WC} = 3$ a $5 \mu\text{m}$)

Reunindo os ensaios dilatométricos próprios e os da literatura /110, 121, 122, 150/, pode-se dizer que parte significativa do encolhimento ocorre por sinterização de fase sólida com a sinterização de fase líquida desempenhando um papel final de densificação e enriquecimento do sinterizado. O comportamento verificado nos dilatogramas se enquadra nas propostas de Meredith, Milner e Nelson /121, 122/ de três estágios de densificação:

i) Estágio I - um rápido aumento inicial na densidade, surgindo um aglomerado nas áreas ricas em Co, com este acelerando a difusão nas interfaces e superfícies ($T < T_{\text{eutética}}$).

ii) Estágio II - colapso e preenchimento dos vazios na temperatura eutética quando o Co dissolve o WC, formando um eutético

co que flui através dos agregados de vazio.

iii) - Estágio III - sinterização final lenta de fase sólida, ativada por difusão e densificação dos agregados através do coalescimento, acomodação e maturação de Ostwald.

O encolhimento total e a taxa de encolhimento durante a sinterização varia de acordo com o teor de ligante e tamanho de partícula do WC, conforme mostrado na figura 62, tomada de referência /95/.

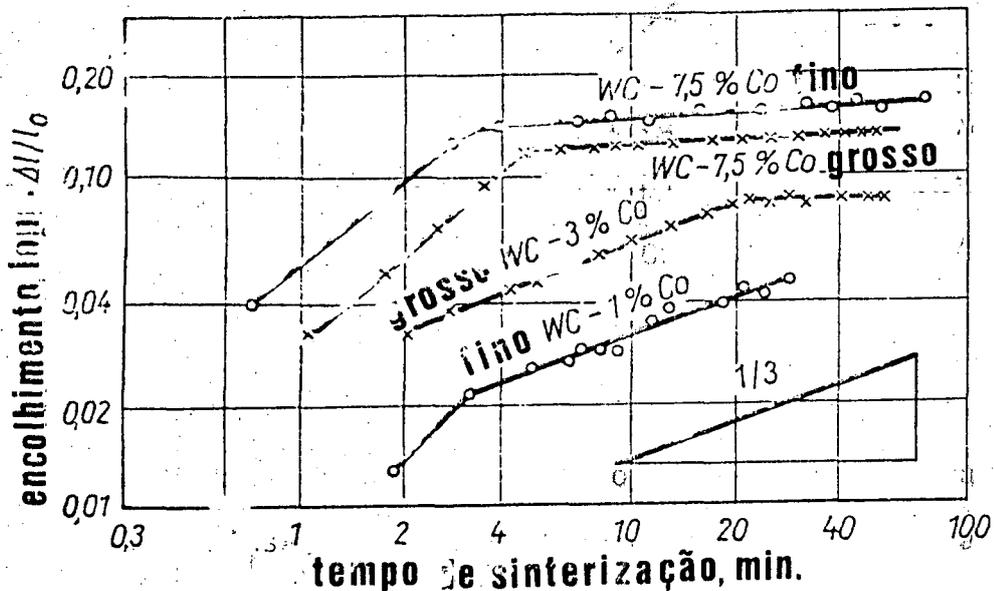


FIGURA 62 - Encolhimento e taxa de encolhimento para diversas granulometrias e teor de ligante em função do tempo de sinterização /95/.

Um registro das diversas mudanças ocorridas durante a sinterização e a influência da temperatura de sinterização na resistência à ruptura por flexão transversal pode ser visto na figura 63.

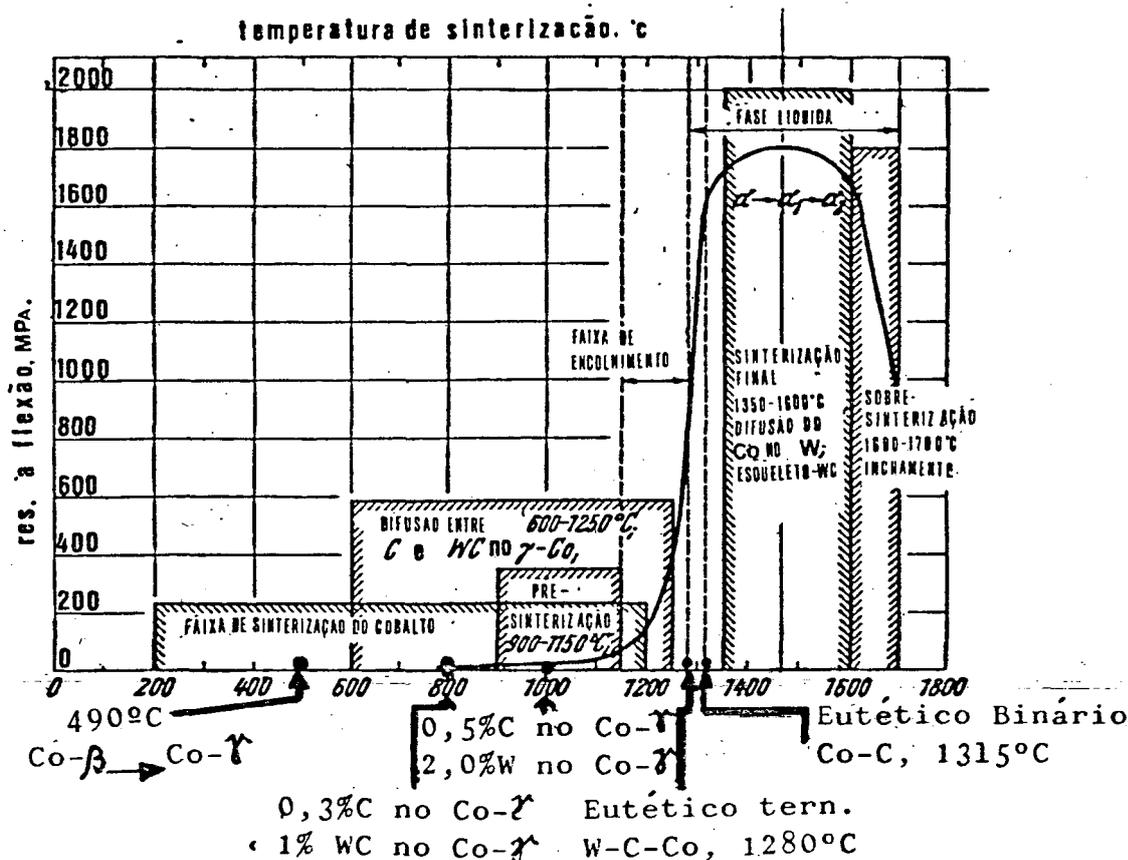


FIGURA 63 - Esquema das transformações ocorridas no ligante durante a sinterização conforme faixas de temperatura. Baseado em /12/.

Existem características marcantes e peculiares do comportamento de sinterização do sistema WC-Co e diferenças importantes em relação a maioria dos outros materiais, por exemplo quando se compara a sinterização do sistema WC-Co com a do sistema W-Ni-Fe.

O tungstênio sinteriza-se pela formação de pontes ou '(necks)' entre as partículas (ver item 5.2). Estas pontes crescem em regime constante com o tempo, propiciando um contato mais próximo entre partículas, as quais simultaneamente se tornam arredondadas, com a ocorrência de um nítido crescimento das partículas. A força motora para estas mudanças é a redução da energia originada pela assimilação de superfícies livres nas interfaces das par-

tículas e por uma redução geral na área, tanto das superfícies como das interfaces. O mecanismo pelo qual isto ocorre é a difusão interfacial e de superfície bem como aditivos que resultam numa sinterização ativada, fazendo com que a difusão ocorra mais rapidamente /122/. Este processo está ilustrado esquematicamente na figura 64.

Com o carboneto de tungstênio (WC) a situação é diferente. Ao invés do crescimento em regime permanente dos contatos pontuais ocorre inicialmente um rápido empacotamento mais denso das partículas pelo estabelecimento de contornos irregulares entre partículas seguido da ocorrência de um crescimento muito reduzido das partículas. Em experimentos com pó de WC de tamanho maior que o normal, onde a mudança da forma e do tamanho das partículas quase não aparece mais, Nelson /121/ verificou a ocorrência de um processo de densificação rápido acontecendo devido a um empacotamento mais denso das partículas com formação de contornos irregulares entre elas.

Quando a sinterização é prolongada com pós de WC de tamanho normal, as partículas do carboneto tendem a se tornar prismáticas. Isto é particularmente evidente com maiores teores de cobalto, conforme relatado em /122/. O empacotamento denso e a densificação ocorrem por este processo, não apenas mais facilmente mas também mais rapidamente nos sistemas WC-Co. Para substâncias isotrópicas ocorre uma redistribuição geral de material durante a sinterização, resultante dos gradientes de difusão. Estes gradientes de difusão causam o crescimento das interfaces às custas das superfícies e interfaces com maiores raios de curvatura que crescem às custas daquelas de menor raio de curvatura. Com o sistema anisotrópico WC-Co, as superfícies de baixa energia e os planos de interface

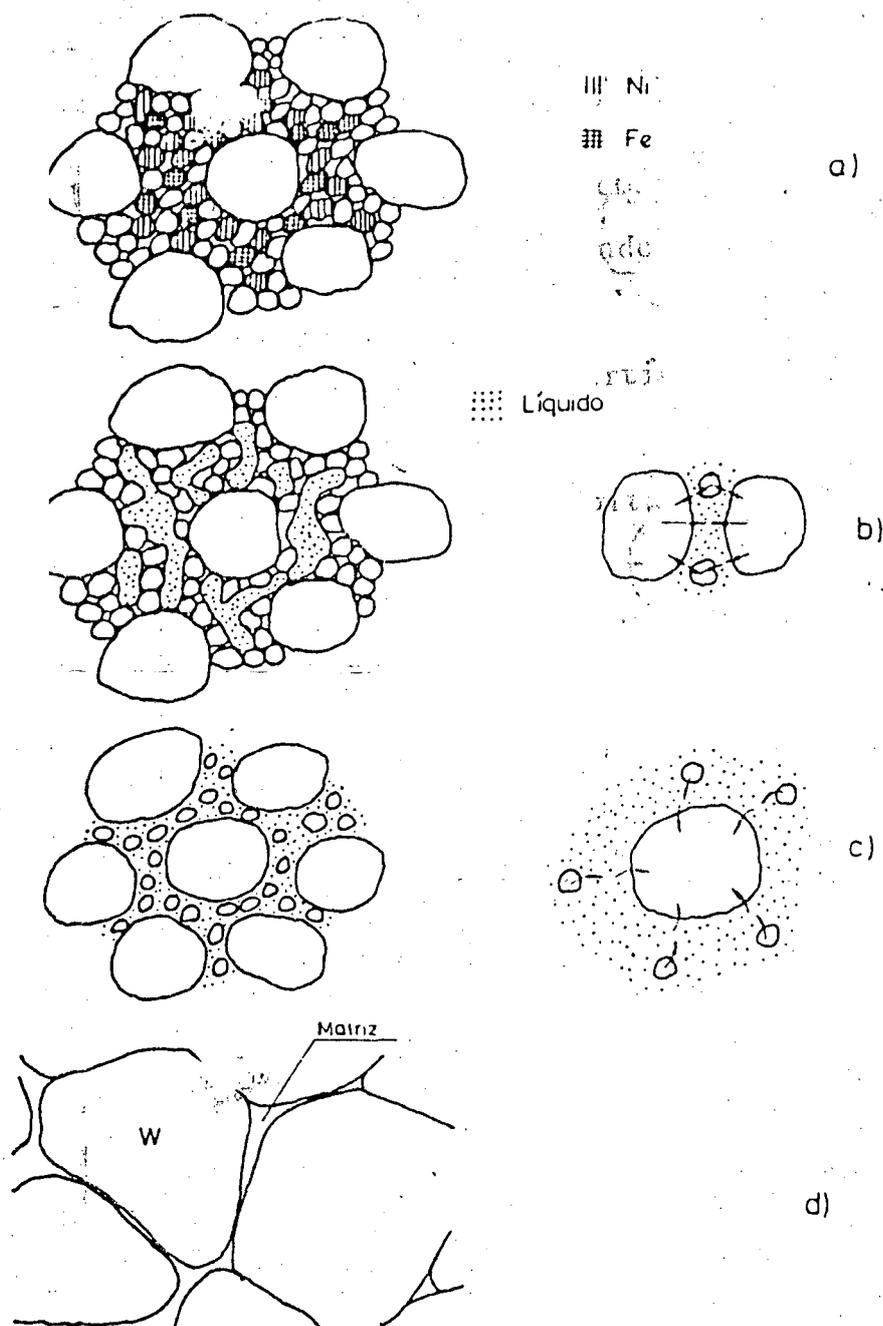


FIGURA 64 -- Representação esquemática dos mecanismos atuantes antes num sinterizado de fase líquida W-Ni-Fe /152/.
 a - mistura de pós
 b - aproximação das partículas de tungstênio sob tensões capilares
 c - solução e reprecipitação do tungstênio
 d - morfologia final.

estabelecerão gradientes de difusão/atividade, pelos quais o material se difunde em direção apenas das orientações de baixa energia mais favoráveis.

Deste modo ocorre um rápido rearranjo local de material, em volta dos pontos de contato interfacial para propiciar um empacotamento e um crescimento de partículas a partir de posições relativamente estáveis, até então relativamente lento. /122/.

8.2 - Propriedades mecânicas

A resistência à fratura frágil sob tração, nos metais duros, foi analisada pelo ensaio de ruptura transversal por flexão.

Os resultados experimentais estão listados no anexo II, junto com as dimensões dos corpos de prova.

As curvas, na figura 65, mostram os valores médios da resistência à ruptura transversal por flexão, após tratamento estatístico conforme distribuição de Weibull, descrito em maiores detalhes no capítulo 9.

A resistência à ruptura transversal por flexão passa por um máximo para a liga WC-15%Co ($\bar{D}_{wc}=3$ a $5\mu\text{m}$), enquanto a série fina ($\bar{D}_{wc}=1$ a $3\mu\text{m}$) permanece ascendente até a liga WC 18%Co. Este comportamento característico se deve ao fato desta propriedade medir a resistência mecânica à tração em relação à presença de falhas ou microtrincas concentradoras de tensões no material. A resistência à nucleação e propagação de trincas é considerada como controlada pela "contigüidade" dos grãos de carboneto e pelas propriedades mecânicas e espessuras da camada de metal ligante (caminho livre médio). Estes fatores por sua vez são influenciados pelo

teor de ligante, granulometria de carboneto e condições de fabricação.

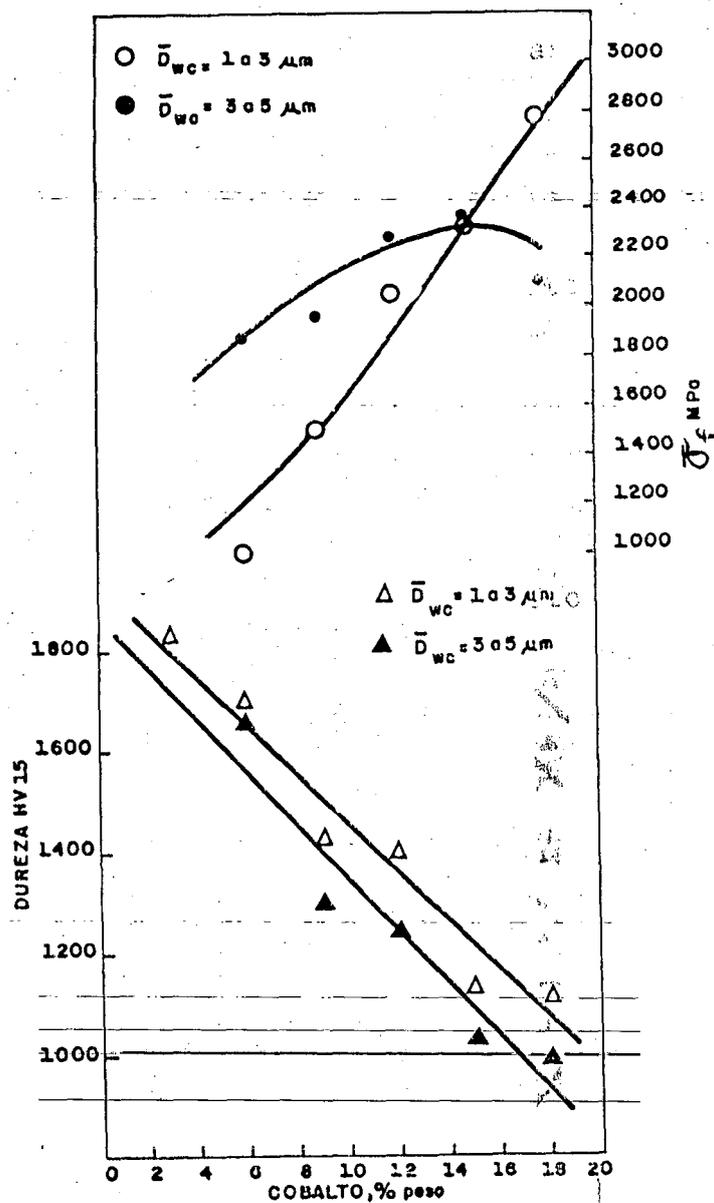


FIGURA 65 - HV15 e σ_f das ligas WC-Co estudadas.

A dureza não foi tão influenciada pelo efeito dos concentradores de tensões e de iniciação e propagação de trincas.

O aumento da resistência à flexão pode ser atribuído ao fato de, para baixos teores de Co, segundo Exner /153/, o aumento de % Co reduzir a restrição plástica da camada de fase dúctil. O fluxo plástico se torna mais fácil e ocorre um alívio nos concentradores de tensões, resultando num impedimento da iniciação e propagação de trincas.

- Com a redução do teor de cobalto passa a se admitir a presença de um esqueleto contínuo da fase carboneto, o que exige uma maior plasticidade desta, que tende a deformar-se em compatibilidade com a fase ligante, levando ao surgimento de fraturas nas interfaces WC-WC.

A parte descendente pode ser explicada por:

- Uma redução no limite de escoamento da fase ligante à medida que o espaçamento entre as partículas se torna maior, segundo um modelo de endurecimento por dispersão /154/.

- O aumento do teor de cobalto, diminui a restrição mecânica e a concentração local de solutos adquiridos durante a sinterização de fase líquida, desestabilizando a estrutura cristalina CFC (β) de alta temperatura e estabilizando uma transformação CFC-HC da fase HC (ϵ). Segundo Brabyn /155/ e Vassel et al /156/ as lamelas HC (ϵ) facilitam a formação de defeitos de empilhamento, provocando um efeito característico de encruamento nas posições dos concentradores de fluxo plástico (concentradores de tensões), reduzindo a ductilidade, levando a trincas no ligante e acionamento de microtrincas no esqueleto de carboneto /24, 157/.

Os valores relativamente baixos da resistência à flexão

das ligas WC-3%Co e WC-6%Co, na série Dwc=1 a 3 μ m, considerando que as outras composições apresentam valores compatíveis com a literatura, devem-se ao fato de alguns corpos de prova destas composições especificamente conterem uma maior porosidade, o que reduz enormemente a resistência à flexão, não obstante, apresentando um efeito muito reduzido sobre a dureza.

A liga WC-18%Co (3 a 5 μ m) têm valores de resistência à flexão mais baixos, pois além da granulometria mais grossa, parecem ter ocorrido problemas de mistura e moagem que implicaram em granulometria grosseira e porosidade por decomposição da fase eta. As propriedades das composições médias foram melhores, em parte por estar a temperatura correta de sinterização dessas mais próxima da temperatura única de sinterização escolhida. Neste aspecto há uma abordagem semelhante a de Costes et al /158/, poderia ainda otimizar as propriedades em função de tempos e temperaturas adequados.

Uma comparação dos resultados experimentais deste trabalho com alguns resultados da literatura /159-162/ se encontra na figura 66. Verifica-se que os resultados estão bastante próximos dos que foram obtidos por Gurland /159-160/ nas décadas de 50 e 60. Entretanto, quando comparados aos resultados de Kálish et al /161-162/, de 1983, estão em média 400 MPa abaixo, o que justifica-se pelas melhores condições experimentais do autor, que todavia não dá maiores informações sobre o tratamento dado aos seus resultados.

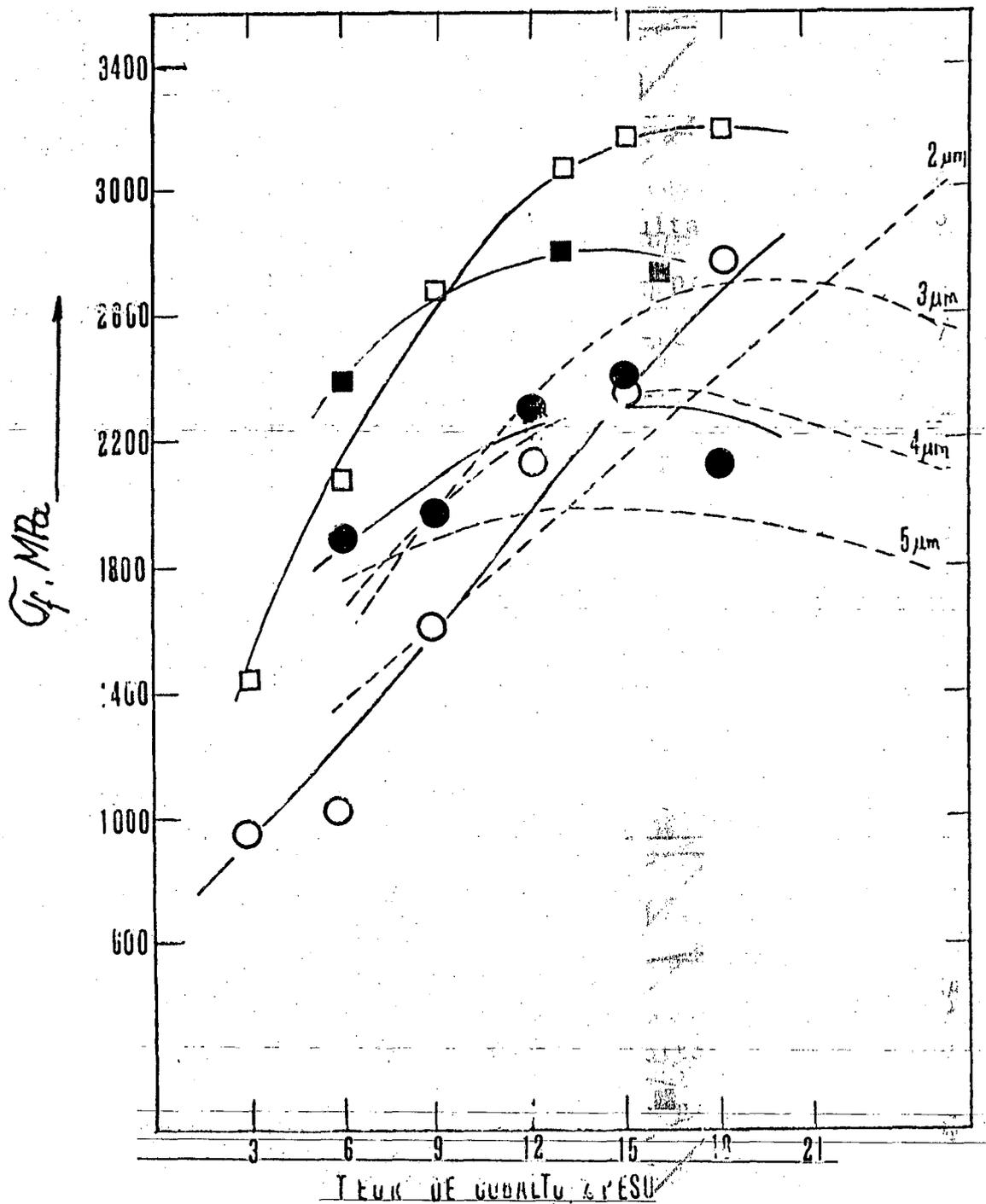


FIGURA 66 - Comparação dos resultados próprios com os da

Literatura, (●○) - próprios

(---) - Gurland /159-160/

(■□) - Kalish /161-162/

8.3 - Microestrutura

As amostras da série A apresentam uma estrutura bifásica; relativamente livre de terceiras fases indesejáveis como carbono livre ou fase eta apresentando uma porosidade entre A04/B04 ISO. Os maiores teores de cobalto apresentavam um crescimento exagerado de algumas partículas de WC e "lagos" de cobalto.

Na série B verifica-se, como esperado, uma granulação mais fina, entretanto com uma porosidade mais dispersa A06/B06 com presença de fase eta nas ligas de baixo teor de cobalto (WC-3%Co e WC-6%Co).

~~Algumas microestruturas estão mostradas a seguir. A fi~~
gura 67 mostra a microestrutura WC-15%Co, obtida por microscopia ótica, com reagente de Murakami. As figuras 68.a e 68.b mostram comparativamente a microestrutura de uma amostra de WC-12%Co (1 a 3µm) e outra de WC-18%Co (3 a 5µm). O problema do crescimento localizado das partículas de carboneto e a formação de "lagos" de cobalto são mostrados respectivamente nas figuras 69 e 70.

Figura 67 - Microestrutura WC-15%Co (3 a 5µm)
a) reagente de Murakami - 500x

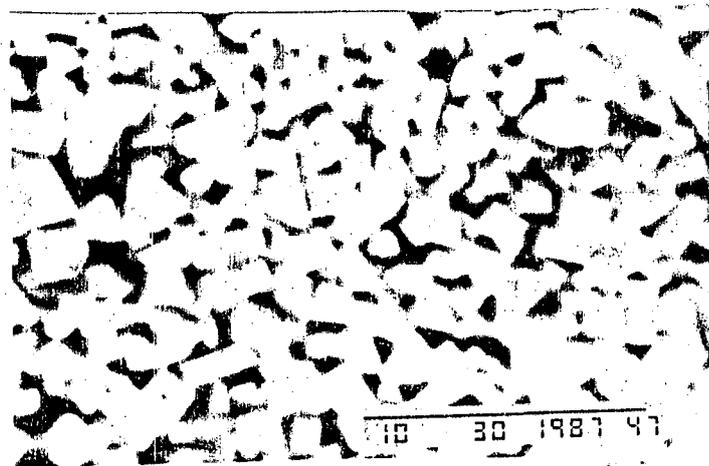
8,3 - Microestrutura

As amostras da série A apresentam uma estrutura bifásica, relativamente livre de terceiras fases indesejáveis como carbono livre ou fase eta, todavia apresentando uma porosidade entre A04/B04 ISO. Os maiores teores de cobalto apresentavam um crescimento exagerado de algumas partículas de WC e "lagos" de cobalto.

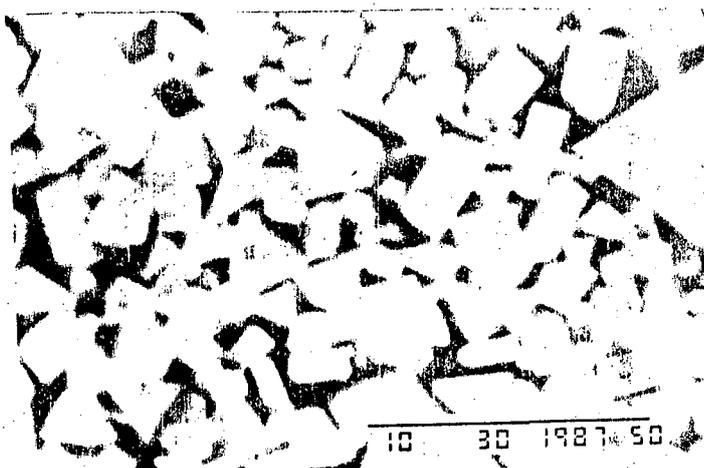
Na série B verificou-se, logicamente, uma granulação mais fina, entretanto com uma porosidade mais dispersa A06/B06 com presença de fase eta nas ligas de baixo teor de cobalto (WC-3%Co e WC-6%Co).

~~Algumas mic~~ estruturas estão mostradas a seguir. A fi gura 67 mostra a microestrutura WC-15%Co, obtida por microscopia ótica, com reagente de Murakami. As figuras 68.a e 68.b mostram com parativamente a microestrutura de uma amostra WC-12%Co (1 a 3µm) e outra WC-18%Co (WC 3 a 5µm). O problema do crescimento localiza do das partículas de carboneto e a formação de "lagos" de cobalto são mostrados respectivamente nas figuras 69 e 70.

Figura 67 - Microestrutura WC-15%Co (3 a 5µm)
a) reagente de Murakami - 500x



(a)



(b)

FIGURA 68 - Comparação da microestrutura das amostras

(a) WC-12%Co (Dwc=1 a 3 μ m) x5000

(b) WC-18%Co (Dwc=3 a 5 μ m) x5000

agente de Murakami

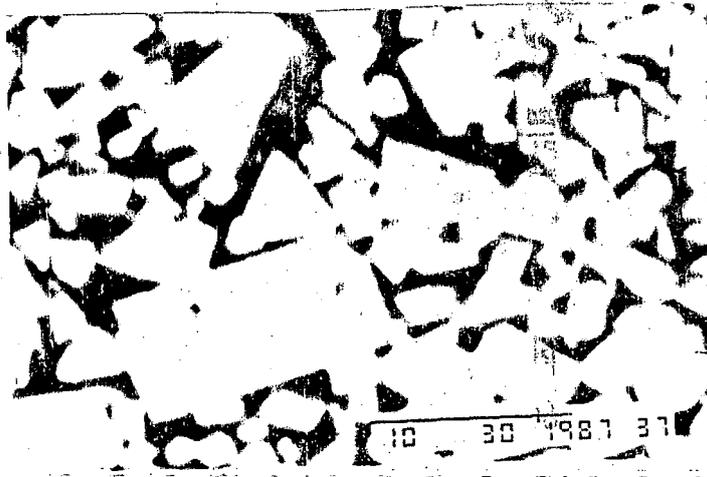


FIGURA 69 - Crescimento localizado de partículas de WC
 numa amostra WC-18%Co - x3500 (Reag. Murakami)
 ($d = 3$ a $5\mu\text{m}$)

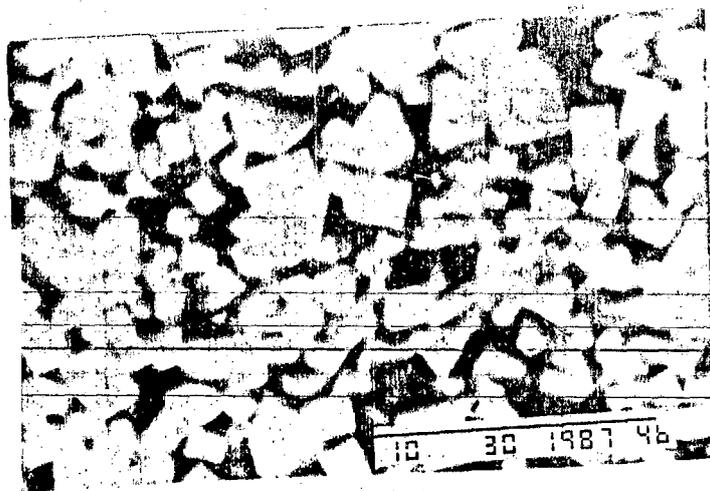
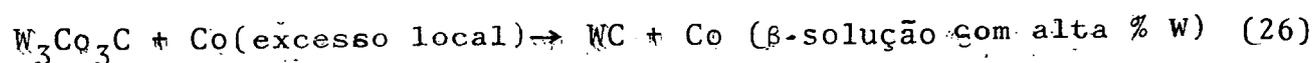


FIGURA 70 - Formação de 'lagos' de cobalto numa amostra
 WC-18%Co - ($d = 3$ a $5\mu\text{m}$) - x5000 - (Reag. Murakami)

8.3.1 Fase eta e heterogeneidades microestruturais

Como pode ser visto nas figuras 71 e 72, uma ligeira deficiência do teor estequiométrico de carbono (6,13%C) ocorrida durante a sinterização resultou no aparecimento, em algumas amostras de um carboneto complexo extremamente frágil (η) que segundo /45;47,56/ pode apresentar diversas composições: W_3Co_3 , W_6Co_6 , W_4Co_2 , W_2CoC ou $W_{10}Co_3C_4$. Isto deve ter ocorrido especialmente nas amostras WC-3% Co da série com pó de WC fino, provocando um decréscimo na resistência à flexão e aumento da dureza. Como previsto em estudos anteriores, as ligas com maiores teores de cobalto (15 e 18% em peso) tiveram menor tendência ao aparecimento da fase eta. Esta tendência é justificada esquematicamente no item 8.3.2.

Nas amostras da série com pó de WC grosseiro, com 18% de Co, também ocorreu a formação de fase eta devida à heterogeneidade da distribuição do cobalto no compactado e ao baixo teor de carbono. Segundo a literatura /59,164/, a ocorrência da fase eta é mais provável nas regiões de baixo teor de cobalto, enquanto que o surgimento de poros e partículas de WC anormalmente crescidas ocorre preferencialmente nas regiões de maior concentração de cobalto, onde o aumento localizado do teor de cobalto faz com que os carbonetos complexos sejam decompostos ou passem por reações do tipo:



O líquido formado fluiu novamente para a matriz através das partículas de WC de granulação extremamente grosseira recém formada, deixando um grande poro no local da fase eta /59/.

O surgimento dos grãos grosseiros também poderia ser explicado por uma decomposição da fase eta por recarbonetação /164/. Além disto, o fenômeno de crescimento das partículas pode ser explicado pelo coalescimento no estágio final da sinterização /121-122/.



FIGURA 71 - Fase eta na microestrutura de uma amostra WC 12%Co ($\bar{D}_{wc}=1$ a $3\mu m$). X200-Reagente Murakami.

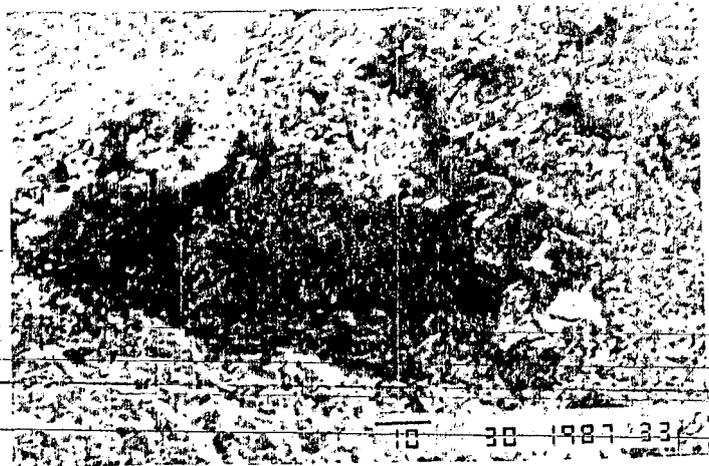
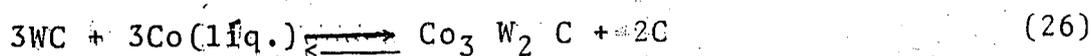


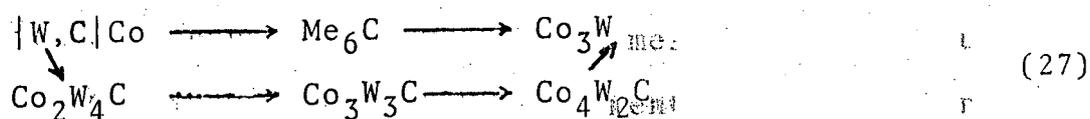
FIGURA 72 - Fase eta com falha iniciante da ruptura na superfície de fratura WC-12%Co ($\bar{D}_{wc}=1$ a $3\mu m$) X1000 - Reagente Murakami.

Estas reações indesejáveis de formação de carbonetos complexos parecem ocorrer, segundo Takatsu /59/, com sua formação durante o processo de aquecimento, já que mesmo em temperaturas baixas, como 800°C, sua formação é relativamente rápida. Sarin e Luickx /167/ sugerem que isto ocorra segundo a reação:



A medida que a fase líquida é formada, o carboneto complexo pode ser recarbonetado /164/ ou decomposto por uma fase cobalto bem distribuída. Em ambos os casos surgem grãos extremamente grosseiros de WC, acompanhados de porosidade.

Outra reação indesejável é a formação de compostos intermetálicos metaestáveis do tipo Co_3W /167-168/, provenientes de uma fase eta intermetálica rica em cobalto que se decompõe segundo a reação:



Este processo de precipitação é semelhante ao que ocorre em aços rápidos /65/.

8.3.2 - Influência do carbono na formação da microestrutura.

Apesar da fase eta, como já discutido, não aparecer em ligas completamente carbonetadas, a localização de contornos de fa

se surge, por hipótese, na decomposição da fase eta durante o resfriamento, quando sua composição está ligeiramente deficiente em carbono.

De acordo com a prática industrial, sabe-se que as melhores propriedades são obtidas se o teor de carbono está o mais próximo possível do WC completamente carbonetado. Mesmo um pequeno desvio em relação ao teor ótimo de carbono pode afetar seriamente as propriedades, devido ao surgimento de fases indesejáveis na microestrutura. O efeito do carboneto duplo W_3Co_3C (eta) é bem mais marcante do que o da grafite livre.

Enquanto que o excesso de carbono leva a partículas de grafite pequenas e relativamente isoladas, que não prejudicam tanto, uma deficiência de carbono provoca uma precipitação W e Co, como W_3Co_3C , o qual não apenas reduz a contribuição efetiva do WC para a resistência, como também fragiliza a estrutura pela substituição do metal ligante por um esqueleto frágil da fase eta. A dureza do carboneto duplo (fase eta) é intermediária entre o WC e a do metal ligante, ele aumenta a dureza da liga apenas se estiver presente em pequenas quantidades e bem disperso, chegando alguns autores /169/ a afirmar que a presença da fase eta pode ser interessante em aplicações de usinagem, o que é no mínimo discutível.

O efeito do teor de carbono na dureza e resistência à ruptura por flexão transversal é mostrado na figura 75, conforme referência /45/.

Vê-se também que a dureza de Vickers decresce linearmente com o aumento do teor de carbono.

A resistência à ruptura por flexão transversal cai rapidamente com o aumento da descarbonetação. Pensa-se que isto é devido à fragilização da fase eta e ao fato dela remover cobalto da fase ligante /45,164-168/.

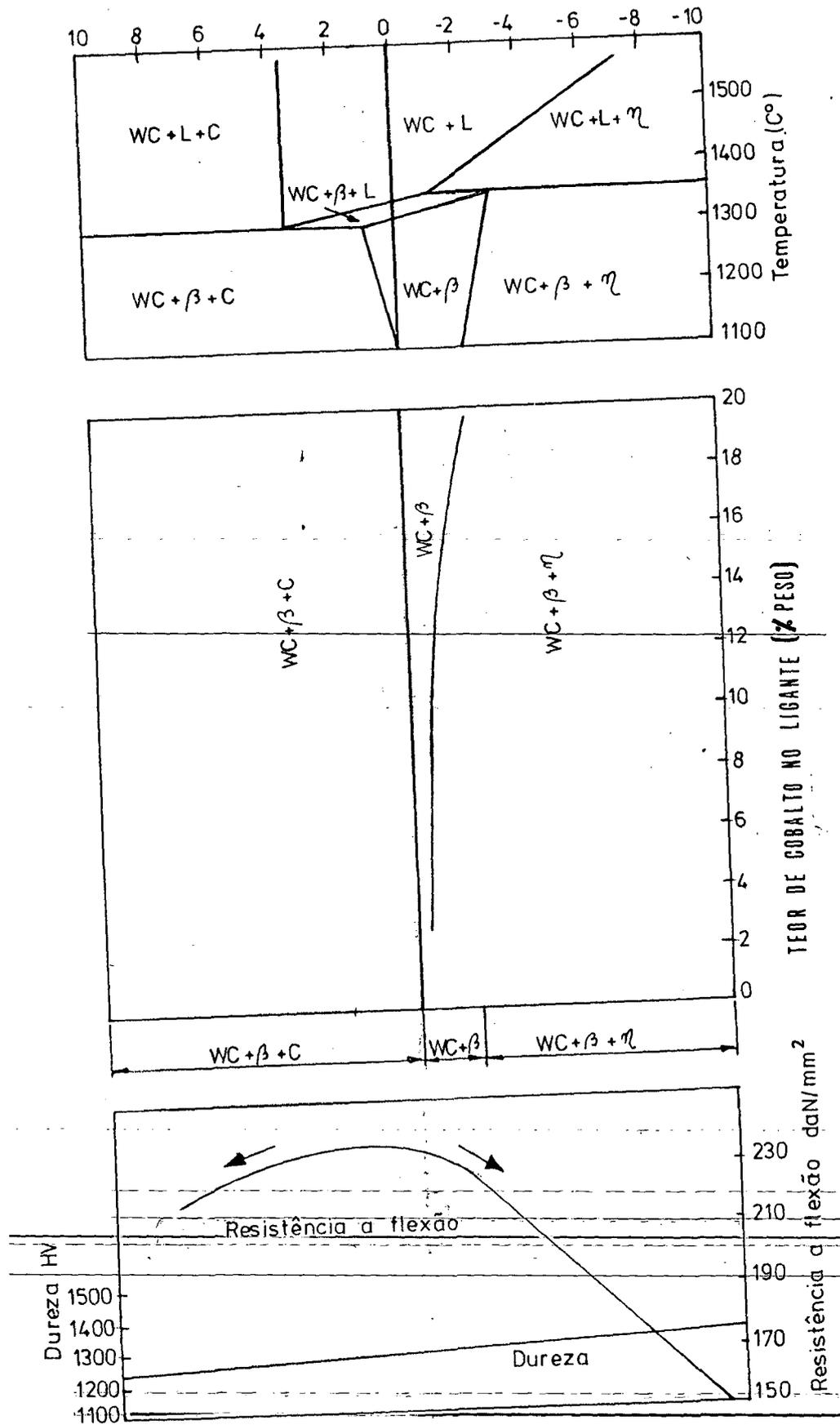


FIGURA 75 - Influência do teor de carbono nas propriedades do metal duro /56/.

Para evitar a fragilização pela fase eta, as ligas comerciais geralmente contêm carbono livre em excesso. Entretanto, alguns autores afirmam que a influência do carbono livre pode ser tão prejudicial quanto a da fase eta, principalmente porque provoca granulação grosseira, isto é, crescimento dos grãos de WC.

Mesmo permanecendo dentro da região bifásica (WC-Co), da figura 75, a resistência à ruptura por flexão transversal é afetada pelo teor de carbono devido à variação na composição da fase ligante, pois o teor de W pode chegar a $\approx 7-10\%$ em peso na liga num limite inferior de carbono para W $\approx 2-3\%$ em peso em ligas de alto carbono. De acordo com Suzuki /56/, a maior ductilidade da fase cobalto, que contém menos tungstênio em solução sólida, resulta em tenacidade maior nas ligas de granulação fina e menor nas de grão grosseiro.

8.3.3 - Efeito da atmosfera de sinterização e impurezas

A avaliação das propriedades e o estudo da microestrutura revelaram uma nítida perda de carbono durante o processamento, ocorrida predominantemente durante o processo de pré-sinterização e desparafinação sob hidrogênio.

~~A falta de controle eficiente do potencial de carbono levou a uma perda de carbono durante a pré-sinterização, além da possibilidade do manuseio dos pós e do compactado ao ar, conforme trabalhos de Schuler /170/, pode ter inserido teores de oxigênio de aproximadamente 0,1 a 0,5% dependendo da liga e da granulometria do pó antes do processo de sinterização final. Este alto teor de oxigênio é reduzido durante o processo de sinterização a vácuo pelo~~

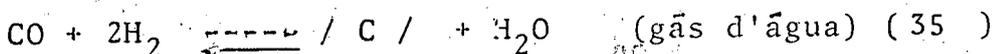
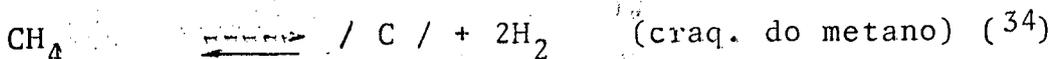
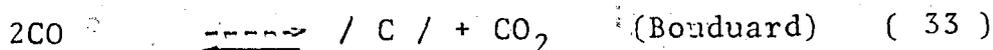
carbono livre presente ou pelo carbono dos carbonetos, de acordo com as equações abaixo (onde: Me = Co, W ou impurezas (K, Si, Ca, Fe, Cr ou Ni));



Conforme figura 7, na síntese sob H_2 junto com a redução do oxigênio, ocorre também uma descarbonetação do WC (ver também a figura 43):



Além disto, acontecem simultaneamente dentro do forno as seguintes reações:



O problema do equilíbrio de carbono parece ter sido mais crítico durante a pré-sinterização, principalmente devido à:

~~liberação de carbono pela queima da parafina;~~

~~liberação de CO e CO₂ pelo pó de cobalto entre 300-500°C~~

~~e redução do óxido pelo carbono entre 500-900°C;~~

~~autoredução do óxido de tungstênio (fino filme de óxi~~

~~do sobre o WC) entre 600-800°C;~~

a redução de pequenas partículas de óxidos menos estáveis (ex.: FeO) a 500°C, para partículas grandes e óxidos mais estáveis (Ex.: SiO₂, MgO e Al₂O₃); a redução e dissolução do metal na fase ligante já é mais difícil/170/.

A todos estes problemas de desequilíbrio de atmosfera juntou-se uma certa perda de carbono por flotação do pó de grafite no moinho mortar (série grossa-A).

8.3.4 - Influência de elementos de liga e impurezas

~~Embora o efeito dos elementos de liga na fase ligante já tenha sido discutido no item anterior quanto à solubilidade e à influência no processo de sinterização, valem aqui, algumas considerações.~~

Certos elementos, como por ex.: cromo e alumínio, podem dissolver-se no ligante, com isto aumentando a dureza e diminuindo a resistência à ruptura por flexão transversal à temperatura ambiente /171/.

A resistência à ruptura transversal a temperaturas mais elevadas passa por um forte aumento através de pequenas adições de molibdênio, cromo, alumínio e borelos de cromo, todavia é reduzida no caso de adições muito elevadas. Este efeito é também considerado ~~como resultante de fatores competitivos do aumento da resistência e diminuição da ductilidade do ligante. Apesar destes resultados interessantes, os elementos de liga não têm sido muito usados para melhorar os metais duros comerciais.~~

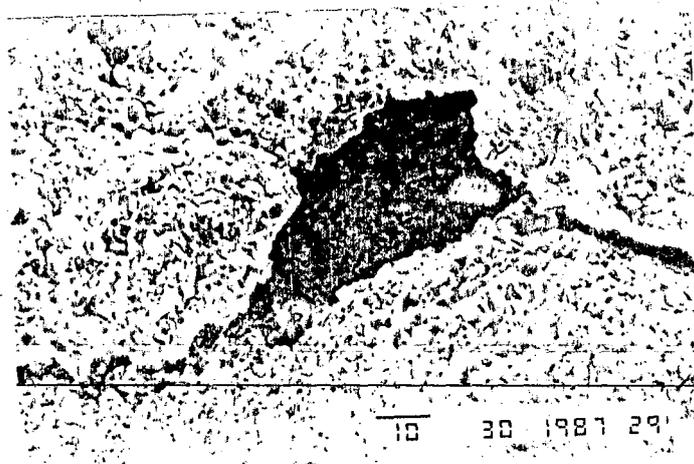
8.4 - Porosidade

Durante a investigação da microestrutura das amostras, foram detectados ocasionalmente macroporos, alguns com canais abertos à superfície das fraturas. A micro-análise e as imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, mostraram a presença de elementos como potássio; todavia em trabalhos mais recentes/172/ relaciona-se porosidade dos metais duros a elementos residuais, como Si, Ca, Mg e K, geralmente na forma de sulfetos e silicatos. Outros elementos como o ferro e o níquel, foram reduzidos, permanecendo em solução sólida no ligante. Outra causa da porosidade foi a mistura insuficiente. Como pôde ser visto na fig. 74 a porosidade apareceu de forma irregular e junto com outros problemas, como grãos excepcionalmente grosseiros e regiões com mais cobalto, sendo difícil caracterizar quantitativamente sua influência sobre as propriedades.

A resistência à flexão reagiu muito sensivelmente ao grau de porosidade, todavia a influência da porosidade sobre a dureza foi menos nítida.

Reverendo a literatura sobre o assunto, encontram-se muitos trabalhos buscando relações quantitativas entre a posição e formas dos defeitos que originam a fratura e a resistência medida /173/. Romanova et al /174/ e Gropianov et al /175/ constataram que, especialmente na faixa de pequenos poros, a queda de resistência seguia uma função exponencial. Amberg e Doxner /176/ são do ponto de vista de que somente a fração volumétrica dos poros influencia a resistência, porém Almond /177/ mostra que também a distribuição do tamanho dos poros é importante.

Embora nos metais duros de produção industrial se alcance 99,5 % da densidade teórica, permanece ainda uma pequena parcela



X3500



X1000

FIGURA 74 - Poro como falha que provocou a ruptura de um
cal-duro-WC18%Co (Dwc = 1 a 3µm).

de porosidade finamente dispersa, que exerce uma nítida influência sobre as propriedades. Na prática industrial, metais duros com baixos teores de ligante ~~passam por~~ uma pós-densificação por compactação isostática a quente (HIP), a qual produz uma melhora na resistência à ruptura por flexão /178/.

Finalizando, durante o processo, condições inadequadas de produção e impurezas na matéria prima podem ter levado aos grandes poros em algumas amostras. As origens mais frequentes para o surgimento de poros podem ter sido:

- ~~baixo teores de carbono~~
- ~~baixa intensidade de moagem~~
- ~~mistura heterogênea dos pós~~
- gases retidos
- impurezas

8.5 - Influência dos Parâmetros Microestruturais

A microestrutura influencia fortemente as propriedades dos metais duros. Dependendo da composição, tamanho, forma e distribuição, bem como das quantidades relativas das fases carboneto e ligante, da razão de solubilidade do carboneto no ligante, da molhabilidade do carboneto pelo ligante e do teor de ligante.

~~As condições de produção (especialmente duração e intensidade de mistura, tempo e temperatura de sinterização) e a matéria prima inicial (método de obtenção, método de carbonetação, tamanho e distribuição das partículas do carboneto) são alguns dos fatores de influência que se destacam na formação da microestrutura dos metais duros.~~

8.5.1 - Tamanho das partículas de carboneto

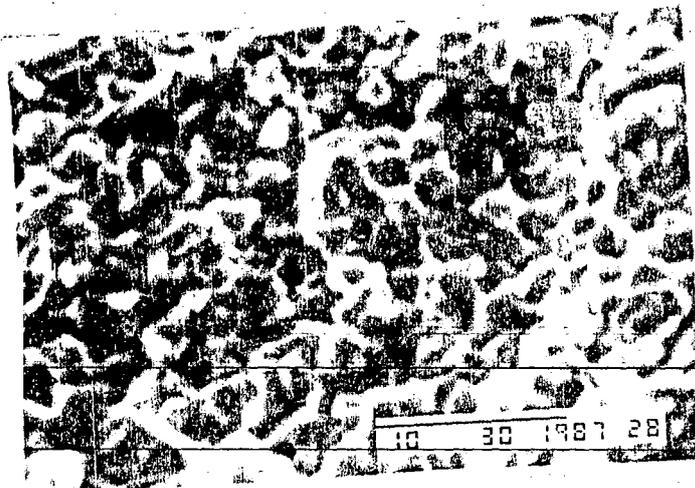
As propriedades mecânicas dos metais duros são marcadas fortemente pelo tamanho das partículas de carboneto. Dureza e resistência à flexão caem com o aumento do tamanho das partículas de carboneto, como visto na parte experimental deste trabalho.

A resistência máxima depende do tamanho de partícula. Uma pequena alteração do tamanho de partícula dos carbonetos provoca uma grande alteração da superfície específica do ligante. Isto é importante desde que a resistência à tração aumente linearmente com uma fração crescente da superfície de ligante /179/. Nas ligas com partículas pequenas de carboneto, a ruptura segue principalmente pela fase cobalto. No caso de carbonetos grosseiros a fratura pode ser transcristalina /180/. A figura 75 mostra aspectos de fratura das amostras WC-Co deste trabalho.

A resistência máxima é alcançada, quando ambas as fases têm mesma resistência. Também a distribuição do tamanho das partículas de carboneto influencia a resistência /181/.

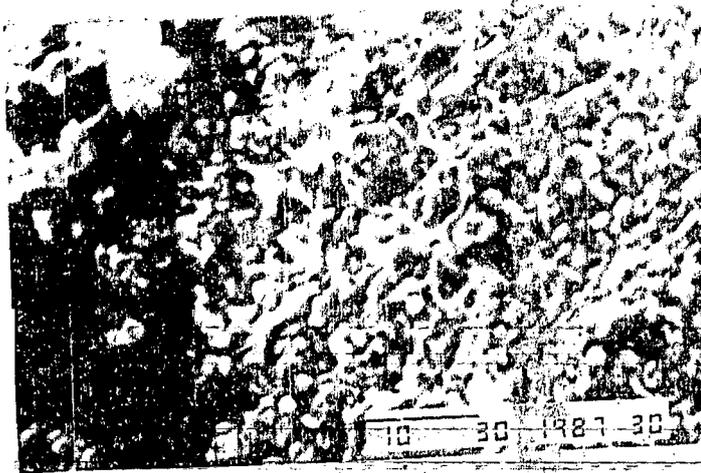
Uma distribuição estreita do tamanho de partícula produz um aumento no valor da resistência à ruptura por flexão. Baseada numa maior densidade de defeitos com volumes maiores, as partículas mais grosseiras de WC possuem uma resistência mais baixa. Na microestrutura dos metais duros dotados de uma distribuição de tamanho de partículas de carboneto, a fratura geralmente ocorreu nos grãos maiores de carboneto, como visto na figura 75.

A forma dos grãos de WC também pode ter influenciado a resistência, pois em ligas WC-Co insuficientemente sinterizadas os grãos de WC não apresentam uma forma poligonal, e muitos autores avaliam este fato como uma diminuição na resistência /181/.



X3500

(a)



X2000

(b)

FIGURA 75 - Fratura de uma amostra WC-18%Co ($\bar{D}_{wc}=1\mu 3\mu m$)
 vista num MEV - Reagente Murakami

a) - Fratura normal

b) - Fratura com fase n (região escura à esquerda)

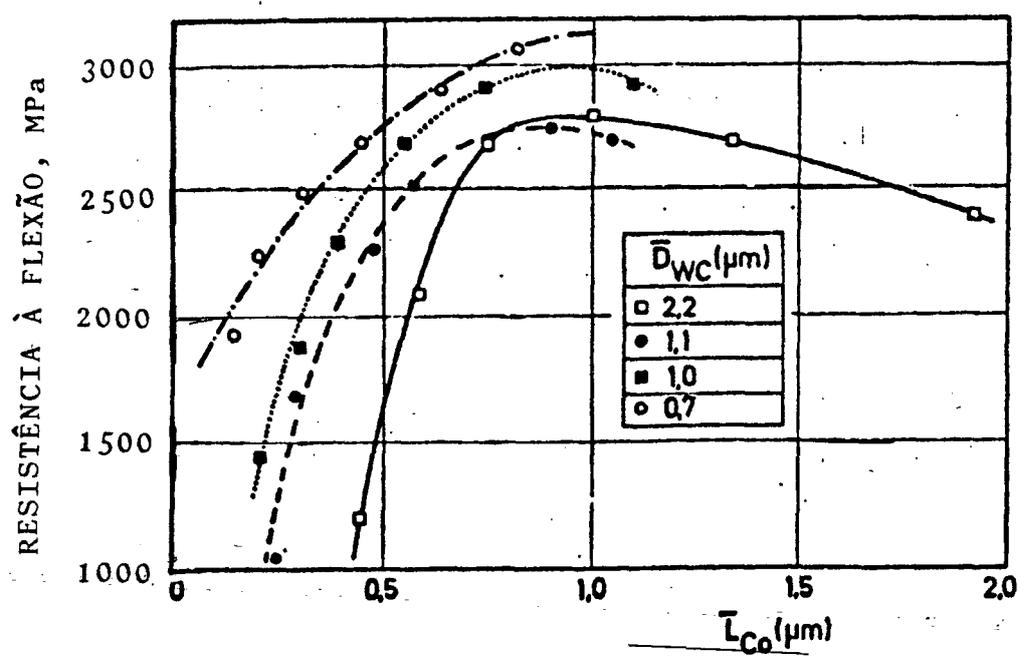
8.5.2 - Caminho Livre Médio na Fase ligante

A espessura da camada de cobalto entre as partículas de carboneto, ou seja o caminho livre médio através da fase ligante, depende do teor de ligante e do tamanho das partículas de carboneto, sendo vista como um parâmetro importante para a caracterização microestrutura do metal duro. Lindau /182/ diz que o limite de escoamento do cobalto no metal duro obedece a uma relação do tipo Hall-Petch da espessura média da camada de cobalto. A dureza e também a resistência ~~à compressão caem~~ com uma maior espessura da camada de ligante. Entretanto, deve-se também a conhecer a composição, bem como o tamanho de carboneto usado para caracterizar completamente toda a interdependência. A resistência à flexão, todavia, passa por um máximo, como pode ser visto nas figuras 76a e 76b tomadas da referência /183-184/.

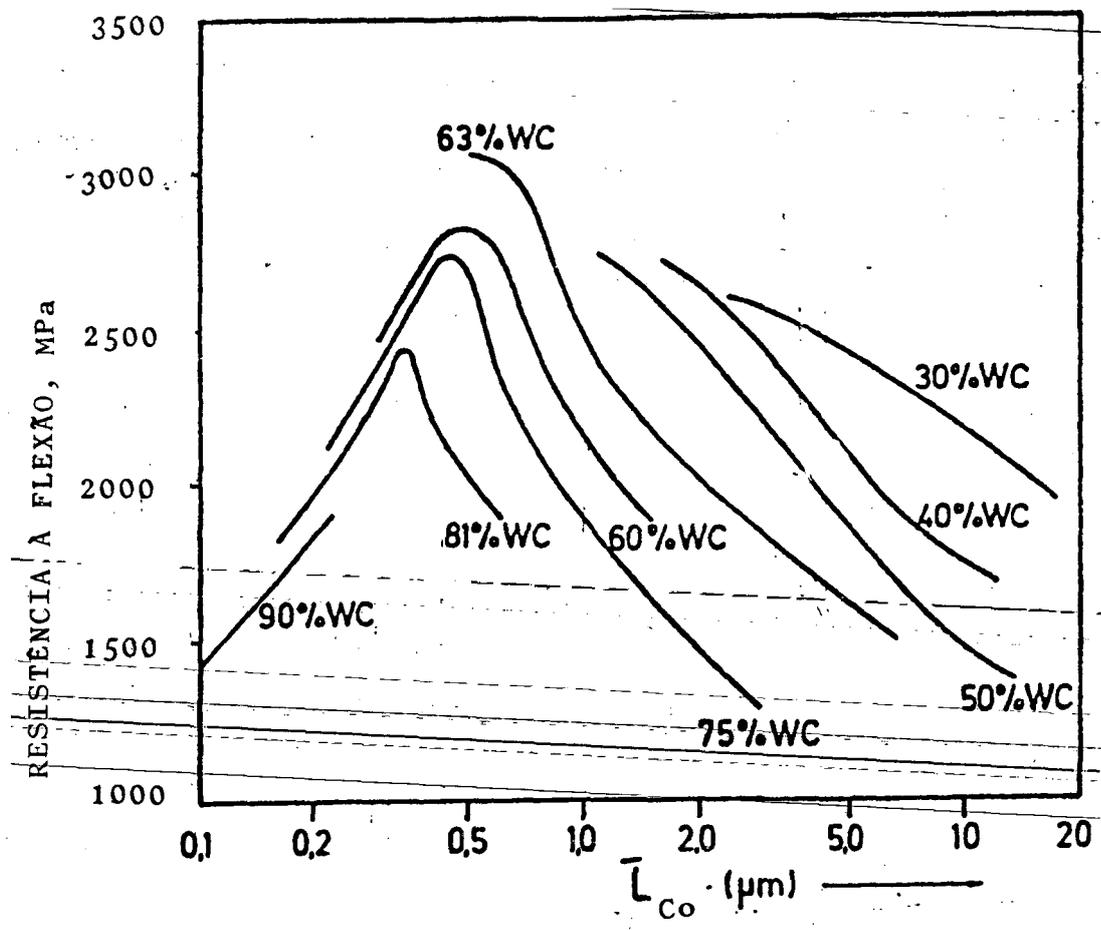
Também aqui deve ser especificada, ou a composição ou o tamanho das partículas de carboneto para se proceder a uma real caracterização da microestrutura. Segundo Exner e Gurland / 54/, os mecanismos de resistência à ruptura das ligas WC-Co podem ser explicados do seguinte modo:

A camada de cobalto pode, por deformação plástica, destruir facilmente concentrações locais de tensão, quanto mais grossa for. Isto resulta numa considerável redução da iniciação e propagação de trincas. A dureza, a resistência à flexão, bem como outras propriedades mecânicas, como por exemplo, desgaste e tenacidade à fratura, são dependentes do caminho livre médio /54/.

Tal qual a distribuição do tamanho de partículas de carboneto, a distribuição do caminho livre médio do ligante também exerce uma influência considerável sobre a resistência. Uma distribuição ruim do ligante, caracterizada por um agrupamento grosseiro e



(a)



(b)

FIGURA 76 - Dependência da resistência à ruptura por flexão em função do caminho livre médio do ligante /40,183-184/.

localizado de ligante, faz com que uma outra região fique com um caminho livre médio pequeno (camada delgada e frágil). Condições insuficientes de moagem e sinterização, como também uma escolha inadequada da matéria prima, podem provocar esta microestrutura irregular.

8.5.3 - Grau de formação de esqueleto (contigüidade)

O grau de formação de esqueleto [k], dito contigüidade, é uma medida para o contato WC-WC no metal duro e é definido como a proporção de interfaces carboneto/carboneto e todas as interfaces das partículas de carboneto. Este parâmetro tem uma grande influência nas propriedades mecânicas do metal duro. Com aumento de (k) a dureza cresce bem como a resistência à flexão, na parte crescente da curva resistência-caminho livre médio no ligante (Figura 76).

Chermant et al /183/ afirmam que, as interfaces carboneto-carboneto tendem a formar trincas muito facilmente e a facilitar a nucleação. Deste modo, baseado num modelo de continuidade da fase carboneto Doi, /185/- e /187/, fornece equações para o cálculo da dureza, que incluem o efeito da contigüidade ou grau de formação de esqueleto.

O grau de formação de esqueleto [k] diminui fortemente com o aumento da parcela de ligante, e a relação entre o grau de formação de esqueleto e a fração volumétrica do ligante pode ser vista como um circuito circular /7/. O tamanho das partículas de carboneto também influenciam, por exemplo em /186/ [k] aumenta com o tamanho de partículas de carboneto,

Gurland, Fischmeister e Exner / 54,181/ dizem que, $[k]$ depende também dos parâmetros de produção, tais como tempo, temperatura de sinterização e condições de moagem. Temperaturas e tempos de sinterização crescentes fazem $[k]$ diminuir. Isto significa, que as interfaces carboneto-carboneto rapidamente desaparecem como interfaces cobalto-carboneto.

A formação de esqueleto $[k]$ é estabelecida fundamentalmente como uma grandeza microestrutural, através da seguinte relação:

$$d_{wc} = L_{Co} \cdot (1 - k) \cdot (1 - V_{Co}) / V_{Co} \quad (36)$$

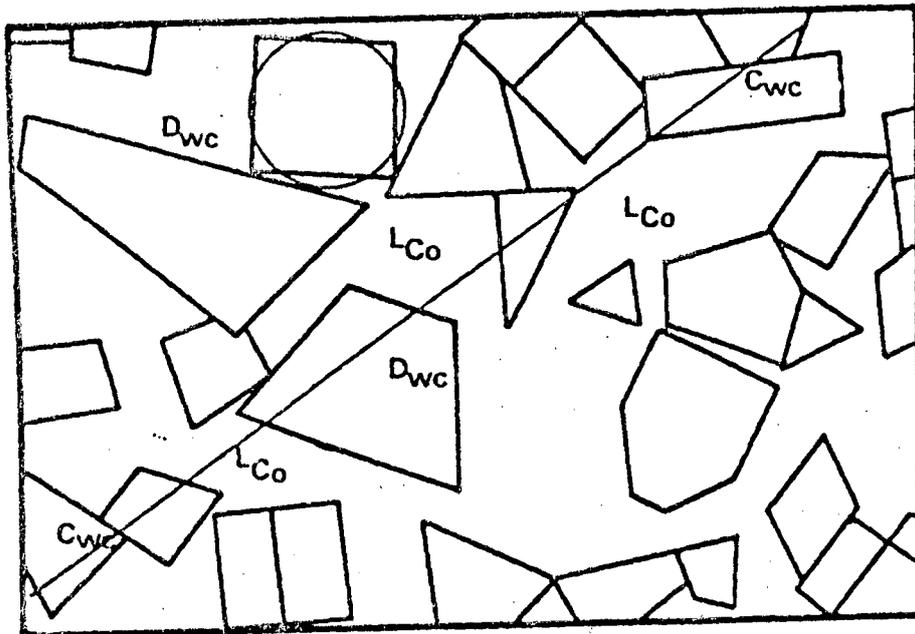
onde:

d_{wc} = comprimento da interceptação da fase carboneto

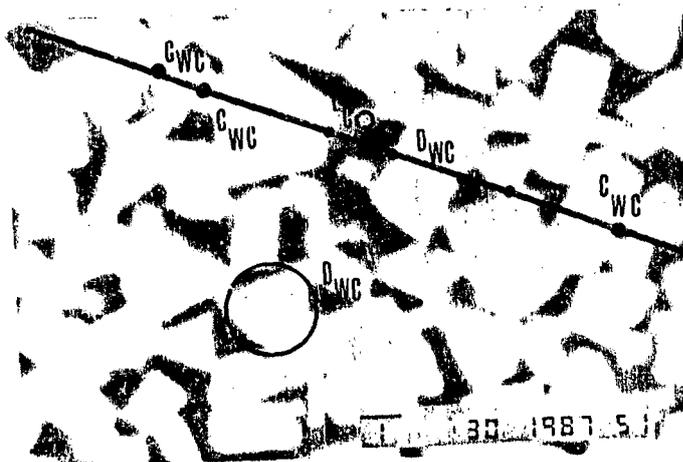
L_{Co} = comprimento da interceptação da fase ligante

V_{Co} = fração volumétrica do ligante

Apenas três das quatro grandezas k , d_{wc} , L_{Co} e V_{Co} são completamente independentes, e os três parâmetros são suficientes para caracterizar a microestrutura. Na figura 77 pode ser vista uma representação destes parâmetros na microestrutura dos metais duros.



(a)



(b)

FIGURA 77 - Representação esquemática da estrutura de um material composto reforçado por partícula, no caso metal duro WC-Co, e definições dos parâmetros, (a) Esquema; (b) micrografia.

8.6 - Significado das tensões internas residuais sobre os resultados

Devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica do WC e do cobalto desenvolvem-se, durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, tensões térmicas na composição do metal duro. A contração térmica do cobalto é de aproximadamente o triplo da do WC, surgindo tensões internas de compressão na fase carboneto e tensões internas de tração na fase ligante /159/. As tensões internas de compressão no WC crescem com o aumento do teor de ligante, valendo, segundo Exner /17/, uma dependência linear $\sigma = 13 \cdot (\%Co)$ entre as tensões de compressão (em MPa) na fase carboneto e o teor de cobalto em peso. Este estado de tensões introduzido durante o resfriamento pode ser modificado por tratamentos térmicos e deformação mecânica. Estas tensões são vistas na fig.78.

Apesar da influência da rugosidade superficial, discutida em /188/ e alguns efeitos na resistência à fratura e ao escoamento, considerados em /189/, nenhuma mudança significativa na dureza ou resistência à ruptura transversal foi observada após a deformação plástica. Por outro lado, o comprimento da trinca nas arestas das indentações de dureza-Vickers reage muito sensivelmente ao tratamento mecânico. Neste método originalmente proposto por Palmqvist /54/, as trincas na direção de compressão tornam-se muito maiores que aquelas na direção normal à carga, indicando um estado de tensões bastante anisotrópico, enquanto trincas de comprimento aproximadamente iguais são obtidas em amostras no estado sinterizado.

Uma influência muito pronunciada do estado de tensões residuais nas ligas WC-Co surge durante o retificado. Tensões de compressão são introduzidas nas regiões próximas à superfície, às quais,

dependendo do teor de cobalto e da severidade do retificado, geram um aumento das tensões na fase carboneto de até 1500 MPa / 7/. Na fase cobalto, as tensões de tração são reduzidas ou convertidas em tensões de compressão. O equilíbrio de tensões é estabelecido por tensões de tração numa certa profundidade abaixo da superfície / 40 /. No polimento, a camada deformada pode ser removida gradualmente até a tensão alcançar um nível constante, correspondente às tensões de equilíbrio térmico. Deste modo foi mostrado que as tensões do retificado chegam a uma faixa de profundidade de 10 a 100 μ m que depende do teor de cobalto e das condições do retificado.

~~A esperada influência das tensões internas sobre a resistência à ruptura por flexão transversal não se mostram até o momento conclusivas. A mudança de tensões na fase carboneto das ligas WC-Co durante a flexão foi estudada por Jaenson /189/. Nestes estudos as descobertas mais interessantes são a histerese nas curvas de tensão deformação e os desvios entre a tensão nominal de descarga e a tensão local na fase carboneto.~~

Vale citar os estudos de /189/ sobre a importância das tensões internas sobre as propriedades dos metais duros.

~~Verifica-se que o limite de escoamento macroscópico dos metais duros pode ser alterado pela presença de tensões internas de origem térmica, que leva a diferentes limites de escoamento macroscópico /189/. Este conceito pode ser intencionalmente manipulado para produzir uma melhora das propriedades mecânicas. Por exemplo: Jung et al /190/ verificaram experimentalmente que uma tensão de compressão superposta dava uma diminuição do desgaste nos metais duros. Na figura 79 podem ser vistas fissuras nos bordos de indentações de dureza Vickers,~~

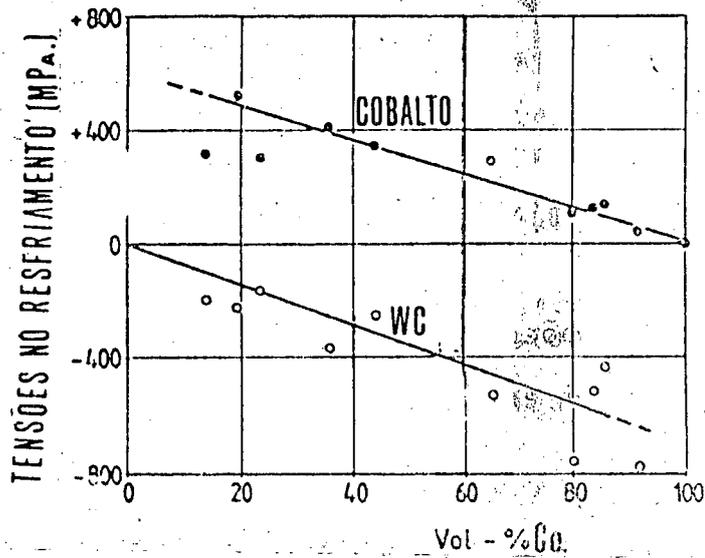


FIGURA 78 - Tensões internas residuais medidas à temperatura ambiente nas ligas WC-Co /7/.

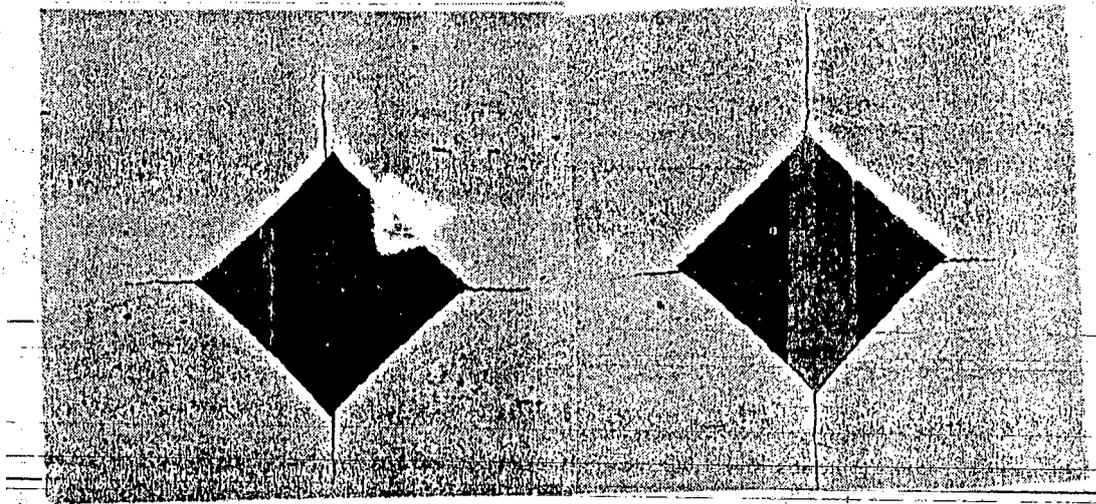


FIGURA 79 - Verificação das tensões internas pelas fissuras nos extremos das indentações Vickers /7/.

CAPÍTULO 9

9. - ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

9.1 - Introdução

Um conhecimento preciso das características mecânicas dos metais duros WC-Co é um fator muito importante, sob o ponto de vista de projeto, pois seu uso está em geral limitado pela sua fragilidade, acompanhada de uma baixa tenacidade e uma extrema sensibilidade a defeitos microestruturais. Devido a isto, componentes de metal duro são geralmente projetados de maneira que em serviço estejam submetidos predominantemente a tensões de compressão. Todavia, como não se consegue eliminar completamente as tensões de tração, as propriedades de tração dos metais duros são consideradas muito importantes.

A avaliação de propriedades mecânicas de tração de materiais frágeis é uma tarefa difícil. O ensaio convencional de tração não é recomendado devido às dificuldades inerentes com materiais de baixa ductilidade. Existem duas opções: Ensaio de Tenacidade à Fratura (K_{IC}), com máquinas rígidas e corpos de prova dispendiosos e de manufatura complexa, ou os ensaios de ruptura transversal por flexão, que pecam por calcular a resistência máxima por uma fórmula da elasticidade, quando muitas vezes se ultrapassa o limite elástico, além de se supor que a fratura se inicia na superfície (mais distante da linha neutra), gerando um erro sistemático no cálculo do valor da resistência.

Existe também um erro aleatório. Verifica-se que, em grande parte, a fratura de corpos de prova frágeis é iniciada pela pre-

sença de defeitos, tais como poros e inclusões, situados abaixo da superfície /191/. Este comportamento não é descrito pelas teorias da elasticidade e nem pelos procedimentos comuns da MFLE (Mecânica da Fratura Linear Elástica). Segundo Roebuck, o início da fratura dependeria de uma combinação do nível de tensão, volume do corpo de prova ou peça, tamanho e orientação da falha. Como as falhas estão distribuídas aleatoriamente dentro do material, quanto ao tamanho e orientação, para uma dada tensão surge uma probabilidade variável de que uma delas se torne crítica e se propague catastróficamente. Enfim, devido a esta variação inerente do material, corpos de prova nominalmente idênticos começam a falhar em cargas diferentes.

Griffith /195/ foi um dos primeiros a sugerir que estas discrepâncias fossem resultado de pequenas falhas dispersas através de todo o material frágil. Ajustando uma distribuição de probabilidade aos dados de resistência, Weibull /196/ desenvolveu um procedimento detalhado para a determinação da importância da geometria do corpo de prova e da distribuição de tensões no ensaio de corpos de prova nominalmente idênticos.

9.2 Fundamentos da distribuição de Weibull

9.2.1 Distribuição de Valores Extremos e de Weibull

Partindo de considerações, eminentemente empíricas, baseadas em ensaios de resistência mecânica dos materiais, Weibull propôs, em 1939, uma função densidade de probabilidade de grande aplicação na confiabilidade de sistemas. Esta f.d.p está representada na

figura 80, sendo dada sua forma mais geral por:

$$p(\sigma) = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\sigma - \gamma}{\alpha} \right)^{\beta-1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \gamma}{\alpha} \right)^{\beta} \right] \quad (37)$$

onde:

α = parâmetro de escala

β = parâmetro de forma

γ = parâmetro de posição

$p(\sigma)$ = função densidade de probabilidade (f.d.p)
(fração de c.p. rompidos na tensão σ).

Entretanto, no ensaio de materiais, em geral os dados são plotados ou analisados acumulativamente para determinar o percentual intacto e o com falha. Por isto, usa-se mais a função distribuição acumulativa de Weibull (F.D.P) para a proporção de corpos de prova que se rompe abaixo da tensão σ , cuja expressão é uma integração da expressão anterior:

$$P(\sigma < x) = \int_0^x p(\sigma) \cdot d\sigma = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \gamma}{\alpha} \right)^{\beta} \right] \quad (38)$$

Na figura pode ser visto que quando o parâmetro de forma da f.d.p de Weibull é igual a 1, distribuição toma a forma exponencial. A característica principal da distribuição exponencial é a "ausência de memória", o que, em termos de confiabilidade, se traduz na propriedades de não envelhecimento, ou seja o risco de falha é constante com o tempo.

Quando $\beta \approx 3,6$ a distribuição de Weibull fica simétrica e pode ser aproximada por uma distribuição normal, tendo neste caso a mesma média e mediana. Os parâmetros de Weibull da expressão (37)

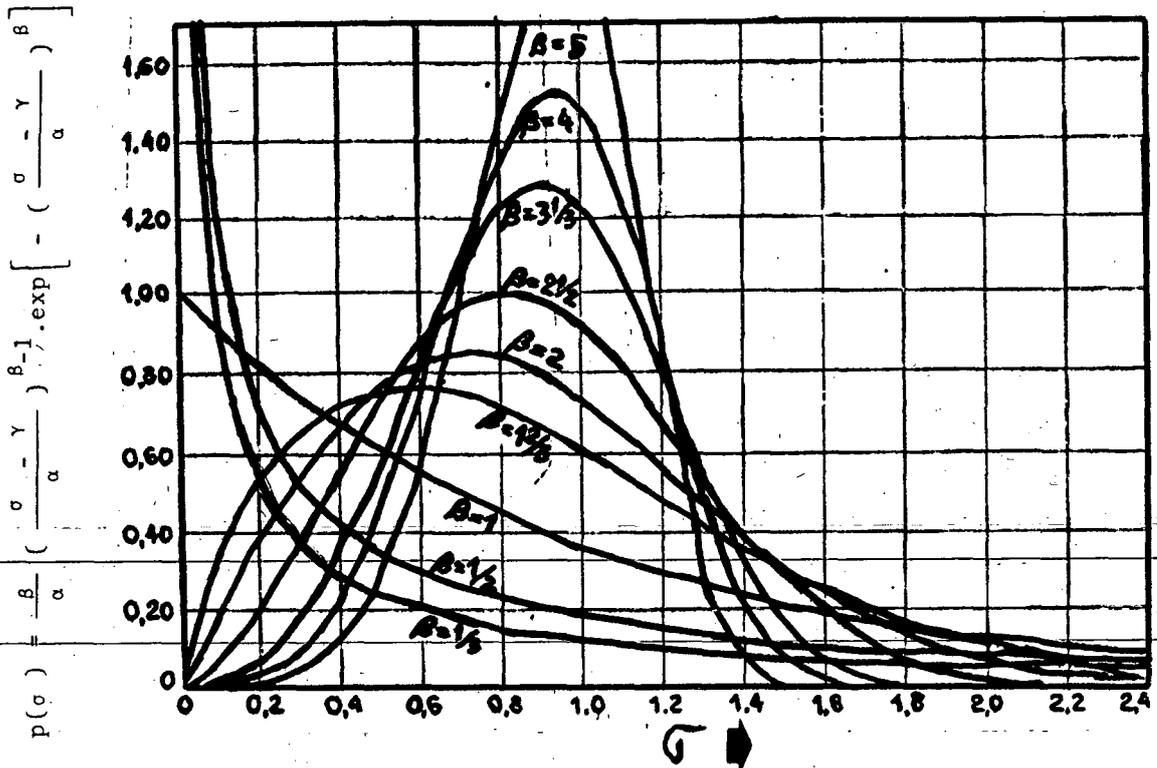


FIGURA 80 - Função densidade de probabilidade de Weibull para diversos valores do parâmetro de forma.

podem ser comparados com os da distribuição normal do seguinte modo: $\ln \alpha$ e $1/\beta$ são análogos à medida e ao desvio padrão, ou seja:

$$V_m(\alpha) = \gamma + \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right) = \sigma_\mu + \sigma_o \cdot \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (39)$$

No ajuste de dados de ensaio, a distribuição de Weibull conta com três parâmetros de ajuste (γ , α e β) enquanto a distribuição normal conta apenas com dois (\bar{x} , desvio padrão). Entretanto o parâmetro de posição é quase sempre nulo. Um valor não nulo de γ significa que se deverá ultrapassar uma certa tensão para ocorrer a ruptura.

Uma propriedade interessante da distribuição de Weibull é quanto à recursividade que o modelo apresenta no que se refere à distribuição do valor extremo mínimo. Dada uma amostra de tamanho n , extraída aleatoriamente de uma população que obedece a fdp de Weibull, a distribuição do menor valor encontrado se dará segundo:

$$P_1(\sigma) = 1 - \left| \exp - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0/n^{1/3}} \right)^\beta \right| \quad (40)$$

ou seja, a distribuição do menor valor é igual à distribuição original, apenas em uma escala reduzida por um fator n . Para um tamanho de amostra elevado, a distribuição do menor valor continua sendo dada pela distribuição de Weibull. A figura 81 representa a distribuição de valores mínimos dada por Weibull a partir de uma amostra originalmente distribuída conforme a distribuição normal.

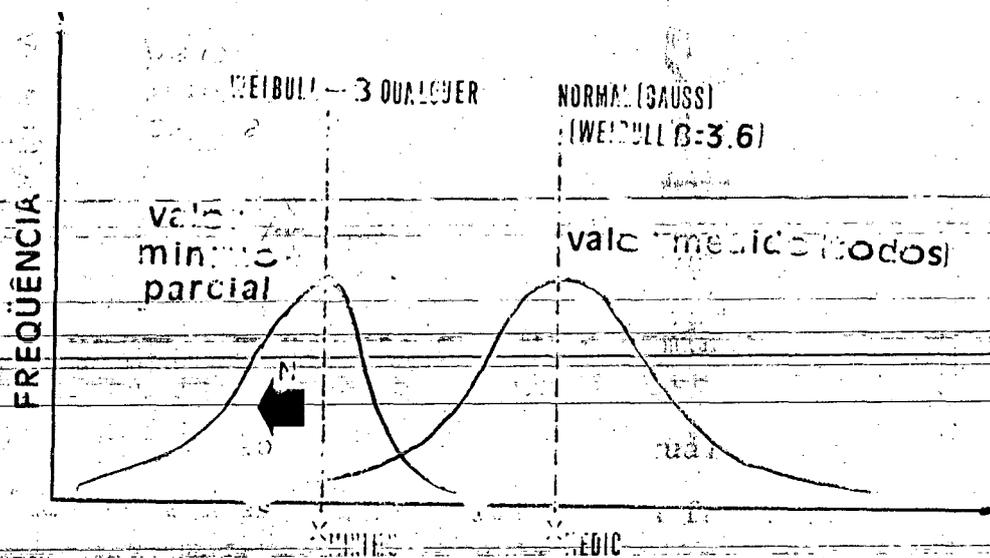


FIGURA 81 - Distribuição do valor mínimo em função da distribuição normal.

Resumindo, a distribuição de Weibull define a probabilidade de ruptura de um grupo de elementos, onde cada um deles pode ser visto como um grupo de elementos menores ou podem ser reunidos para formar um elemento maior sem mudar a lei da distribuição. Nesta discussão, um corpo de prova é considerado tal como uma corrente de muitos elos ou unidades, tais como grãos cristalinos, ligações coesivas, etc. Como uma corrente não é muito mais forte que seu elo mais fraco, a resistência a ser rompida tende a diminuir à medida que seu tamanho físico aumenta. O efeito do tamanho do corpo de prova, aqui é similar ao efeito do tamanho da amostra e o da corrente já discutidos, e a lei que governa a resistência ou falha de um material está intimamente relacionada com a teoria dos valores extremos, da qual faz parte a distribuição de Weibull.

9.2.2 - O modelo de elo mais fraco

Caso se considere que as falhas estão distribuídas de maneira aleatória, com uma certa densidade por volume, então a formulação estatística do problema se torna mais evidente. A resistência pode então ser determinada ou pela falha mais crítica ("elo mais fraco"), ou pelo encadeamento de um grupo de falhas. O modelo do encadeamento é representado pela distribuição normal, entretanto, o modelo do "elo mais fraco", que origina a distribuição de Weibull, tem obtido maior sucesso /197, 198/, principalmente devido à natureza catastrófica da fratura sob tração de materiais frágeis, onde basta quebrar um "elo" e se rompe toda a corrente. Weibull / 196 / segue uma proposta de Frecher, de que a distribuição da falha crítica (elo mais fraco), em um elemento V_0 , de um grande número

ro de materiais é dada por:

$$F_{V_0}(a) = \exp \left[- (a_c/a_1)^{-m/2} \right] \quad (41)$$

onde a_1 e m são constantes do material. A função F_{V_0} , pode ser considerada como a probabilidade da falha crítica de um elemento de volume ser menor com uma falha crítica que causa a fratura. Substituindo o valor de a_c na equação (42) na equação (43), obtém-se a equação (43):

$$K_{1C} = \sigma_f \sqrt{a_c} \cdot Y \quad (42)$$

$$F_{V_0} = \exp \left(- (\sigma_f \cdot Y \cdot \sqrt{a_1} / K_{1C})^m \right) \quad (43)$$

Supondo que a falha com menor resistência leva à falha total, segue-se que a função distribuição da tensão necessária para falha da trinca crítica (probabilidade da trinca crítica resistir à tensão σ_f), pode ser dada por:

$$P_{F,V_0} = 1 - F_{V_0}(a) \quad (44)$$

$$P_{F,V_0} = 1 - \exp \left(- (\sigma_f \cdot Y \cdot \sqrt{a_1} / K_{1C})^m \right) \quad (45)$$

$$P_{F,V_0} = 1 - \exp \left(- (\sigma_f / \sigma_0)^m \right) \quad (46)$$

$$\sigma_0 = K_{1C} / (Y \cdot \sqrt{a_1}) \quad (46a)$$

Para um volume V , tem-se:

$$P_F = 1 - \exp\left(-\left(\frac{1}{V_0}\right) \cdot \int_V \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^m \cdot dV\right) \quad (47)$$

Estudando materiais cerâmicos, Weibull /196/, propôs empiricamente uma forma triparamétrica, criando uma função $g(\sigma)$, denominada função risco de fratura /199/ comite

$$P_F = 1 - \exp\left(-\left(\frac{1}{V_0}\right) \int g(\sigma) dV\right) \quad (48)$$

sendo:

$$g(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{(\sigma_f - \sigma_0)}{\sigma_0}\right)^m & \sigma_f > \sigma_\mu & (48a) \\ 0 & \sigma_f < \sigma_\mu & (48b) \end{cases}$$

onde, para o ajustamento da distribuição, devem ser estimados os seguintes parâmetros:

σ_μ = tensão limite (abaixo da qual a probabilidade de falha é nula)

σ_0 = parâmetro de escala (geralmente selecionado como uma tensão característica, $P_F = 63,2\%$)

m = módulo de Weibull, qual descreve a distribuição de tamanho das falhas e, portanto, a dispersão dos resultados experimentais.

A fórmula acima representa a função de Weibull, com três parâmetros (σ_μ , σ_0 , m). Todavia, uma forma biparamétrica, como a deduzida em (46) e (48) é mais usada para materiais frágeis, onde a tensão limite σ_μ é considerada nula.

9.2.3 - Parâmetro de escala, σ_0 .

Em trabalhos mais recentes /192,200/, este parâmetro vem sendo associado à resistência de um volume unitário, sendo substituído pelo termo σ_{fV} , tensão média para ruptura sob tração de um mesmo conjunto de amostras no ensaio de corpos de prova nominalmente idênticos:

$$\sigma_0 = \sigma_{fV_0} / ((1/m)!)^{1/m} \quad (49)$$

sendo $((1/m)!)!$ a função fatorial de $1/m$; neste caso, Stanley propôs a seguinte expressão para ensaio de flexão /201/:

$$P_3 = 1 - \exp(-((1/m)!) (V/V_0) (\sigma_a/\sigma_{fV_0})^m) \cdot S(V) \quad (50)$$

Se ocorrer um carregamento por flexão em três ou quatro pontos, o volume efetivo sob tensão de tração será substancialmente menor, podendo ser representado por:

$$V_3 = V/V_0 = V/(2(m+1)^2) \quad (\text{flexão em 3 pontos}) \quad (51)$$

ou

$$V_4 = V/V_0 = (V(m+2))/(4(m+1)^2) \quad (\text{flexão 4 pontos}) \quad (52)$$

Supondo, uma série com amostras com $m = 10$, V_3 e V_4 são respectivamente, apenas 0.004 e 0,025 do volume total do corpo de prova sob flexão /202/. Alguns autores conseguiram estabelecer uma correlação entre as tensões nos ensaios de tração e de flexão, para geometrias e materiais específicos /203/.

A expressão (50), representa na forma mais explicita, o efeito da proporção do volume ensaiado. (haverá maior probabilidade de encontrar uma trinca crítica maior com o aumento do volume sob tensão de tração), conforme enunciado por Weibull /196/.

$$(\sigma_1/\sigma_2)^m = (K_2 \cdot V_2)/(K_1/V_1) \quad (53)$$

$$(\sigma_{fV}/\sigma_{fV_0})^m = (V_0/V) \quad (54)$$

tração - uma medida de uniformidade da distribuição de tensões (K = fator de carga V = volume) e σ é a tensão aplicada. Para materiais nos quais a fratura é controlada por falhas superficiais, pode se usar uma relação de área. O efeito do volume, pode ser visualizado melhor pela figura 82.

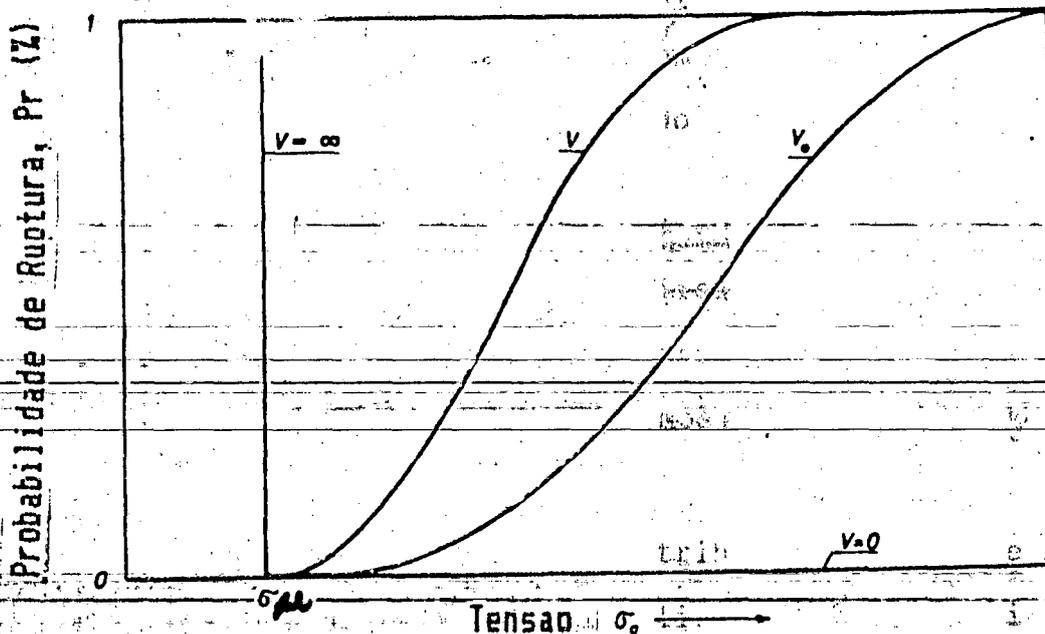


FIGURA 82 - Efeito do volume da amostra segundo a distribuição de Weibull.

9.3 - Estimativa dos Parâmetros da Distribuição.

A estimativa dos parâmetros da distribuição de Weibull não é tão direta como numa distribuição normal. São utilizados diversos métodos, tais como: método gráfico, método dos Mínimos Quadrados, método da Máxima Verossimilhança, método dos Momentos e técnicas iterativas que selecionam os valores do parâmetro que dê menor desvio no teste de qui-quadrado. Uma comparação desses e outros métodos pode ser vista em /197,200/ e embora pareça que as técnicas de ajuste de Mínimos Quadrados e o método da Máxima Verossimilhança sejam melhores, não há ainda uma evidência geral de que uma destas técnicas seja significativamente melhor.

Neste trabalho foi elaborado um programa computacional onde os parâmetros foram estimados pela técnica de Mínimos Quadrados e pelo método da Máxima Verossimilhança.

A expressão (48) foi linearizada através de uma dupla logaritimização:

$$\log \log (1 / (1 - P_V(\sigma_i))) = m \cdot \log \sigma_i + \log (c \cdot V / V_0 \cdot \sigma_0^m) \quad (55)$$

onde $c = \log(e)$. A probabilidade acumulada do i -ésimo menor valor de resistência foi aproximada por:

$$P_V(\sigma_i) = i / (N + 1) \quad (56)$$

onde N é o número total de amostras, i é o número serial em ordem crescente dos valores de σ_i . Apesar de existir outras opções menos tendenciosas /208/ a expressão (12) foi escolhida visando uma maior comparatividade com dados da literatura.

Maiores detalhes sobre o algoritmo usado para estimar os parâmetros através do método da Máxima Verossimilhança podem ser vistos em /204/.

A aderência à distribuição de Weibull aos dados experimentais foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e pelo coeficiente de correlação linear, mais adequados ao tamanho da amostra e técnicas de ajuste.

9.4 - Resultados da Aplicação do método sobre os dados Experimentais

As figuras 83 e 84 mostram, respectivamente, a distribuição de Weibull da probabilidade de ruptura acumulada, para as duas amostras granulométricas, em função das diferentes composições de cobalto, com as respectivas retas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Uma apresentação mais completa dos resultados após o tratamento estatístico pode ser vista no anexo III.

Comparando as estimativas MMQ e de "Máxima Verossimilhança" vemos que, em algumas ligas, apesar da boa concordância dos valores do parâmetro de escala σ_0 pelos dois métodos, verifica-se em algumas composições uma diferença na estimativa do parâmetro de forma, isto é, o Módulo de Weibull, m . Segundo Stone /204/, esta diferença deve-se a um erro sistemático, que ocorre no algoritmo usado neste trabalho, para o método de Máxima Verossimilhança, em casos da amostra ser menor que 7 corpos de prova. Dessa maneira, apesar da conhecida objetividade e confiabilidade do método da máxima verossimilhança na obtenção dos parâmetros de Weibull, neste caso a estimativa pelo método dos mínimos quadrados se revelou mais correta.

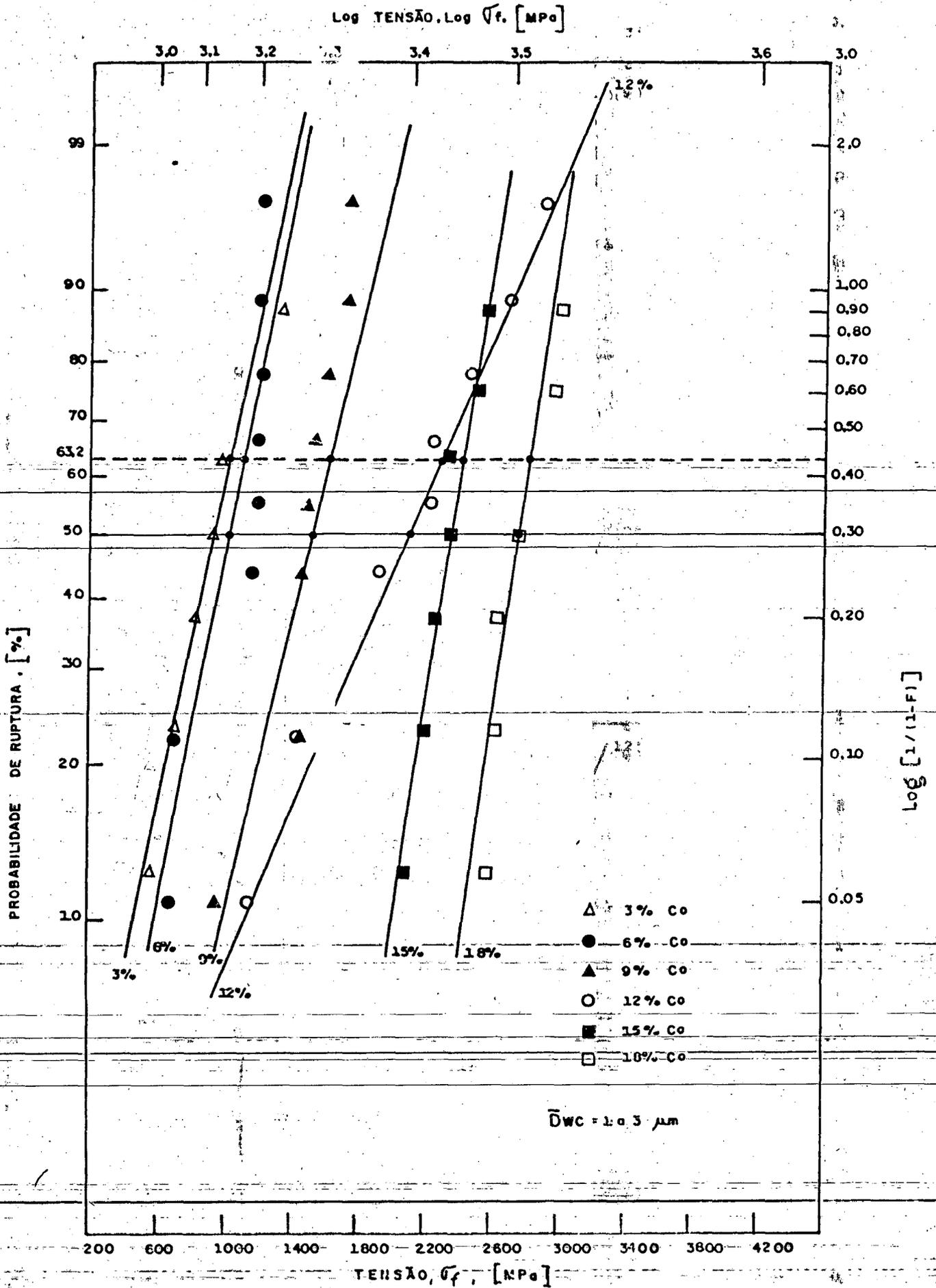


FIGURA 83 - Probabilidade acumulada σ_f ($\bar{D}_{wc}=1.03\mu m$).

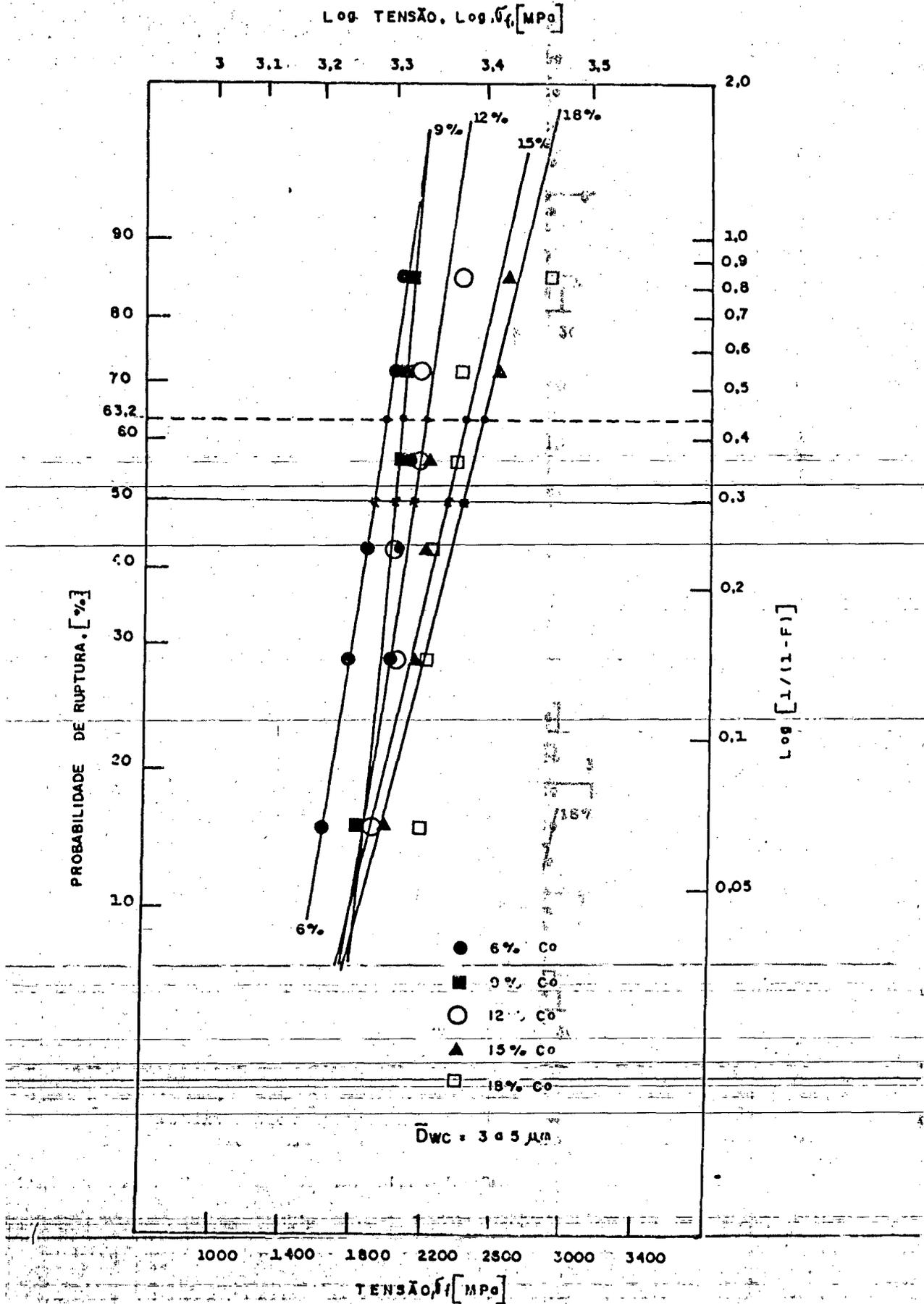


FIGURA 84 - Probabilidade acumulada σ_f ($\bar{D}_{wc}=3a5\mu\text{m}$).

9.5 - Discussão

Os valores do módulo de Weibull para as diversas composições estudadas são comparáveis com os encontrados na literatura. Gurland /209/ encontrou $m = 4$, Exner /198/ $m = 3$ a 20, Amberg /210/ $m = 8$ e Chermant et al /183/ $m = 3$ a 20, como valores médios em diversas ligas WC-Co. Os valores relativamente grandes de algumas composições estudadas serviram para confirmar a natureza uniforme do material estudado.

Correlação Parâmetros de Weibull - Microestrutura : Ao considerar o módulo de Weibull, m , uma indicação da dispersão dos defeitos que levam à fratura, buscou-se uma correlação entre m e os parâmetros microestruturais que controlam a iniciação ou pelo menos, a propagação da fratura. Segundo Chermant et al /183/, em geral, m aumenta com a fração volumétrica de Co e para uma fração volumétrica, será maior no material com menor granulação, o que não foi totalmente verificado neste trabalho.

As figuras 85 e 86 mostram que esta análise não é tão simples. Como já foi discutido anteriormente, a resistência das ligas WC-Co é muito influenciada pelos concentradores locais de tensão, tais como: contatos WC-WC, estrutura cristalina e caminho livre médio através da fase ligante. A microestrutura, conforme mostrado nas figuras 77a e 77b, está intimamente relacionada com as condições de mistura, moagem, sinterização e elementos refinadores de grão.

Correlação Parâmetros - Condições de Ensaio : Apesar das falhas do ensaio de flexão para a avaliação da resistência à ruptura em materiais frágeis, a dispersão mostrou-se tolerável e possível de ser tratada estatisticamente, mesmo sem nenhuma conversão da tensão de flexão para uma tensão equivalente sob estado de tração uniaxial convencional.

A influência da retificação e polimento nas tensões internas, apesar de já destacada em /211/, não foi considerada nem corrigida com alívio de tensões, devido o risco de fragilização do ligante por envelhecimento /193/.

Embora os ensaios tenham sido efetuados com velocidade constante de aplicação da carga, a sua variação também pode influenciar a tenacidade à fratura do material, K_{IC} , o que alteraria o valor dos parâmetros da distribuição.

A aderência da distribuição de Weibull aos dados experimentais deve ser analisada tendo em conta alguns fatores limitadores de um uso mais geral, tais como os citados por Evans /206/ e representados na figura 87.

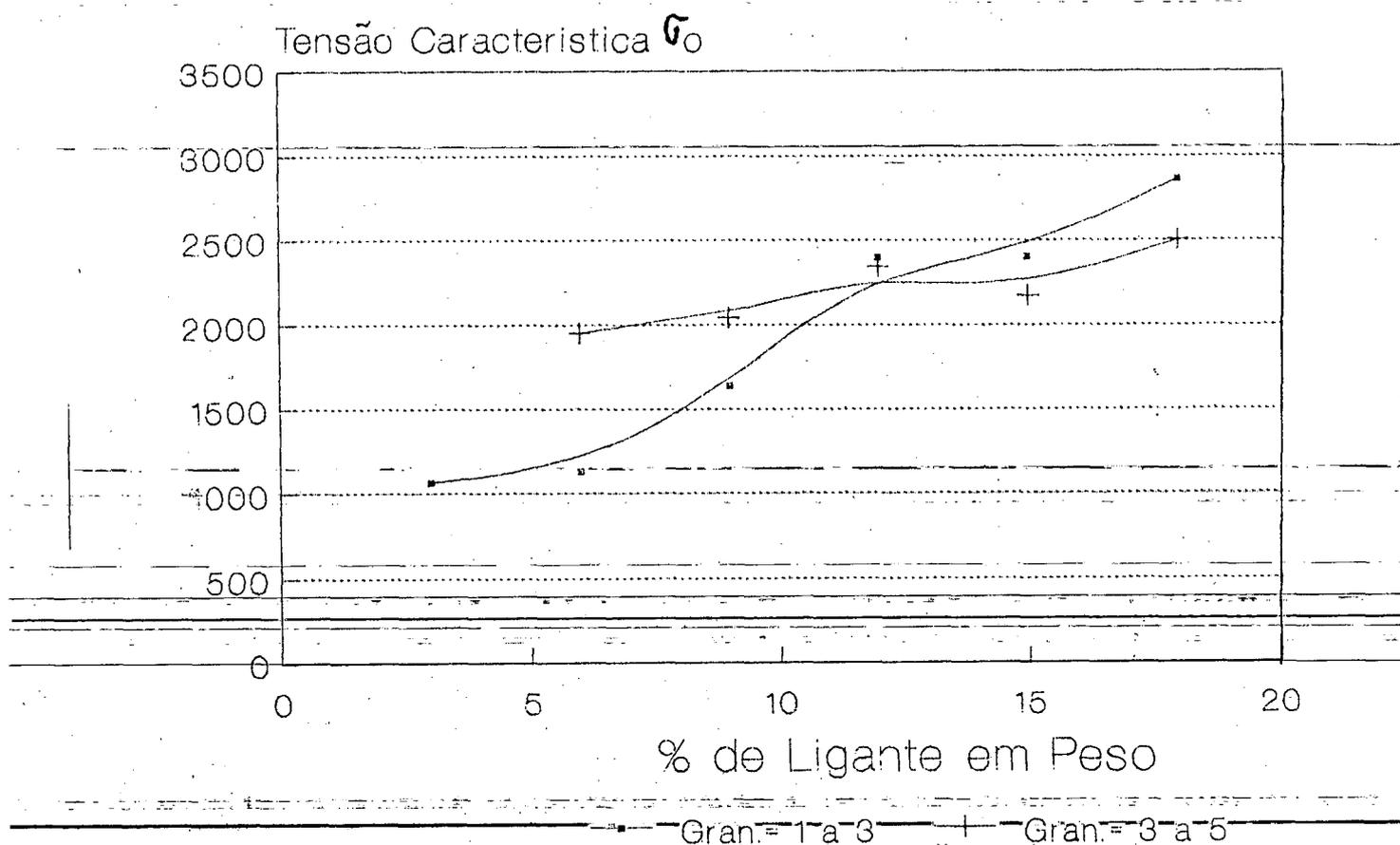


Figura 85 - Variação da tensão característica, σ_0 , com a % de C₀ e Granulometria WC.

Mod. Weibull x % ligante

Metal Duro WC-Co

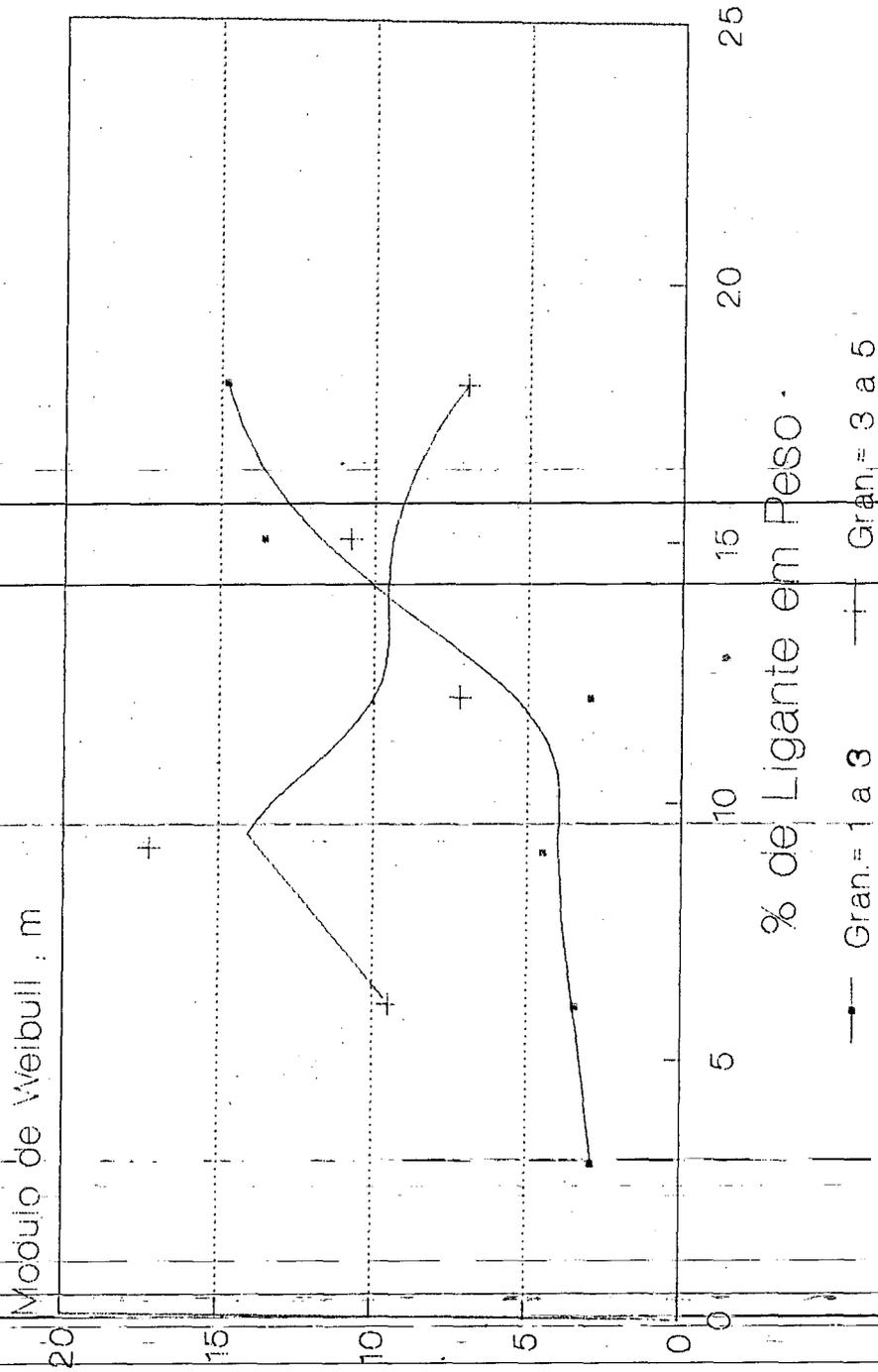


Figura 86 - Variação do Módulo de Weibull, m, com a %Co e granulometria WC, para as ligas estudadas.

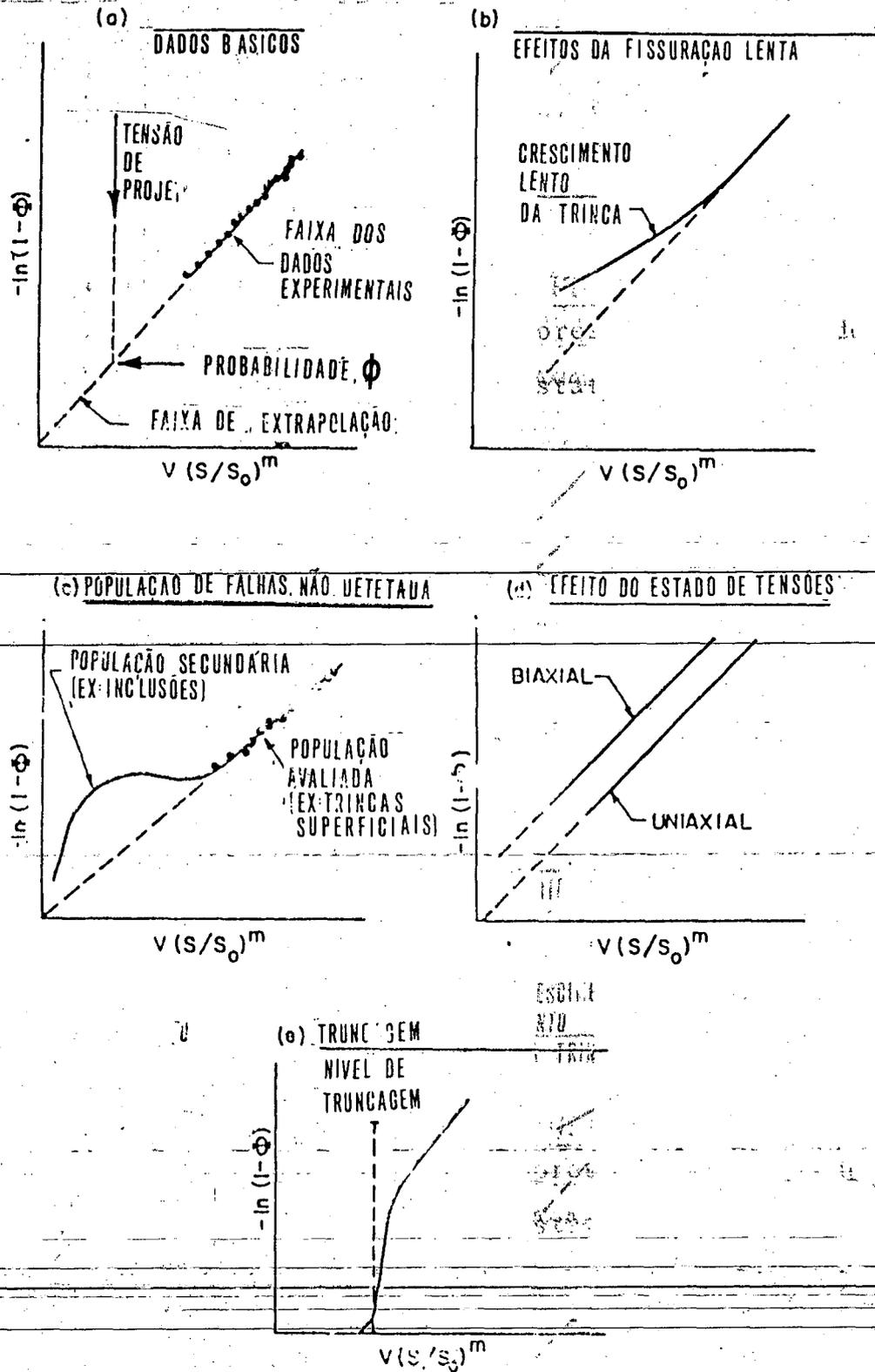


FIGURA 87 - Esquema de alguns fatores limitadores do uso direto da abordagem estatística.

CAPÍTULO 10

Conclusões

1. - O método empregado para a produção do pó de cobalto extra fino, a partir da redução do óxido, mostrou levar a um crescimento exagerado do tamanho de partículas, para as condições de redução empregadas. A redução deveria ser feita em leito fluidizado, reduzindo o tempo e a temperatura da redução para obter-se um pó mais fino do cobalto.

2. A principal consequência do uso do pó de Co com granulometria excessiva foi o aparecimento de "lagos" de ligante na microestrutura e aparecimento de fases subestequiométricas, como a fase eta, através de um desequilíbrio estequiométrico localizado.

3. Comparando os dois métodos de mistura e moagem utilizados neste trabalho, a moagem com moinhos de bolas produziu uma mistura mais homogênea que a mistura em moinhos do tipo "mortar". Todavia a utilização de esferas de aço no moinho de bolas levou a uma contaminação apreciável com ferro, sendo mais indicado o uso de bolas de metal-duro, como feito industrialmente.

4. De acordo com a dilatométrica, boa parte do encolhimento dos compactados WC-Co ocorre em fase sólida, com a sinterização na presença da fase líquida desempenhando um papel final de densificação e enriquecimento do sinterizado.

5. A sinterização sob uma atmosfera controlada de hidrogênio dificultou muito mais o controle do teor final de carbono do que a sinterização em vácuo, embora a última leve a uma maior perda do cobalto da fase ligante.

- 6 - O valor da dureza Vickers HV15 variou linearmente com o teor de cobalto, com a granulação mais fina apresentando maior dureza para uma mesma composição. A dureza HV das ligas WC-Co estudadas mostrou-se menos influenciada que a resistência à Flexão quanto a presença de poros e fases intermetálicas, bastes prejudiciais a qualidade dos metais duros.
- 7 - No ensaio de flexão transversal sob três pontos, a tensão de ruptura transversal aumentou com um maior teor de cobalto, alcançando, porém, um máximo para as amostras WC-12%Co com granulação grosseira ($\bar{D}_{wc} = 3$ a $5 \mu\text{m}$). A tensão de ruptura transversal representou o valor de tensão com 50% de probabilidade de ruptura. A tensão característica, $\bar{\sigma}_0$, ($P = 63,2\%$) mostrou o mesmo comportamento.
- 8 - Os resultados experimentais da resistência à flexão transversal das ligas WC-Co produzidas, mostraram uma dispersão de valores bem descrita pela distribuição de Weibull, confirmando o modelo do elo mais fraco ao invés do modelo de encadeamento, ou seja, a resistência dos metais duros **mostrou-se controlada** pelo maior defeito estrutural presente, tais como poros, inclusões, granulação grosseira e contatos WC-WC, etc.
- 9 - Embora muito influenciado pelo processo de fabricação, o módulo de Weibull, m , tende a aumentar com o teor de ligante, confirmando outros trabalhos que o correlacionam com o grau de formação de contatos WC-WC.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- /1/ - BENESOVSKY, F., Hartmetalle, em "Ulmans Encyclopädie der Technischen Chemie", vol. 12 - Verlag Chemie, Weinheim, Austria, 1981, pp. 121-152.
- /2/ - BENESOVSKY, F., Hartmetalle, seine Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen, em "Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe", 2^a ed, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1980, pp. 121-152.
- /3/ - SKAUPY, F. Metalkeramik, 4^a Ed. Verlag Chemie - Weinheim-1950
-
- /4/ - Metall-Fabrikationges., DT-286.184, 1914 (citado em /1/).
-
- /5/ - Metall-Fabrikationges., DT-289.006, 1914 (citado em /1/).
- /6/ - Patent-Treuhand-Ges., DT. 289.066, 1914 (citado em /1/).
- /7/ - EXNER, H. E., Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides International Metals Reviews, 1979, n°4, pp. 149-173.
-
- /8/ - FUCHS, G., Kopietz, A., DT 729.502, 1929.
- /10/ - FRIED. Krupp AG, DT 622.347, 1931.
- /11/ - Firth Sterling Steel Corp., US 1973428, 1932.
- /12/ - KIEFFER, R., BENESOVSKY, F., Hartmetalle - 1^a ed. Springer Verlag, Viena e Austria - 1965.
-
- /13/ - KALISH, H., Status Report on Cutting Materials, Metal Progress - Nov. 1983.
-
- ~~/14/ - SVERIGES STANDARDISERINGKOMMISSION, Powder Metallurgy Metal-Inormcentralen - Handbook 6E/1978, Estocolmo - Suécia.~~
-
- /15/ - HOLLECK, H., KUHLE, Ch., Hochverschleissfeste, Binderfreie Carbid/Borid Werkstoffe, Proc. 11^o Int. Plansee Seminar-1985, Vol.1, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pg.914.
-
- /16/ - BENESOVSKY, F., Karbide, em "Ulmans Encyclopädie der Technischen Chemie", vol. 9, Verlag Chemie, Weinheim, Austria, 1975. pp-122-136.

- /17/ - HANSEN, M., ANDERKO, M., Constitution of Binary Alloys - Ed. Mc Graw-Hill, Londres, 1958.
- /18/ - LAY, S. et al.- Mécanismes de Déformation des Carbures Refractaires-Application aux Composites Carbure de Tungstène-Cobalt., J. Microsc. Spectrosc. Eletron., Vol. 11, 1986, 179-194.
- /19/ - BOLTON, J. D. et al., Plastic Deformation Mechanisms in Tungsten Carbide, J. of Materials Science 15 (1980) 3150-3156.
- ~~/20/ - LEE, M., GILMORE, S., Single Crystal Elastic Constant of Tungsten Monocarbide., J. of Materials Science 17 (1982) 2657-2660.~~
- /21/ - TAKAHASHI, E. et al., Determination of the Slip Systems in Single Crystals of Tungsten Monocarbides - Phil. Mag. 12, 1965, pp. 1-8.
- /22/ - BENESOVSKY, F., Gleitlinien in Karbidkristallen, Prakt. Metallographie 3, 1966, pp. 126-127.
- /23/ - JOHANNESON, T, et al., On the Plasticity of Tungsten Carbide, Phis. Stat. Sol. (a) 16, 1973, 615.
- /24/ - ARNDT, R., Platizität von Hartmetallen auf WC-Co Basis - Z. Metallk. 63, 1972, 274.
- ~~/25/ - BINDER, F., Refractory Metallic Hard Materials, Radex-Rundschau, 1975, pp. 531-557.~~
- /26/ - RAMQVIST, L., Jernkontorets Ann., 1969, pp. 153-159 (em /7/).
- /27/ - CHATFIELD, Ch., The Influence of Carbide Grain Size on the Hot Hardness of Polycrystalline Tungsten Carbide and WC-Co Cemented Carbides - Powder Metallurgy International, Vol. 17 n° 3, 1985, pp. 113 a 115.

- /28/ - LEE, M., High Temperature Hardness of Tungsten Carbide, Metallurgical Transactions A, vol. 14A, Agosto 1983, pp. 1625-1629.
- /29/ - DOI, H. et al., A Systematic Investigation of Elastic Moduli of WC-Co Alloys, Met. Trans. 1, 1970, pp. 1417-1425.
- /30/ - RUDIGER, O. et al., Über die Wärmeleitfähigkeit im System WC-Co, Techn. Mitt. Krupp 18, 1960, pp. 19-24.
- /31/ - MYOSHI, A., HARA, A., High Temperature Hardness of WC, TiC, TaC, NbC and Their Mixed Carbides, Funtai Oyobi Fummatsuyakin (Journal Japan Society of Powder Metallurgy), 12, 1965, pp. 78-74, citado em /7/ e /28/.
-
- /32/ - LEE, H., GURLAND, J., Mat. Sci. Eng. 33, 1978, 125, citado em /7/.
- /33/ - ARONSON, B., ARCHAN, L.J., Niobium in Cemented Carbides - Proc. Conference on Niobium Uses - CBMM, 1983, pp. 637-652.
-
- /34/ - GREWE, H., KOLASKA, J., Cobalt-substitution in technischen Hartmetalle, Proc. 11th. International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pp. 845-876.
- /35/ - PETERS, C., BRABYN, S., Properties of Nickel substituted Hardmetals and their Performance in Hard Rock Drill Bits - ibid, pp. 877-886.
-
- /36/ - NISHIGAKI, K. et al., Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 8 ed. H.H. Hausner, 627, 1974, Princeton, NJ, EUA.
-
- /37/ - HOLLECK, H., THUMMLER, F., Kernforschungszentrum Bericht, Karlsruhe, Kfk-Ext. 6/78-1, 1978.
-
- /38/ - AGTE, C., Neue Hütte, 1957, 2, 537 (citado em /7/).
-
- /39/ - MOSKOVITZ, D. et al., Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 5, ed. H.H. Hausner, 225, 1971, Plenum Press, EUA.
-
- /40/ - PRAKASH, L., Weiterentwicklungen von Wolframcarbide Hartmetall unter Verwendung von Eisen-Basis-Bindelegierungen, tese de doutoramento, Fakultät für Maschinenbau-Universität Karlsruhe, RFG, 1978.

- /41/ - diversos - Kobalt, em "Ullmans Encyclopädie der Technischen Chemie"-Verlag Chemie, Weinheim/Austria, 1981, pp.269-285.
- /42/ - TIKKANEN, M. H. et al., Powder Metall., 1975, 18, 259 (citado em /7/).
- /43/ - FISCHMEISTER, H., EXNER, H., Plansee Pulvermetall, 1965 pp. 13-17.
- /44/ - diversos - Cobalt Monography, Eds Centre d'Information du Cobalt, Bruxelles, 1960.
- /45/ - RAUTALA, P., NORTON, J., On the System Tungsten-Cobalt-Carbon, J. Metals 4, Trans. AIME 194, pp. 1045, 1952.
- /46/ - GRUTER, H., Untersuchungen über die Co-C, Co-W und Co-W-C Systeme, Tese de doutoramento, Universität Münster, RFA, 1959.
- /47/ - POLLOCK, C., STADELMAIER, H., The Eta Carbides in Fe-W-C and Co-W-C Systems, Metall. Trans.1, 1970, 4, pp.767-770.
- /48/ - HAGLUND, B., UHRENIUS, B., Met. Progress., 1976, 110/8/, 40.
- /49/ - UHRENIUS, B. et al., Scand. J. Metall., 1976, 5, 49 /7/.
- /50/ - HARSTA, A. et al., Acta Chem. Scand., 1977, 31-A, 260, (citado em /7/).
- /51/ - JOHANSSON, T., UHRENIUS, B., Met. Sci., 1978, 12, 83.
- /52/ - PASTOR, H. et al., New Experimental data in the C-Co-W, C-Fe-W, C-Fe/Ni-W, C-Co/Ni-W Systems and Their Applications to Sintering Conditions, Proc. 11^o Plansee International Seminar, Vol.2, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, pg. 509-525.
- /53/ - WESTIN, L., FRANZEN, Th., Scand. J. of Metall., 8,5,1979, 205-215.
- /54/ - EXNER, H., GURLAND, J., A review of Parameters Influencing some Mechanical Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys, Powder Metall., 13, 13-31, 1970.
- /55/ - LENEL, F., Powder Metallurgy, Princeton, NJ-EUA, MPIF, 1980.

- /56/ - SUZUKI, H., KUBOTA, H., The Influence of Binder phase Composition on the Properties of WC-Co Cemented Carbides, Planseeberichte Pulvermetallurgie, 14, pp. 96-109, 1966.
- /57/ - DOI, H. et al., J. Soc. of Mat. Sci. of Japan 5, 1972, 207, (em /59/).
- /58/ - NISSENHOLTZ, Z. et al., Planseeberichte Pulvermet. 22, 1974, 81, (citado em /59/).
- /59/ - YANG, J., Formation of Anomalous Large Grains in WC-Co Alloy Observed by Co Infiltration. Powder Metallurgy International, Vol.18, nº2, 1986, pp. 62-24.
-
- /60/ - EDWARDS, R, et al., Proc. Ist. Plansee Seminar, 232, 19552, Reutte, Planseewerk, cit. em /7/.
-
- /61/ - HOFFMANN, A. et al., Metall., 1974, 28, 661 citado em /63/.
- /62/ - OSTER., Patente nº 175.708 citado em /63/.
- /63/ - RUDIGER, O., I Bindemetall - ein Problem der Hartmetallforschung. Powder Metall. Int., 15, 1983, Mitt. Auss. Pulvermetall., pp. 4-6.
- /64/ - HO-YI, YANG, J., Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of WC-Co Hardness, Proc. of 11th. International Plansee Seminar, 2, Metallwerk Plansee, Reute, Austria, 1985, pp. 679-686.
- /65/ - GREWE, H., KOLASKA, J., Gezielte Einstellung von Lösungszuständen in der Bindephase Technischer Hartmetalle und Folgerungen daraus, ibid, pp. 509-527.
-
- /66/ - FUKATSU, T., Funtai Oyobi Fummatsuyakin (Journal Japan Society of Powder Metallurgy), 12, 1965, pp.78-74 (em /71/).
-
- /67/ - PETRLIK, M., TÖMA, H., Bestimmung des Kohlenstoff- und Wolframgehalts in der Kobaltverbindungsphase bei WC-Co-Hartmetallen bei 1200°C an hand der Kohlenstoffaktivität und des

- Gleichgewichtsdiagramme, Proc. 10^o International Plansee, Reutte, Austria, 1983, pp. 949-960.
- /68/ - FREYTAG, J., EXNER, H., The Influence of Tungsten and Carbon Additions on the Sintering and the Magnetic Properties of WC-12Co Cemented Carbides, em Modern Developments in Powder Metallurgy, 1978, Ed. MPIF, pp. 511 a 523.
- /69/ - BROOKES, K., World Directory and Handbook of Hardmetals, 3^a Ed, 1982, Engineers Digest and International Carbide Data, Londres.
- /70/ - FREYTAG, J., et. al., Z. Metallkunde, 69, 1978, pp. 546-549. Citado em (68).
- /71/ - MARITZEN, W. et al., Lattice Parameters and Saturation Magnetization of WC-Co Alloys - powder Metallurgy International Vol. 17, n^o2, 1985.
- /72/ - JONSSON, H., Scand. J. Metallurg., 23, 1975, 220-224, (citado em /65/).
- /73/ - JONSSON, H., ARONSSON, B., J. Inst. Metals, 97, 1969, pp. 281-288, (em /71/).
- /74/ - SARYN, C., JOHANSSON, TH., On the Deformation of WC-Co Cemented Carbides. Metal Science, 1975, Vol. 9, pp. 472-476.
- /75/ - KRAWITZ, J. et al., Science of Hard Materials, Ed. J. Gurland, Plenum Press NY, EUA, 1983, pp. 973-89.
- /76/ - VASEL, et al., Binder Deformation in WC-(Co-Ni) Cemented Carbide Composites, Metallurgical Transactions A, vol. 16A, dez. 1985, pp. 2309-231.
- /77/ - ROEBUCK, B., ALMOND, E., Proc. Recent. Adv. in Hardmetals - Production, Loughborough University, Met. Powder Report, 1979.
- /78/ - DRAKE, E., KRAWITZ, A., Metallurgical Transactions A, 1981, vol. 12A, pp. 505-13, (citado em /76/).

- /79/ - BRABYN, S. et al., Proc. 10th International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1981, vol. 12, pp. 675-92.
- /80/ - GURLAND, J., BARDZIL, P., Relation of Strength, Composition and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys. Trans. AIME, fev-1985, Journal of Metals, pp. 311-315.
- /81/ - DOI, H. et al., Trans. J. Inst. Met., 9, 1968, pp. 616, (citado em /76/).
- /82/ - LEE, J., GURLAND, J., Hardness and Deformation of Cemented Tungsted Carbides- Materials Science and Engineering, 33, 1978, pp. 125-133.
- ~~/83/ - GURLAND, J., NORTON, J., Role of Binder Phase in Cemented Carbide-Cobalt-Alloys - Trans. AIME, 1952, 194, p. 1051.~~
- /84/ - FISCHMEISTER, H., EXNER, H., Zur Gefügeabhängkeit der Eigenschaften von Wolframkarbid-Kobalt Legierungen., Archiv. Eisenhüttenwes, 87, 1966, 489.
- /85/ - BARTOLUCCI, S., SCHLÖSSIN, H., Plastic Deformation Preceding Fracture in Tungsten Carbide-Cobalt Alloys, - Acta Metallurgica, vol. 14 março de 1966, pp.337-339.
- /86/ - VOIGT, K., VOIGT, U., Untersuchungen zu Bindemetall Zusammensetzungen der WC-Co Hartmetalle, Neue Hütte, 19, 1974. pp. 103-107.
- ~~/87/ - VRAVDA, J., Influence of Carbon Content on Rate of Grain Growth in Sintering of WC-11Co Hardmetall, Technical Note, Powder Metallurgy, 1984, vol.27, nº 2, pp.115.~~
- /88/ - RAMQVIST, L., Wetting of Metallic Carbides by Liquid Copper Nickel, Cobalt and Iron, Int. Journal of Powder Metallurgy, 1, /4/, 1965.

- /89/ - TIKKANEN, M. et al., Wetting Problems in Connection with Physics of Sintering, vol. 3 n° 1, pp. 1 - 28, 1971.
- /90/ - UPADHYAYA, G., Wetting of Ceramics by Metal-Ceramic Composites, ed. G. Upadhyaya, Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam, 1984.
- /91/ - ROSSINGTON, D. et al., Reviews of High Temperature Materials 1, 1971, 9.
- /92/ - VAN VLACK, L., Metals Engineer Quart., 5, 1965, 7. (citado em /90/).
- /93/ - LUMPKINS, Jr. E., A Theoretical Review of the Copper Infiltration of PM Components - Powder Metallurgy International, vol.17, n° 3. 1985.
- /94/ - BROPHY, J.; ROSE, R.; WULLF, J., Ciência dos Materiais - vol.2 Propriedades termodinâmicas, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1972.
- /95/ - SCHATT, W., Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe VEB Deutsche Verlag Grundstoffe Industrie, Leipzig, 1979.
- /96/ - EXNER, H., FISCHMEISTER, H., Gefüge von Wolframcarbid-Cobalt Sinterlegierungen, Arch.Eisenhütewes.37, 1966, pp. 417-26.
- /97/ - GURLAND, J., Observation on the Structure and Sintering Mechanism of Cemented Carbides, Trans.-AIME, 215, 1959, pp.601-8
- /98/ - WHALEN, T., HUMENIK Jr. M., Sintering in the presence of a Liquid Phase, Proc. Sintering Conference - 1965-EUA, pg. 715-745 e Trans.-AIME-218, 952, 1960.
- /99/ - FISCHMEISTER, H., Discussão do artigo em /98/, pg. 744.
- /100/ - SCHINTLMMEISTER, W. - Das Sinter, em "Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffen", Ed. F. Penesovsky, Metallwerk Plansee AG Austria, 1980, pp. 41 a 58.

- /101/ - SANSONOV, G., Proc. 6th. Plansee Seminar on High Temperature Materials, Ed. F. Benesovsky, 10, 1969, Reutte, Metallwerke Plansee, (citado em /7,88-90/).
- /102/ - GORETZKI, H, et al., Einfluss der Elektronen Konfiguration auf der Benetzungsverhalten von Hartstoff mischkristallen. Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 4, Ed. H Hauser, Plenum Press, NY, 1971, p. 327.
- /103/ - KINGERY, W, J., Am. Ceramic Society, 37, 42, 1954, (citado em /155/).
- ~~/104/ - SANSONOV, G. et al., - Tungsten Carbides (em russo) - Naukova Dumka, K. , 1974, p. 60, (citado em /90/).~~
- /105/ - LISOVKII, A. F., Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 1977, 156, 611, (citado em /7/).
- /106/ - PETZOW, G., KAISSER, W., Basic Mechanisms of Liquid Phase Sintering em "Sintered Metall Ceramics Composites", Ed. G. S. Upadhyaya - Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984, 51-70.
- /107/ - GERMAN, R., D'ANGELO, K., Enhanced Sintering Treatments for Ferrous Powders, International Metals Review , 1984, vol. 29, nº 4, 249-272.
- /108/ - HEADY, R. B., CAHN, J. W., Metall. Trans., 1970, 1, 185-189, (citado em /167/).
- ~~/109/ - GREENWOOD, G., Acta Metall., 1956, 4, 243-248, (citado em /167/).~~
- /110/ - MEREDITH, B., MILNER, D., Densification Mechanisms in the Tungsten Carbide-Cobalt System, Powder Metallurgy, 1976, nº 1, 38-45.
- /111/ - CANNON, H. S., LENEL, F., Proc. Ist. Plansee Seminar, 1952 Reute, Austria, Metallwerk Plansee, (citado em /171/).

- /112/ - KINGERY, L. et al., Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase, I-theory, J. App. Physics, 1959, 30, 305-307.
- /113/ - KOSMA, L. et al., Powder Metall., 24, 1981, 7-11 (citado em /106/).
- /114/ - FISCHMEISTER, H., GRIMVALL, G., Ostwald Ripening, A survey Reprint do autor sem citar publicação.
- /115/ - EXNER, H., FISCHMEISTER, H., Coarsening of Two-Phase Structures, Z. Metallkunde, 57, 1966, pp. 187-93.
- /116/ - UNDERWOOD, E., Quantitative Stereology, Addison-Wesley, Ma-EUA, 1970.
- /117/ - GERMAN, R., The contiguity of Liquid Phase Sintered Microstructures, Metallurgical Transactions A - vol 16A, Julho 1985, p. 1247
- /118/ - ONDRACEK, G., Science of Sintering, Ed. Vieweg, RFA, vol. 15, pp. 91-99.
- /119/ - GURLAND, J., Observation on the Structure and Sintering Mechanisms of Cemented Carbides, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, vol. 215, pp. 601-608, agosto 1959.
- /120/ - GRATHWOHL, G., WARREN, R., Materials Science Engineering, 1974, 14, pp. 55-65.
- /121/ - SNOWBALL, R., MILNER, D., Densification Process in the WC-Co System, Powder Met. 11, pp. 23-40, 1968.
- /122/ - NELSON, R. J., MILNER, D., Densification Process in the WC-Co System, Powder Met. 15, 1972, p. 346-363.
- /123/ - FROSCHAUER, L., FULRATH, R., Direct Observation of Liquid Phases Sintering in the System Tungsten Carbide-Cobalt., Mat. Science, 1, 1976, pp. 142-149.

- /124/ - LASSNER, E., ORTNER, H., FICHTE, R., Wolfram, Wolframlegierungen und Verbindungen, em "Ulmans Enciclopädie der Technischen Chemie", vol. 24, Verlag Chemie, Weinheim, Austria, 1985, pp. 457-488.
- /125/ - KIEFER, B. F., BAROCH, E. F., em Extractive Metallurgy of Refractory Metals, Ed. H. Y. SOHN, O.N., CARLSON, J., AIME, 1981, p. 273, (citado em /55/).
- /126/ - CHAO, W. Z., MIAO, S. J., Recycling of Hardmetals in China. Proc. 11th. International Plansee Seminar, Vol. 2, Metallwerk Plansee, Plansee, Austria, 1985, pp. 953,958.
- /127/ - NICOLAE, P. et al., Pyrometallurgical Process for the Complex Reclamation of Scrap Hardmetall- Proc. 11th. International Plansee Seminar, vol. 2, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pp. 977-987.
- /128/ - VADASDI, K., Hydrometallurgical Recovery of Valuable Metals from Cemented Carbide - Proc. 11th International Plansee Seminar, vol. 1, Metallwerk Plansee, Austria, pp. 939-952, 1985.
- /129/ - PEARSON, D., Recovery of Cobalt from Metallurgical Wastes - Proc. International Conference on Cobalt- vol. 1 Metallurgy and uses; Bruxelles, 10-13 novembro 1981., Benelux Metallurgie e Centre d'Information des Métaux non Ferreux (CIMNE), p. 139-150.
- /130/ - HAUBNER, R. et al., Die Wolfram Reduktion, Proc. 10th. International Plansee Seminar, vol. 2, Metallwerk Plansee, Austria, 1981, pp. 161-179.
- /131/ - NAOUMIDIS, A., STRUCK, B., Tungsten Carbide Cathodes With High Electro-Chemical Activity, Proc. 11th. International Plansee Seminar, vol.2, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pp. 817-831.

- /132/ - KUBASCHEVSKI, O., ALCOCK, C., Metallurgical Thermochemistry 5th. Ed, Inter. Ser. Mat. Sci. and Techn., vol. 24, Pergamon Press, EUA, 1979, (citado em /131/).
- /133/ - HAUBNER, R. et al., Einfluss von Alkalindotierungen auf die Reduktion von WO_3 zu Wolfram mit Wasserstoff, Proc. 11th. International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pp. 69-97.
- /134/ - ZHINQIANG, Z., et al., Formation of Tungsten Blue Oxide and Its Hydrogen Reduction, Proc. 11th. International Plansee Seminar, 1985, Metallwerk Plansee, Austria, 1985, pp. 69-97.
- /135/ - VADASDI, K. et al., Preparation of APT by means of Electro-dialysis and Solvent Extraction, Proc. 11th, International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, 1985, pp. 77-89.
- /136/ - UYGUR, E. M., Production of Cemented Carbide and Ceramic Tools by Induction Carburization and Sintering - em "Sintered Metall-Ceramic Composites", ed. G. S. Upayaya - Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1984, pp. 303-322.
- /137/ - RAMQVIST, L., "Modern Developments in Powder Metallurgy", vol. 4, Ed. Hausner, 1971, 75.
- /138/ - NUENSCHWANDER, E., J. Less Common Met., 1966, 11, 365.
- /139/ - KIEFFER, R., RASSAERTS, H., The Use of Auxiliary Metal Bath for the Production of High Purity Carbide Powders of the IVa-VIa Group of Elements, Int. J. Powder Met. 2, 1966, pp. 15-22.
- /140/ - KIEFFER, R., JANGG, G., Powder Metall, Inter., 1972, 4, 191,
- /141/ - HARA, A., MYAKE, M., Nippon Kinzoku Gakkai-Si, Journal Japan Institute of Metals, 1969, 33, 1323 ou Planseeberichte Pulvermetallurgie, 1970, 3, 91, (citado em /7/).

- /142/ - JONSSON, H., ARONSSON, B., J. Inst. Met. 1969, 97-281.
- /143/ - WILBRAND, J., WIELAND, U., Int. J. Powder Metall, 1972,
(citado em /7/).
- /144/ - ZAPF, G., DAL, K., Sinter Eisen und Sintersthal, "Ulmans
Encyclopädie der Technischen Chemie", vol. 21, Verlag Che-
mie- Weinheim, Austria, 1981, pp. 545/557.
- /145/ - HAGON, H., Metall, 29 (11), 1975.
- /146/ - HAGON, H., Metall, Powder Rep., 31, 1975.
- /147/ - CHALK, H., Adv. Organomet. Chem., 6, 1968, pp. 119-170, ci-
tado em /41/.
-
- /148/ - HECK, H., Ibid, 4, 243/266 - 1966.
-
- /149/ - BIE, E., de, DOYEN, P., Kobalt, 1962, nº 15, (citado em
/41/).
-
- /150/ - OGAWA, H., KATAOKA, Y. A New Measurement for Sintering of
Several Cemented Carbides by High Temperature Sintering Di-
latometer - Proc. 10th. International Plansee Seminar
1981, vol. 1, Metallwerk Plansee, Reute, Austria, 695-715.
-
- /151/ - SCHREINER, M. et al., Rasterelektronenmikroskopische
Abbildung von Sinter-Hartmetallgefügen, Praktische Metallo-
graphie, 17, 547-543, 1980.
-
- /152/ - PEREZ, M. F., Actualidad de la Investigación sobre el Wol-
framio en el Segundo Centenario de su Descubrimiento Mapas
de Consolidación del Polvo de Wolframio, Ed. Comemorativa
do Segundo Centenario do Descubrimiento do Tungstênio, Real
Sociedad del Wolframio, Espanha, pp. 127-148, 1983.
-
- /153/ - EXNER, H., GURLAND, J., A Review of Parameters Influencing
some Mechanical of Tungsten Carbides-Cobalt Alloys, Powder
Metall., 13-31, 1970.

- /154/ - BATALHA, G. F., KLEIN, A. N., Materiais Compostos Produzidos pela Metalurgia do Pó, Anais do 2º SETEM/CEFET-PR, Curitiba, 1986.
- /155/ - BRABYN, S. et al., Effects of The Substitution of Nickel for Cobalt in WC based Hardmetal, Proc. 10th. International Plansee Seminar, Metallwerkplansee, Reute, Austria, pp. 675-691, 1981.
- /156/ - VASEL, C. et al., Binder Deformation in WC-(Co,Ni) Cemented Carbide Composites, Metall. Transactions A, vol. 16A, pp. 2309/2317, 1985.
-
- /157/ - ROEBUCK, B., AND, E., A Comparison of the Deformation Characteristics of Co and Ni Alloys Containig Small Amounts of W and C, Proc. 10º Int. Plansee Seminar, Reute, Austria 493-508, 1981.
-
- /158/ - COSTER, M. et al., Cinétique de Croissance des Cristaux de CW dans le Cobalt, Memóires Scientifiques Rev. Metallurg., LXIX, nº 6, 1972,
-
- /159/ - GURLAND, J., BARDZIL, P., Relation of Strength, Composition and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys, Trans. AIME, 203, pp. 311-315, 1955.
-
- /160/ - GURLAND, J., The Strength of Cemented Carbides, Conf. Chicago, Fev. 1-3, 1971, em 71-902.
-
- ~~/161/ - AUGUST, J., KALISH, H., Effect of Composition on the Fracture Toughness of Hard Metals, R&HM, Junho, pg. 88, 1983, e Proc, 10º International Plansee Seminar, Reute, Austria, 1981., HM18.~~
-
- /162/ - KALISCH, H., AUGUST, J., How Composition Affects the Properties and Performance of Cemented Carbide Cutting Tools, Metals Progress, Junho, 1979, vol. 115, nº 6, p. 64.

- /163/ - KALISH, H., ILAND, J., the Effect of Composition on the Properties of Hard Metals, Proc. International Powder Metallurgy Conference P/M-82 in Europe, Associazione Italiana di Metallurgia, Florença, Itália, pp. 131-138, 1982.
- /164/ - GURLAND, J., Study of Effect of Carbon Content on Structure and Properties of Sintered WC-Co Alloys, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 200, 288-290, 1954.
- /165/ - PETERS, C., COOPER, R., Effects of Eta Phase Precipitation on the Structure and Mechanical of WC-5%Co Hardmetal, 5º Simpósio Europeu de Metalurgia do Pó, Estocolmo-Suécia, 4-8/Junho/1978, vol. 2, p. 111-117, (citado em /7/).
- /166/ - BERENARD, R., Physikalische Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt, Neue Hütte 2, 757-761, 1957.
- /167/ - LUYCX, S., Some Features of The Eta Phase in Substoichiometric WC-Co Alloys, Proc. 10º International Plansee Seminar Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 629-634, 1983.
- /168/ - LE ROUX, H., Factors Influencing the State of Carburisation of Cemented Carbides, Proc. 11º International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 455-464, 1985.
- /169/ - GAHM, H., et al., Metallographische Methoden zur Gefügecharacterisierung von Hartmetallen, Praktische Metallographie 18, 14-30, 1981.
- /170/ - SCHULLER, D., et al., Thermodynamic Consideration about Macroporosity in Hard Metals, Proc. Horizons on Powder Metallurgy, International Powder Met. Congress, Düsseldorf RFA, pp. 1205-1208, 1986.

- /171/ - UHRENIUS, B. et al., On the Role of Atmosphere and Impurities During Sintering of Cemented Carbides, Proc. 11^o International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, pp. 781-797, 1985.
- /172/ - GOMES, E., Elimination of Defects in Hardmetals, Proc. 11^o International Plansee Seminar - Metallwerk Plansee - Reutte - Austria, pp. 1015-1024, 1985.
- /173/ - SUZUKI, H. et al., Effects of Carbide Grain Size and Binder Content on the Strength of WC-Co Cemented Carbides Relating to Structural Defects, Planseeberichte Pulvermetallurge, 24, pp. 271 - 279, 1976.
- /174/ - ROMANOVA, N. J. et al., Effects of Residual Porosity on the Properties of WC-Co Hard Alloys. Sov. Powder Met. Metall Ceramics 13, p. 670-673, 1974.
- /175/ - GROPUANOR, V. M. et al., Effect of Porosity on the Strength Characteristics of Sintered Corundum, Problemy Prochnosti, p. 94-96, (1975)) (citado em / 40/).
- /176/ - AMBERG, S., DOXNER, H., Porosity in Cemented Carbides, Powder Met. 20, p. 1-10, 1977.
- /178/ - ALMOND, E., Strength of Hard Metals, Metal Science 12, p. 587-592, 1978.
- /178/ - AMBERG, S. et al., The Influence of Hot Isostatic Pressing on the Porosity of Cemented Carbide, Powder Met. t. 6, pp. 179-180, 1974.

- /179/ - SCHETILINA, E. A., An Examination of the Interphase surface of WC-Co Alloys, Sov. J. Non - Ferrous Metals, 12 p. 91-94, 1971. citado em /40/.
- /180/ - KREIMER, G. S. et al., Mechanism of Fracture in Sintered WC-Co Alloys, Physic, Metals Metallography 13, p. 117-121, 1962.
- /181/ - FISCHMEISTER, H., EXNER, H., Gefügeabhängigkeit der Eigenschaften von WC-Co Hartlegierungen, Archiv. EHW, p. 499-510, 1966.
- /182/ - LINDAU, L., A note on the Relation between Flowstrength and Microstructure of WC-Co Cemented Carbides. Scand J. Powder Metallurgy 6, 90-91, 1977.
- /183/ - CHERMANT, J. et al., Factors Influencing the rupture Stress of Hardmetals, Powder Met. 20 (1977), 2, 469-484.
- /184/ - TU, K., GURLAND, J., A Study of the Mechanical Properties of High Cobalt Cemented Tungsten Carbides, Proc. 2nd Int. Powder Met. Conf. 1966, Academia Publication, Praga, 1967. (citado em / 40/).
- /185/ - DOI, H. et al., Mechanical Behaviour of WC-Co composite Alloys - Mech. Beh. Mat. , 5 (1972), p. 207-219.
- /186/ - LEE, H., GURLAND, J., Hardness and Deformation of Cemented Tungsten Carbides - Matl. Science and Engineering 33 (1978). p. 125-132.
- /187/ - CHERMANT, J. et al., Einsatz der quantitativen Metallographie und der Sterologie zur Untersuchung Kompositmaterialien, Metallographie 9, p. 503-523, 1976. (citado em /
- /188/ - FRENCH, D. N., Residual Stresses and cracking in WC-Co Alloys Trans. Met. Soc. AIME 245, pp. 2351-2352-1969.
- /189/ - JAENSSON, B., Residual Stresses and Stress-Strain

Behaviour of the WC-Co Composite Materials, *Matls. Science Engineering* 8 (1971). p. 41-53.

/190/ - JUNG, O. et al., Einfluss von Spannungen and die Koerztivfeldstärke, Hartmetallen, *Z. Metallkunde*, 61, 898-905, 1970.

/191/ - ROEBUCK, B., The Tensile Strength of Hardmetals, *J. Mat. Science*, 14, pp. 2837- 44, 1979.

/192/ - MARGETSON, J., SHERWOOD, P., Statistical Analysis of the Brittle Fracture of Sintered Tungsten, *ibid*, pp. 2575-80.

/193/ - ENGEL, U., HUBNER, H., Strength Improvement of Cemented Carbides by Hot Isostatic Pressing . *ibid* 13, pp. 2003-12 1978.

/194/ - NADERSON, P., Hartmetalle Erhöhter Zähigkeit, *Plansee-berichte für Pulvermetallurgie* 15, pp. 180-186, 1967.

/195/ - GRIFFITH, A., The Phenomena of Rupture and Flow in Solids *Phil. Trans. Roy. Soc.* 221 A. 163, 1920.

/196/ - WEIBULL, W., A Statistical Theory of Strength of Materials *Ing. Vetén. Akad. Handl.* 151, 1939.

/197/ - CAMILO, G. M. et al., Estudo Estatístico da Fratura Frágil *Anais do VI CBECIMAT*, T-53, pp. 237-41, Rio de Janeiro, 1984.

/198/ - EXNER, H., Die Auswertung von Festigkeitsdaten Spröder Werkstoffe mit Hilfe der Extremwertstatistik, *Materialprüfung*, 7, n^o 10, pp. 357-379, outubro 1965.

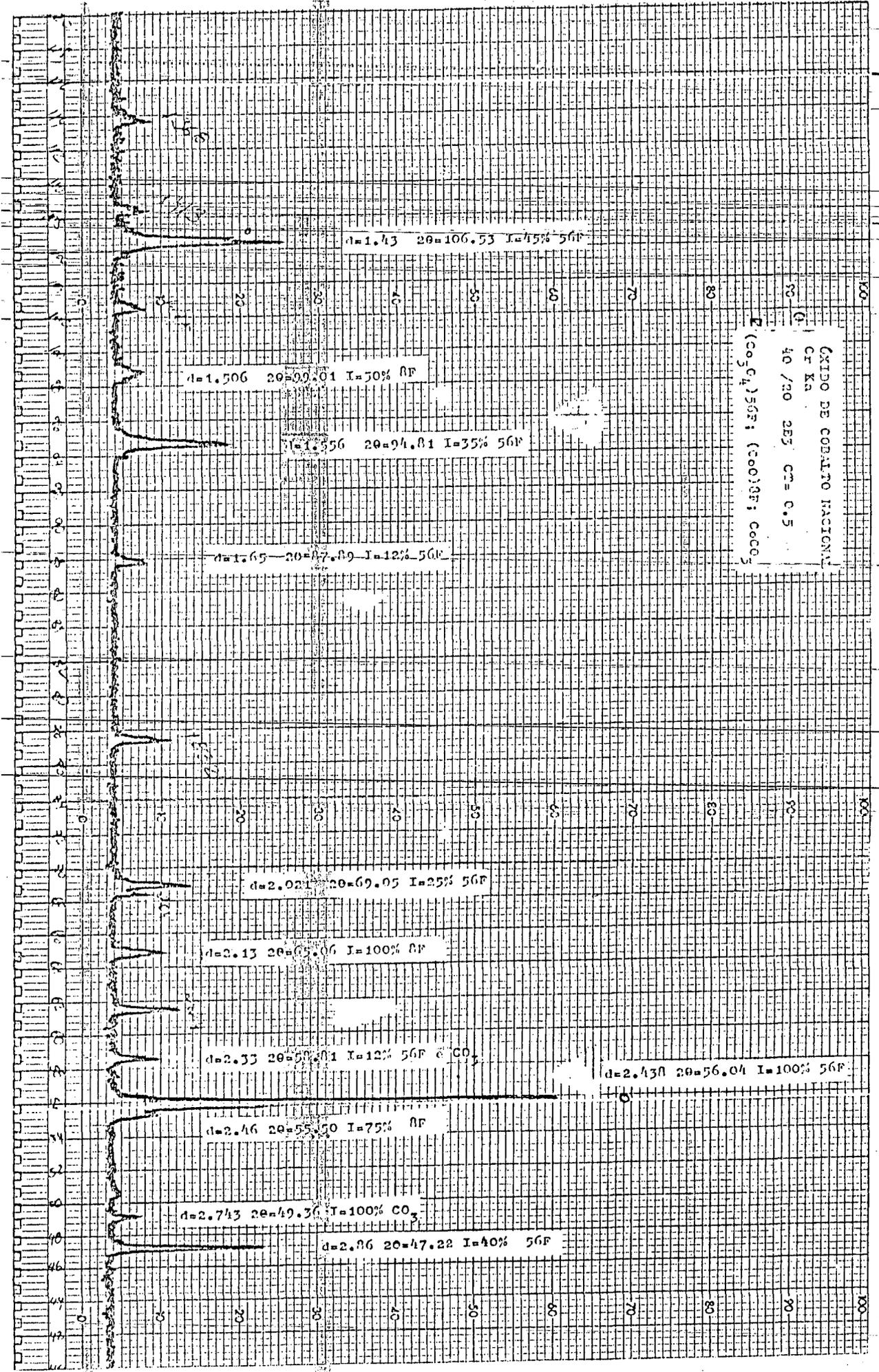
/199/ - LEON, M., KITTL, P., On the Estimation of Weibull's Parameters in brittle materials, *J. Mat. Science*, 20, pp. 3778-3792, 1983.

/200/ - STANLEY, P. et al., A Modified Weibull Treatment for the Analysis of Strength-testdata from non-identical brittle Specimens, *ibid*, 17. pp. 2947-2954, 1982.

- /201/ - KÖHLER, J. et al., Scatter and Statistical Size Effect at Fatigue Behavior of Metallic Specimens, Proc. II Int. Conf. Mechanical Behavior of Materials, pp. 193-211, ASM, Boston EUA, 16-20/Agosto/1976.
- /202/ - RICHERSON, D., Modern Ceramic Engineering 1^a ed, Morgan Decker Pub., EUA, pp. 313 323, 1982.
- /203/ - MEDRANO, R. E., Relação Teórica entre as tensões de Tração e Flexão para a Estatística de Weibull, Anais do V CBECIMAT RS, 1982.
- /204/ - STONE, G. C., VAN HEESWIJK, R. G., Parameter Estimation for the Weibull Distribution, IEEE Trans. Electr. Insul Vol- EI- 12 n° 4, pp. 253-61, 1977.
- /205/ - STANLEY, P., CHAU, F., A Probabilistic Treatment of Brittle Fracture under Non-monotonically Increasing Stresses, Int. Jour. of Fracture, 22, pp. 187-202, 1983.
- /206/ - EVANS, A., Structural and Microstructural Design in Brittle Materials, Proc. Intl Conf. on Materials Fracture Vol. 1, ICM3 pp. 279-311, Cambridge, GB, agosto-1979.
- /207/ - ALMOND, E., More Realistic Method for Mechanical Testing of Hard Materials. Powder Metallurgy, vol. 30, n° 1, pp. 23-28, 1987.
- /208/ - TRUSTUM, K., JAYATILAKA, A., On Estimating the Weibull Modulus for a Brittle Material, J. of Material Science, vol. 14, pp. 1080, 1979.
- /209/ - GURLAND, J., The Influence of Basic Design and Processing Variables on the Properties of Sintered WC-Co Alloys, em "Powder Metallurgy", Ed. W. Leszynsky, Intesc. Publ., NY, pp. 661-82, 1961.
- /210/ - AMBERG, S., Weibulls Statistiska Halfasthetsteory, Medd. Fran. Coromantfabriken - Jernkontoréts Lab. for Pulvermet., JK U-8, Suécia, pp. 620-38, 1962, citado em /198/.

/211/ - SNELL, P. O., PARNAMA, E. The Influence of Abrasive Polishing on the Stress State and Toughness Properties of Cemented Carbides, Modern Developments on Powder Metallurgy, Ed. H. Hausner, MPIF, EUA, pp.845-64,1978.

ANEXO I - Difratoograma do pó de cobalto.



EXIDO DE COMPTO NACIONAL
 CT Ka
 40 / 20 2EF CT = 0.5
 $E(CO_2, C_4) 56F; (CO_2) 8F; CO_2$

d=1.43 20=106.53 I=45% 56F

d=1.506 20=99.01 I=50% RP

d=1.556 20=94.81 I=35% 56F

d=1.65 20=87.89 I=12% 56F

d=2.021 20=69.05 I=25% 56F

d=2.13 20=65.06 I=100% RP

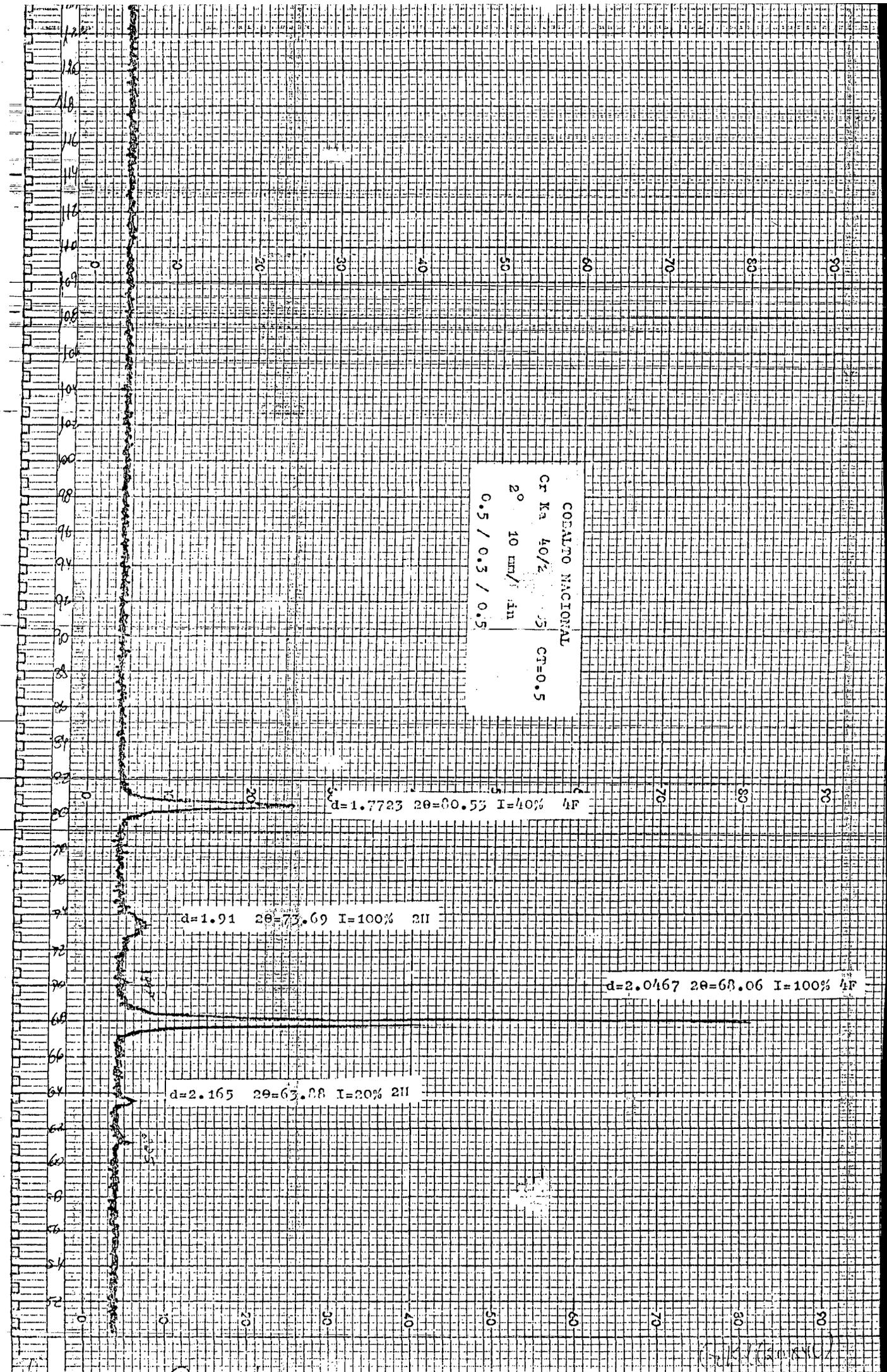
d=2.33 20=59.01 I=12% 56F CO₂

d=2.438 20=56.04 I=100% 56F

d=2.46 20=55.50 I=75% RP

d=2.743 20=49.36 I=100% CO₂

d=2.86 20=47.22 I=40% 56F



COELATO NACIONAL
 Cr Ka 40/2 5 CF=0.5
 2° 10 cm/ dn
 0.5 / 0.3 / 0.5

d=1.7723 2θ=80.53 I=40% 4F

d=1.91 2θ=73.69 I=100% 2H

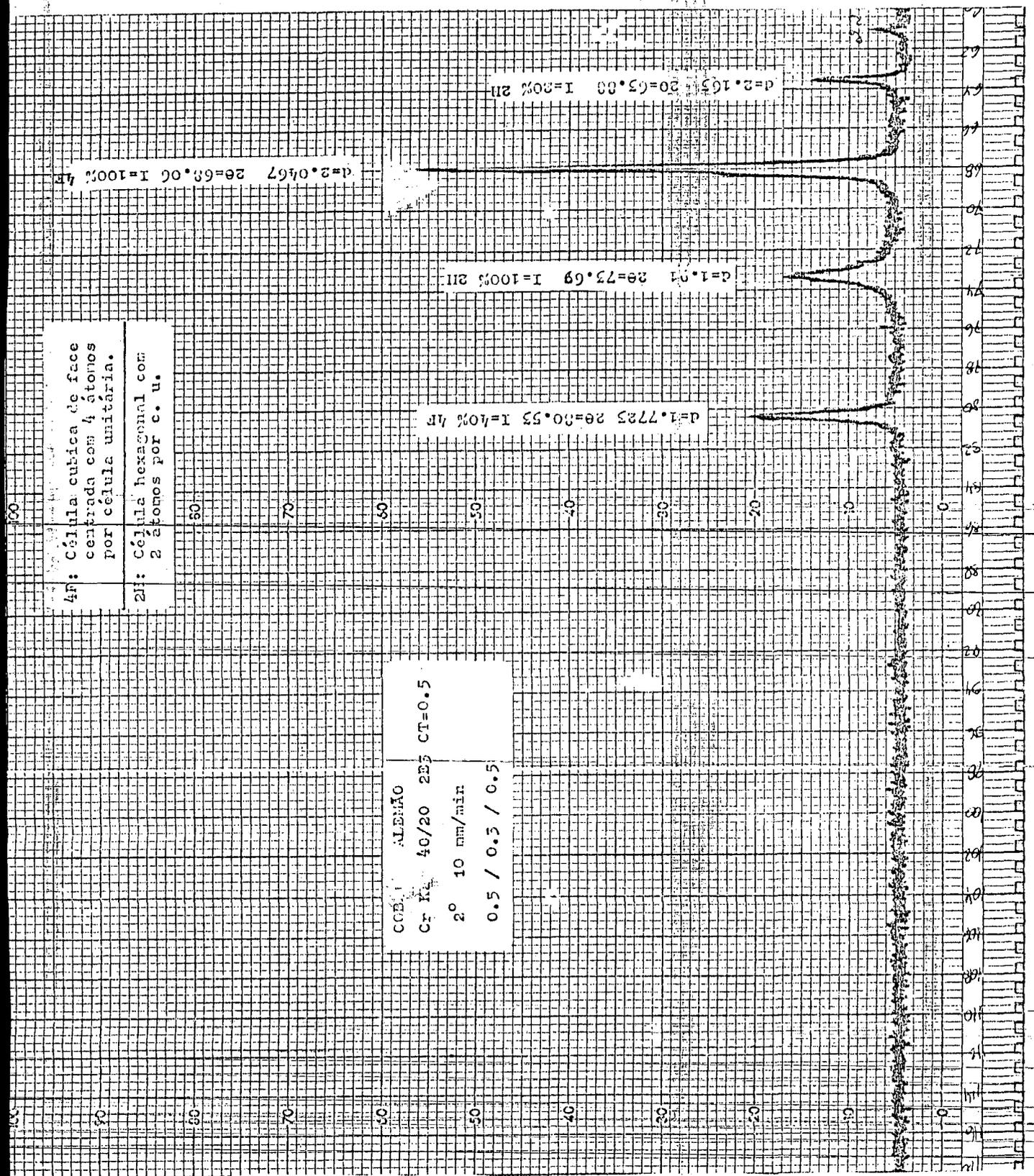
d=2.0467 2θ=68.06 I=100% 4F

d=2.165 2θ=63.08 I=20% 2H

(5.15.1981)

COBALT ALEMÃO
 Cr K α 40/20 2 θ CT=0.5
 2 $^{\circ}$ 10 mm/min
 0.5 / 0.5 / 0.5

4F: Célula cubica de face centrada com 4 átomos por célula unitária.
 2H: Célula hexagonal com 2 átomos por c. u.



Apêndice II - Resultados dos ensaios de Flexão Transversal - WC-Co

AMOSTRA	L (mm)	b (mm)	h (mm)	P (N)	σ_f (MPa)
A11		8,10	4,85	1795	1980
A12		8,10	4,50	1430	1610
A13		8,30	4,80	1575	2020
A14		8,05	4,75	1575	1830
A15		8,10	4,45	1315	1730
A16		8,05	4,85	1830	2030
A21		4,65	8,45		2040
A22		4,79	7,71		2010
A23		4,53	8,40		2030
A24		4,62	8,36		1980
A25		4,56	8,38		2080
A26		4,82	8,37		1810
A31		4,89	8,25		2120
A32		4,78	8,15		2180
A33		4,98	8,20		2640
A34		5,02	8,25		1960
A35		4,93	8,03		2190
A36		5,00	8,32		2600
A41		4,97	8,31		2180
A42		5,04	8,10		2880
A43		4,90	8,39		2200
A44		4,81	8,21		2380
A45		5,13	8,27		2160
A46		4,94	8,22		2340
A51		4,92	8,28		2150
A52		4,99	7,83		2140
A53		5,15	8,15		1910
A54		5,09	8,32		2380
A55		5,15	8,25		2000
A56		4,98	8,39		1970

Anexo II - Resultados dos Ensaios de Flexão Transversal - WC-Co

AMOSTRA	L (mm)	b (mm)	h (mm)	P (N)	f (MPa)
B01	19,70	8,20	4,90	655	713,61
B01a	inutilizado				
B02	20,70	8,14	5,40	615	555,76
B02a	21,40	8,30	4,50	645	823,16
B03	21,20	8,20	4,70	945	1119,05
B03a	20,00	8,00	4,82	840	969,44
B04	21,30	8,14	4,60	740	921,55
B04a	20,00	8,00	4,80	1308	1522,17
B11	20,00	8,00	5,00	640	686,40
B11a	20,20	8,00	5,00	650	697,13
B12	19,80	7,90	5,00	740	803,70
B12a	20,00	7,90	5,10	1104	1152,47
B13	19,40	7,80	5,00	1090	1199,00
B13a	20,40	8,00	5,00	1090	1169,63
B14	19,80	8,00	5,00	1090	1169,03
B14a	20,80	7,80	5,00	1090	1199,00
B21	20,00	8,00	5,20	950	948,00
B21a	20,60	8,10	5,30	1550	1461,84
B22	21,70	8,14	5,30	1650	1547,87
B22a	20,00	8,00	5,30	1540	1469,94
B23	21,70	8,00	5,00	1620	1737,45
B23a	20,00	8,00	5,00	1494	1602,32
B24	20,20	8,00	4,60	1150	1457,20
B24a	20,50	7,90	5,40	1850	1728,60

Anexo II - Resultados dos Ensaio de Flexão Transversal WC-Co

AMOSTRA	L (mm)	b (mm)	h (mm)	P (N)	f (MPa)
B31	21,80	8,00	5,30	3050	2911,29
B31a	18,40	7,80	5,00	1750	1925,00
B32	20,00	8,00	5,20	2700	2677,28
B32a	20,90	8,00	5,40	1550	1425,22
B33	20,00	8,00	5,20	2470	2449,22
B33a	20,60	8,00	5,20	2550	2231,07
B34	19,70	8,00	5,40	1250	1149,37
B34a	20,80	8,00	5,00	2090	2241,53
B41	21,30	8,10	5,40	2580	2343,01
B41a	20,30	8,00	5,00	2580	2563,28
B42	19,70	8,00	5,30	2610	2491,30
B42a	21,50	8,00	5,30	2450	2338,58
B43	21,00	7,82	4,00	inutilizado	
B43a	19,80	8,00	5,30	2300	2195,40
B44	20,10	8,00	5,00	2100	2252,25
B44a	20,50	8,00	5,10	2050	2113,25
B51	20,00	8,00	5,40	2860	2629,76
B51a	20,60	7,84	5,20	2750	2782,51
B52	22,00	7,60	4,70	2050	2619,22
B52a	18,70	7,90	5,30	3050	2948,14
B53	21,00	7,80	5,20	2850	2898,48
B53a	19,60	7,90	5,20	inutilizado	
B54	20,01	7,82	5,40	2750	2586,82
B54a	20,60	8,00	5,30	3120	2978,11

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Gilmar Ferreira Batalha
Nascimento 28.09.1959 - Caratinga/MG
Nacionalidade Brasileiro
Filiação Mário Gomes Batalha
Ilda Ferreira Batalha

Formação Escolar

02.67 a 12.69 curso primário, Colégio Marista -Brasília/DF
02.70 a 12.73 curso ginásial, Colégio C.T.N -Brasília/DF
02.74 a 12.76 curso técnico, Colégio CEMAB -Brasília/DF
01.77 a 07.77 Pré-Vestibular, Colégio Objetivo-Brasília/DF

Formação Superior

08.77 a 02.83 curso de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília - Depto. de Eng^a Mecânica.
Graduado: Engenheiro Mecânico
03.83 a 10.87 Curso de Pós-Graduação em Eng^a Mecânica na Universidade Federal de Santa Catarina, área: Processos de Fabricação Mecânica
Pos-Graduado: Mestre em Engenharia Mecânica

Atividades Profissionais

01.80 a 02.80 Estagiário Eng^a Mecânica no Centro de Pesquisas da Cia. Siderúrgica Nacional em Volta Redonda-RJ
01.81 a 03.81 Estagiário Eng^a Mecânica-divisão de Engenharia Experimental da Volkswagen do Brasil S/A.
~~desde 08.84 Professor Universitário nível V, no Depto. de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico Faculdade de Engenharia de Joinville - UDESC Joinville - SC~~

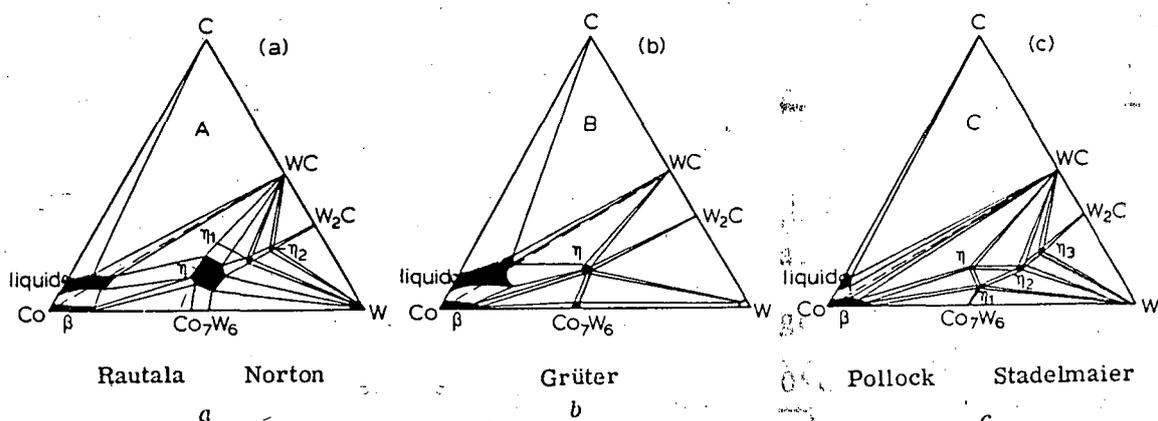


FIGURA 8 - Secções isotérmicas do diagrama de fases
 WC-Co a 1400°C.

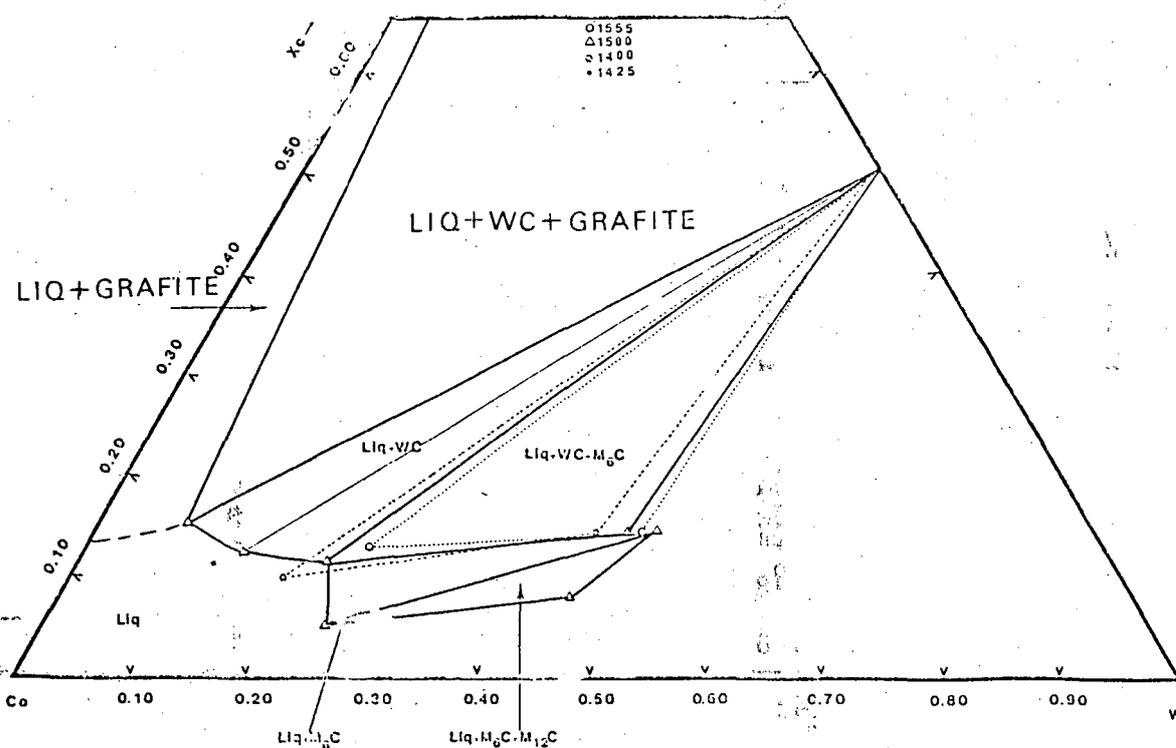


FIGURA 9 - Secção isotérmica parcial (1500°C) determinada
 por decantação eletromagnética de fases. Experi-
 mentos realizados a 1400°C, 1425°C, 1500°C, 1555
 °C dão a evolução com a temperatura do campo WC
 líquido. Conforme H. Pastor et al /52/.