

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

DESENVOLVIMENTO DE METAIS DUROS SEM COBALTO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

JULIO NAVARRO SANTOS

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1990

DESENVOLVIMENTO DE METAIS DUROS SEM COBALTO

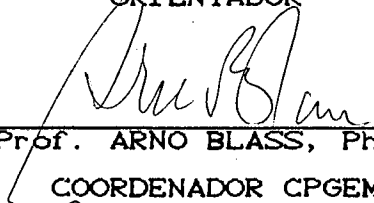
JULIO NAVARRO SANTOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA

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

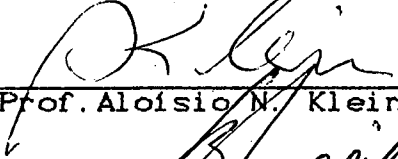

Prof. ALOÍSIO NELMO KLEIN, Dr. Ing.

ORIENTADOR


Prof. ARNO BLASS, Ph. D.


COORDENADOR CPGEM

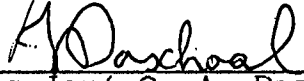
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Aloisio N. Klein, Dr. Ing.


Prof. Bernd Snoeijer, Dr. Ing.


Prof. Walter C. Zapata, Dr. Ing.


Prof. Arno Blass, Ph. D.


Eng. José O. A. Paschoal, Dr. Ing.

À

MEUS PAIS, OSCAR E JULIA
AOS QUERIDOS ATSUMI, DANIEL
E EDUARDO.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Aloísio Nelmo Klein, pelo incentivo, orientação, treinamento e assistência constantes, em incontáveis reuniões de trabalho, ao longo dos meus estudos de Pós-Graduação.

À Escola Federal de Engenharia de Itajubá (MG), pelo apoio à realização desse trabalho.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

À Srt^a Maria da Graça Sampaio Saraiva pelo esmero e dedicação na datilografia deste trabalho.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE ALGUNS ASPECTOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE METAIS DUROS.....	3
2.1 - Conceituação Básica.....	3
2.2 - Função das Partículas de Carboneto e da Fase Ligante nos Metais Duros.....	3
2.3 - Histórico do Desenvolvimento do Metal Duro.....	6
2.4 - Processo de Produção de Metais Duros.....	8
2.5 - Influência da Composição Química nas Propriedades dos Metais Duros.....	10
2.6 - Revisão de Aspectos Termodinâmicos Básicos Relevantes na Sinterização de Carbonetos em Presença de Fase Líquida.....	12
2.7 - Produção e Aplicações do Metal Duro.....	19
3. REVISÃO ATUAL DOS CONHECIMENTOS ENVOLVENDO A ESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DOS METAIS DUROS À BASE DE WC-Co.....	21
3.1 - Principais Características e Propriedades do Carboneto de Tungstênio.....	21
3.2 - Principais Características e Propriedades do Cobalto e da Fase Ligante Formada.....	24
3.3 - Influência da Composição nas Propriedades do Metal Duro WC-Co.....	30
3.3.1 - Influência do teor de ligante.....	30
3.3.2 - Influência do teor de carbono.....	32
3.4 - Influência da Morfologia Microestrutural nas Propriedades do Metal Duro WC-Co.....	35
3.4.1 - Influência da porosidade.....	35
3.4.2 - Influência do tamanho médio das partículas de WC (\bar{D}_{WC}).....	38
3.4.3 - Influência do "livre caminho médio".....	40
3.4.4 - Influência das tensões residuais.....	43
3.4.5 - Mecanismo de deformação e fratura.....	44
3.4.6 - Formação e propagação de trincas.....	47

4. TENDÊNCIAS ATUAIS DAS PESQUISAS NA ÁREA DOS METAIS DUROS E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA FASE LIGANTE.....	49
4.1 - Tendências Atuais das Pesquisas na Área dos Metais Duros.....	49
4.2 - Características Básicas que Deve Apresentar a Fase Ligante.....	51
5. PLANEJAMENTO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	53
5.1 - Metodologia Usada.....	53
5.2 - Ligas à Base de Fe-Mn-Al-Si-C.....	54
5.3 - Ligas de Níquel.....	58
6. MATÉRIA PRIMA, PRODUÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	60
6.1 - Matéria Prima Utilizada.....	60
6.2 - Produção das Amostras.....	62
6.3 - Ensaio e Análises Realizados.....	65
7. RESULTADOS OBTIDOS COM O LIGANTE À BASE DE Fe-Mn-Al-Si-C.....	68
7.1 - Ensaio Dilatométrico.....	68
7.2 - Avaliação da Microestrutura das Amostras.....	70
7.3 - Dureza.....	82
7.4 - Ensaio de Flexão.....	82
7.5 - Discussão e Conclusões.....	83
8. RESULTADOS OBTIDOS COM LIGANTES À BASE DE LIGAS DE NÍQUEL.....	86
8.1 - Ligante à Base de Níquel Endurecido por Alumínio.....	86
8.1.1 - Avaliação da microestrutura das amostras.....	87
8.1.2 - Dureza.....	89
8.1.3 - Ensaio de flexão.....	91
8.1.4 - Discussão dos resultados obtidos usando ligante à base de níquel endurecido com alumínio.....	93
8.2 - Ligante à Base de Níquel Endurecido por Silício.....	93
8.2.1 - Resultados obtidos usando misturas com teor de ligante de 13,65% e teores variáveis de silício.....	95
8.2.2 - Discussão dos resultados obtidos usando misturas com 13,65% de ligante com teores variáveis de silício.....	104

8.2.3 - Influência do teor da fase ligante à base de níquel, contendo 4,1% de silício.....	104
8.2.4 - Discussão dos resultados obtidos usando ligante à base de níquel em teores variáveis, endurecidos com 4,1% de silício	110
8.3 - Ligante a Base de Níquel Endurecido por Alumínio e Silício Simultaneamente.....	111
8.3.1 - Avaliação da microestrutura das amostras....	112
8.3.2 - Dureza.....	113
8.3.3 - Resistência à ruptura por flexão.....	114
8.3.4 - Discussão dos resultados obtidos usando o ligante à base de níquel endurecido com alumínio e silício.....	114
9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	115
9.1 - Aspectos Gerais.....	115
9.2 - Discussão de Aspectos Metalúrgicos Envolvidos nos Ligantes à base de Níquel.....	116
9.3 - Discussão de Aspectos Metalúrgicos Envolvendo o Ligante à base de Níquel Endurecido com 4,1% de Silício.....	118
9.4 - Discussão de Aspectos Estatísticos Envolvidos nas Propriedades dos Metais Duros Obtidos com Ligante à base de Níquel.....	126
9.4.1 - Aplicação e discussão do tratamento estatístico previsto para ensaios de flexão segundo a norma ASTM B406-76 e usando a distribuição de Weibull, em associações com 12% de ligante à base de níquel endurecido com 4,1% silício.....	127
10. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	133
APÊNDICE 1.....	136
APÊNDICE 2.....	140
APÊNDICE 3.....	147
BIBLIOGRAFIA.....	151

RESUMO

Neste trabalho, novas ligas são desenvolvidas baseando-se no conhecimento das interações que ocorrem entre o cobalto e os carbonetos dos metais duros.

As propriedades exigidas dessas ligas são mantidas e até mesmo melhoradas. Desta forma, os metais duros desenvolvidos no presente trabalho não utilizam o cobalto e são excelentes alternativas em várias aplicações de engenharia.

Inicialmente é apresentada uma introdução suscinta, situando o leitor no campo dos metais duros.

Posteriormente é apresentada, no segundo capítulo, uma ampla e atualizada revisão de aspectos envolvidos na caracterização e produção de metais duros.

No terceiro capítulo faz-se uma revisão dos metais duros à base de WC-Co, ressaltando-se aspectos tais como características do WC e do Co, composição da fase ligante, morfologia microestrutural, tensões residuais, mecanismo de deformação, propagação de trincas e fratura.

O quarto capítulo trata das tendências nas pesquisas visando substituir o cobalto.

A metodologia, bem como o procedimento experimental, são abordados no quinto capítulo. No sexto capítulo trata-se da preparação das amostras e realização dos ensaios.

Os resultados experimentais e apresentação de dados são introduzidos no capítulo sétimo e oitavo.

O ligante à base de Fe-Mn-Al-Si-C é explorado no sétimo capítulo e os ligantes à base de níquel são tratados no oitavo capítulo. Levando-se em conta o custo e a simplicidade metalúrgica, o ligante à base de níquel endurecido por silício é melhor.

No nono capítulo discutem-se os resultados, enfatizando-se os ligantes à base de níquel. Para maior confiabilidade, os resultados são enquadrados numa distribuição estatística de Weibull.

O último capítulo reserva-se às conclusões e sugestões finais, onde se recomenda especialmente o endurecimento de ligantes à base de níquel por cromo, molibdênio e titânio, introduzidos na forma de nitretos.

No final, dados e informações complementares são apresentados nos apêndices.

ABSTRACT

New alloys are developed, based on the available knowledge in which cobalt and carbide particles interact. The required properties of such materials are retained and improved. The cemented carbides developed in the present work make no use of cobalt and are excellent alternatives in several engineering applications.

Initially, a brief introduction is presented in order to situate the reader in the cemented carbides field.

Subsequently, in Chapter Two, a wide and updated review of different aspects involved in the characterization and production of cemented carbides is presented.

In Chapter Three, a review related to WC-Co cemented carbides is introduced. Aspects such as cobalt and carbide characteristics, chemical binder phase composition, microstructural morphology, residual stresses, deformation mechanisms, crack propagation and fracture are considered, among others.

Chapter Four deals with the actual research directions towards cobalt substitution.

The methodology to be followed, as well as the description of the experimental set ups and procedures are presented in Chapter Five.

Chapter Six focuses on the sample preparation.

Experimental results and data presentation are introduced in Chapters Seven and Eight. Binder phases based on Fe-Mn-Al-Si-C is explored in Chapter Seven, and those based on nickel are explored in Chapter Eight. Considering costs and metallurgical simplicity, the best binder phases are those based on nickel strengthened by silicon.

Chapter Nine is reserved to discussions on the results, with emphasis on the nickel based binder phases. To assure reliability of the results, a Weibull distribution is applied.

The last chapter is reserved to final conclusions and suggestions. The cobalt substitution by nickel strengthened by chromium, molybdenum and titanium, introduced as nitrides is recommended.

At the end, three complementary appendices are presented.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os metais duros são materiais compostos que apresentam ao mesmo tempo elevada dureza e boa tenacidade. Esta combinação de propriedades, não encontradas em outros materiais, fez dos metais duros, um grupo de materiais até hoje insubstituível em grande número de aplicações.

Entre as principais aplicações estão as ferramentas de usinagem, matrizes de conformação, brocas de mineração e componentes resistentes ao desgaste.

Não existem dados completos sobre o volume da produção mundial, mas estima-se que esta ultrapasse os 10 bilhões de dólares por ano.

Esses materiais são obtidos pela compactação e sinterização com fase líquida, de misturas de partículas de pó muito fino de carbonetos duros e refratários, com partículas também muito finas de um metal ou liga metálica. O componente metálico, que confere a tenacidade ao composto, é denominado fase ligante. A fase ligante requer um número elevado de propriedades específicas ao mesmo tempo, de tal forma que poucos metais ou ligas se prestam para essa finalidade.

Na fabricação de metais duros, utiliza-se com predominância o WC como fase dura e o cobalto como metal ligante. Outros carbonetos como TiC, TaC e NbC encontram frequentemente uso em teores não muito elevados ao lado do WC. Como fase ligante pode-se também utilizar o Ni e o Fe que, no entanto, levam a propriedades muito inferiores, o que restringe sua aplicação a casos especiais.

O metal cobalto também é fundamental em várias outras áreas, como por exemplo na produção de ligas magnéticas, super ligas, certos tipos de aços, na cerâmica, esmaltes e na química em geral.

As reservas mundiais de cobalto são muito pequenas e além disso 78% encontram-se em apenas dois países politicamente instáveis: Zaire e Zambia. Isto torna o fornecimento deste metal vulnerável e requer a busca de possíveis substitutos para, pelo menos, algumas de suas aplicações.

A presente pesquisa pretende dar uma contribuição neste sentido, procurando encontrar, através de estudo experimental sistemático, uma fase ligante que possa substituir o cobalto.

O tema aqui proposto enquadra-se claramente na atual tendência mundial de procurar utilizar mais racionalmente os materiais mais nobres e mais escassos, a fim de garantir a sua disponibilidade para a utilização em casos essenciais.

Como o Brasil importa o pó de cobalto utilizado na fabricação de metais duros, o desenvolvimento destes, sem cobalto, torna-se um tema atrativo.

Dada a pequena produção de cobalto no país, como consequência da escassez de reservas existentes, o desenvolvimento da tecnologia de produção do pó fino de cobalto não evitaria em definitivo a importação deste.

Para substituir o cobalto no metal duro à base de carboneto de tungstênio, foram utilizadas no presente trabalho, ligas ferrosas à base de Fe-Al-Si-Mn-C e ligas de níquel, contendo os elementos Si, Al, e C como elementos de liga.

A utilização das ligas à base de Fe-Al-Si-Mn-C (denominadas "aços inoxidáveis dos pobres") como ligante foi motivada pelas suas excelentes propriedades de resistência ao calor e à oxidação [96], além do baixo custo e das abundantes reservas dos elementos que as constituem.

O níquel puro, que similarmente ao Co apresenta excelente molhabilidade, leva a um composto praticamente isento de poros, porém com tenacidade e dureza inferiores. Isto se deve ao menor endurecimento do níquel quando da dissolução dos elementos W e C durante a sinterização, se comparado ao cobalto.

No presente estudo, procurou-se elevar as propriedades mecânicas do composto WC-Ni, utilizando-se de forma conveniente a técnica de liga para endurecer o níquel "in situ", durante a sinterização, com os elementos Al, Si e C.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE ALGUNS ASPECTOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE METAIS DUROS

2.1. CONCEITUAÇÃO BÁSICA

No presente capítulo é apresentada uma visão rápida do grupo de materiais compostos, mundialmente conhecidos como metais duros. Estes materiais são genericamente compostos pela associação de partículas de pó muito finas de carbonetos duros e refratários e de partículas também muito finas de metais tenazes, que através de operações de compactação e sinterização dão origem aos metais duros. Nestes compostos, as partículas duras de carbonetos entram em teores que, na maior parte dos casos, se situam entre 75 e 94% em peso.

Durante a operação de sinterização ocorrem interações termoquímicas entre as partículas dos carbonetos e o metal em pó, previamente misturados. A sinterização desses compostos, em temperaturas elevadas e sob determinadas condições, tem como finalidade criar um certo percentual de fase líquida, que tende a densificar o produto final, obtendo-se assim as propriedades desejadas. A operação de sinterização resulta num material composto de partículas de pó muito finas de carbonetos, envolvidos por uma fase metálica extensa denominada de "fase ligante". Nesta, a composição química é variável em função dos componentes inseridos na mistura, sendo que a mesma tem um papel fundamental na obtenção das propriedades e características do metal duro e que serão comentadas mais adiante.

2.2. FUNÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CARBONETO E DA FASE LIGANTE NOS METAIS DUROS

As propriedades que estes compostos exibem são diretamente dependentes das propriedades de seus componentes e da sua interação, quando submetidos às operações de sinterização. Neste sentido, as partículas de carboneto são responsáveis pela alta dureza a frio e a quente, pela alta resistência ao desgaste, pela resistência à oxidação, etc.

O restante do volume do metal duro é basicamente preenchido por uma fase contínua, que é uma solução sólida, onde predomina o metal adicionado inicialmente, para aglomerar as partículas de carboneto. Esta fase contínua, após a sinterização, se acha enriquecida com um certo percentual de átomos das fases duras. Assim sendo, a solubilidade dos elementos que constituem as partículas duras, no metal básico do ligante, é de importância fundamental, pois confere a esta solução sólida as propriedades desejadas. A solução sólida assim formada apresenta propriedades muito melhores do que o metal ligante puro. Desta forma a dureza, a resistência à oxidação, a tenacidade, a resistência ao desgaste, etc., ficam mais apropriadas para atender as solicitações que lhe serão impostas nas várias aplicações.

Além dos aspectos mencionados, existe também, nos metais duros, um compromisso muito grande entre as características das partículas das fases duras (principalmente tamanho, distribuição e quantidade) e as partículas do metal aglomerante (granulometria, pureza, quantidade, etc.).

O carboneto predominante na obtenção de metais duros é o carboneto de tungstênio (WC), pois apresenta propriedades muito especiais, quando comparado com os demais, além de ter custo relativo menor. A adição de outros carbonetos se faz necessária em alguns casos para melhorar certas propriedades dos metais duros e evitar alguns inconvenientes [33]. Dentre os demais carbonetos pode-se citar: o carboneto de titânio (TiC), o carboneto de tântalo (TaC), o carboneto de nióbio (NbC), o carboneto de cromo (Cr_3C_2), o carboneto de molibdênio (Mo_2C), o carboneto de vanádio (VC), o carboneto de háfnio (HfC) e o carboneto de zircônio (ZrC).

A tabela 1, dá algumas propriedades para alguns carbonetos usados nos metais duros [1].

Os metais básicos usados como principais componentes da fase ligante são o cobalto, o níquel e o ferro. Dentre estes, o cobalto é o mais importante, sendo que o níquel vem em segundo lugar, com um percentual de utilização mínimo; em último lugar vem o ferro e associações deste aos dois primeiros (ligas Fe-Co-Ni). A utilização do cobalto, como matéria prima básica para a fase ligante, será discutida posteriormente, de forma mais detalhada.

Tab.1. Propriedades de alguns carbonetos usados em metais duros [1].

CARBONETO	PONTO DE FUSÃO (°C)	DENSIDADE (g/cm ³)	DUTILIDADE RELATIVA (NOTA 1)	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO (NOTA 2)	MICRO DUREZA Hv (T _{ambiente})
WC	2600	15,7	3	5	2080
TiC	3160	4,9	3	3	3200
TaC	3780	14,5	2 a 3	3	1787
NbC	3500	7,8	2 a 3	3	2400
Cr ₃ C ₂	1895	6,7	3	3	2280
Mo ₂ C	2400	9,2	3	5	1950
VC	2830	5,4	3	4	2944
HfC	3890	12,7	3	3	2700
ZrC	3530	6,9	3	3	2560
SiC	2200	3,2	3	2	-
B ₄ C	2450	2,5	3	3	-

1) Dutilidade { 2 = pode ser levemente deformado
3 = não pode ser deformado

2) Resistência à oxidação { 1 = temperaturas maiores que 1700 °C
2 = temperatura entre 1400 e 1700 °C
3 = temperatura entre 1100 e 1400 °C
4 = temperatura entre 800 e 1100 °C
5 = temperatura entre 500 e 800 °C

Este metal apresenta, entre outras, vantagens a possibilidade de manter em solução, altos teores de tungstênio em sua estrutura. Além disso, o cobalto permite operações de sinterização em temperaturas menores (pelo aparecimento de um

ponto pseudoeutético no diagrama WC-Co). Outras grandes vantagens deste metal são a sua ótima "molhabilidade" e os altos valores da tensão superficial que aparecem na interface líquido/carboneto. Estas propriedades são diretamente responsáveis pela alta densificação dos metais duros durante a sinterização.

A tabela 2, relaciona as solubilidades medidas para vários carbonetos na temperatura de 1250^oC, quando associados ao cobalto, ao níquel e ao ferro [1].

Tab. 2. Solubilidade de vários tipos de carboneto no cobalto, níquel e ferro, na temperatura de 1250^oC [1].

TIPO DE CARBONETO	COBALTO (% EM PESO)	NÍQUEL (% EM PESO)	FERRO (% EM PESO)
WC	22	12	7
TiC	1	5	0,5
TiC+WC(1:1)	2	5	0,5
TaC	3	5	0,5
NbC	5	3	1
Mo ₂ C	13	8	5
VC	6	7	3
Cr ₃ C ₂	12	12	8

Pelos aspectos já comentados, fica claro que as propriedades finais da fase ligante são obtidas pela formação "in situ" de uma solução sólida, a partir do metal adicionado, dos carbonetos que entram na composição do metal duro, do teor de carbono, das condições de produção, etc.. Desta forma, não se pode esperar que o ligante se comporte como o metal inicialmente inserido na mistura, mas deve-se estar atento para prever e avaliar a influência de cada componente no estabelecimento das propriedades finais da fase ligante.

2.3. HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DO METAL DURO

Com o aparecimento e a evolução das lâmpadas incandescentes surgiu a necessidade de se obter fios finos de tungstênio. Durante estas tentativas, desenvolvidas na

OSRAMSTUDIENGESELLSCHAFT em 1923, SCHRÖTER descobriu a possibilidade de densificar o pó de tungstênio durante a sinterização, usando o cobalto como metal ligante. Também observou em suas experiências que a associação WC-Co dava origem a produtos muito densos e duros após a sinterização.

A empresa KRUPP comprou e aprimorou o produto comercializando-o com o nome WIDIA (Wie Diamant).

Em 1925 começa a produção seriada de metais duros na Alemanha e logo a seguir, nos Estados Unidos. A partir de 1929 são desenvolvidos os primeiros metais duros à base de $\text{Mo}_2\text{C-TiC-Ni}$ que recebem o nome comercial de Titanit. Entre 1929 e 1930 uma outra versão, usando agora $\text{WC-Mo}_2\text{C-TiC-Co-Ni}$, é desenvolvida, ainda com o nome de Titanit, porém com melhores propriedades. Ainda no ano de 1930 surgem os primeiros metais duros a base de TaC-Ni-Co e recebem o nome comercial de Ramet.

No ano de 1931 aparece uma outra versão de metais duros que usam WC-TaC-Co e recebem o nome de Carbolloy. Também em 1931 são desenvolvidas novas ligas a base de WC-TiC-Co , que são comercializadas com o nome de Widia X. Durante o mesmo ano de 1931 são produzidos novos metais duros, desta vez à base de TiC-W-Mo-Ni-Co , e recebem o nome comercial de Böhlerit.

Novos desenvolvimentos são efetuados e surge, em 1932, o metal duro composto a base de WC-TiC-TaC-Co , com o nome de Firthite.

Durante o período de 1932 a 1948 foram aprimorados os metais duros a base de WC-TiC-Co para usinagem de aços, aos quais foram agora incorporados novos tipos de carbonetos, que funcionam como inibidores do crescimento das fases duras durante a sinterização; estes últimos são a base de WC-TiC-TaC-NbC-Co .

Entre 1948 e 1949 são desenvolvidos os metais duros resistentes à oxidação, a base de $\text{TiC - (TaC, NbC, WC) - Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Co-Cr}$.

Em 1950 são desenvolvidos os metais duros a base de $\text{WC-TiC-(TaC-NbC)-Co}$, que associam boas propriedades mecânicas a um baixo desgaste por "crateramento" e pequenos efeitos de crescimento na granulometria das fases duras, durante a sinterização.

No ano de 1951 aparecem os metais duros resistentes à corrosão, constituídos por Cr_3C_2 -Ni. Neste mesmo ano são lançados os metais duros a base de Cr_3C_2 -(TaC,TiC,WC) - Ni-Co-Cu.

Entre 1952 e 1954 são desenvolvidas associações onde o ligante é composto por ferro e carbono, do tipo TiC-WC-Fe-C e TiC-Fe-C. No período entre 1953 e 1955 são desenvolvidos metais duros em cuja composição se usavam boretos (TiB_2 - TiC, TiB_2 - CrB_2 - Mo_2NiB_2).

Com o avanço da tecnologia em processos CVD (Chemical Vapor Deposition) começam a ser produzidos, em 1964, metais duros revestidos por finas camadas de TiC. Na década de 1970 são desenvolvidos processos de compactação isostática a quente (HIP-Hot Isostatic Pressing), que permitem produzir metais duros praticamente isentos de poros. Isso se reflete na melhoria das ferramentas de usinagem, onde, com o processo HIP e com o revestimento adequado, se podem usar velocidades de corte entre 400 e 500 m/min.

As técnicas de revestimentos evoluíram, aparecendo o processo PVD (Physical Vapor Deposition) e, no período entre 1970 e 1976, foram desenvolvidas as pastilhas de usinagem denominadas "pastilhas arquitetadas". Estas pastilhas utilizam revestimentos diferenciados e seletivos, tanto na superfície de saída do cavaco, como na superfície de folga da ferramenta, visando obter o máximo rendimento de corte, e onde se compatibilizam o uso de revestimentos específicos, para operações de usinagem em materiais também específicos.

Desta época para cá, muitas pesquisas tem sido feitas e outras estão em curso, mas basicamente tentando encontrar novos tipos de fases ligantes, que possam substituir o cobalto, como será visto na sequência deste trabalho.

2.4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METAIS DUROS:

Embora existam muitas possibilidades para se produzir os metais duros, é apresentado na figura 1 um fluxograma esquemático genérico, que serve para ilustrar as diversas etapas da produção, bem como os constituintes e os processos que entram em cada etapa.

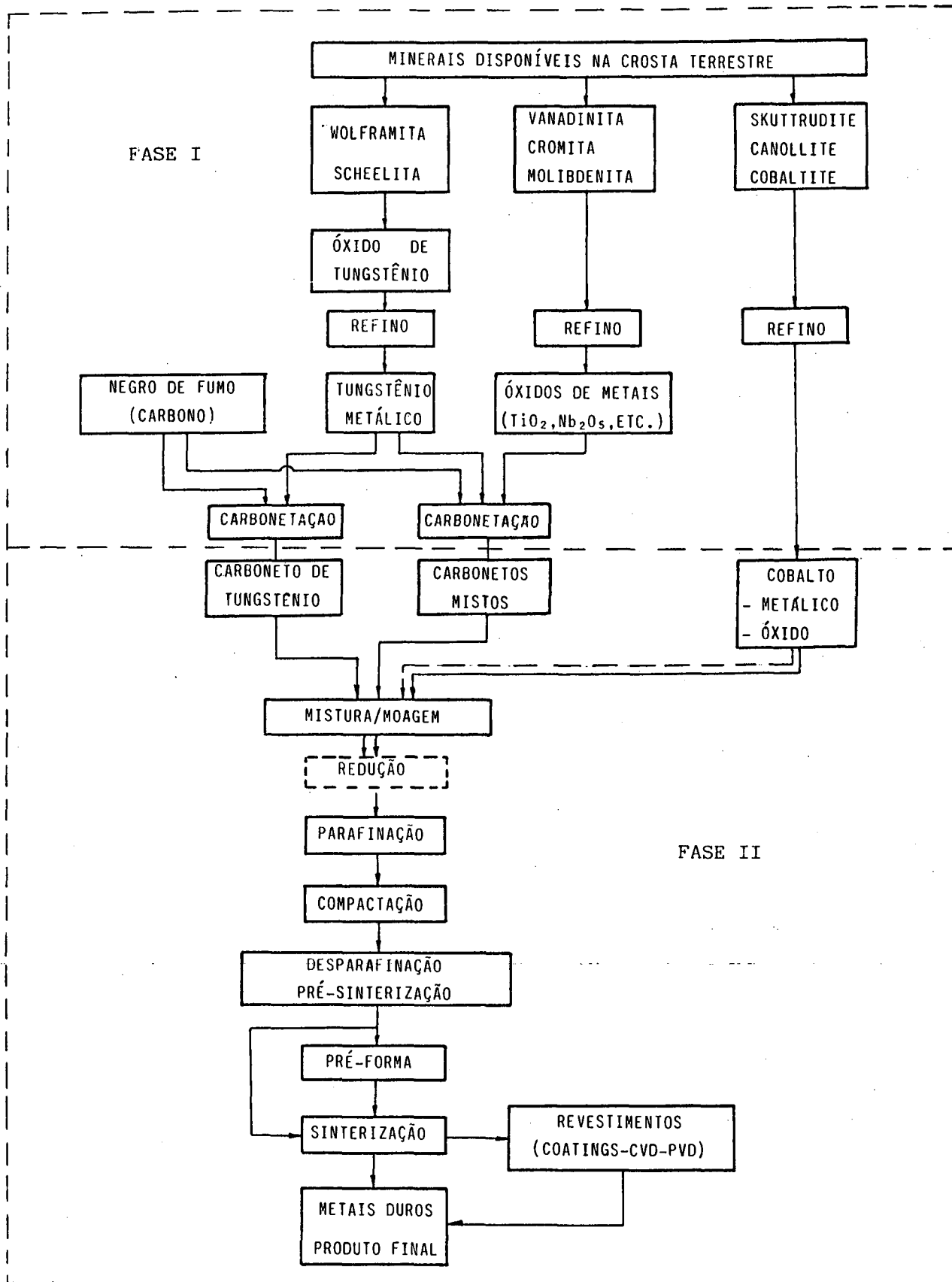


Fig. 1. Fluxograma esquemático da produção do metal duro.

Este fluxograma representa a versão "verticalizada" da produção dos metais duros e abrange as fases I e II indicadas. Este é o procedimento normal adotado pelos grandes produtores de metal duro, que detêm a tecnologia necessária. Existe, porém, uma série de produtores de metal duro que preferem comprar os insumos básicos já processados e assim a atividade de produção do metal duro se restringe à fase II.

Como pode ser visto, a produção de metais duros envolve uma grande e complexa sequência de operações, durante as quais cada fator envolvido é muito importante para obtenção de produtos finais de boa qualidade.

Durante a exposição deste trabalho, serão abordadas, com maiores detalhes, algumas etapas do processo de obtenção dos metais duros.

As principais etapas de produção de metais duros são:

- produção do pó de tungstênio metálico
- produção do pó de carboneto de tungstênio
- produção de óxidos metálicos (TiO_2 , Nb_2O_5 , etc.)
- produção dos carbonetos mistos
- produção do pó de cobalto metálico de alta pureza (ultra-fino)
- mistura/moagem dos carbonetos com o pó de cobalto (ou óxido se for o caso)
- redução da mistura (se for utilizado o óxido)
- adição de lubrificantes
- compactação
- eliminação do lubrificante e pré-sinterização
- confecção de prê-formas (se for o caso)
- sinterização final
- operações de acabamento (retificar, polir, etc.)
- revestimentos com filmes refratários (se for o caso)

2.5. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS PROPRIEDADES DOS METAIS DUROS

As diversas composições desenvolvidas para os metais duros visam criar, nestes produtos, propriedades que sejam de interesse, quando da aplicação específica desses componentes.

A influência, isolada ou superposta à influência de outros carbonetos, nas propriedades dos metais duros, tem sido exaustivamente estudada. Também do ponto de vista da fase ligante, estas influências tem sido avaliadas, de forma que existem regras que norteiam (pelo menos de forma grosseira) a escolha dos carbonetos e seus respectivos percentuais na mistura, bem como o tipo de ligante a ser usado.

O carboneto de tungstênio é o carboneto mais utilizado nos metais duros, entrando na composição de praticamente todos os metais duros e em níveis bem mais elevados. Além de ser o mais barato, este carboneto mantém melhor sua dureza em temperaturas elevadas do que todos os outros tipos de carbonetos.

Considerando-se agora o efeito da dissolução deste carboneto na fase ligante, observa-se que o carboneto de tungstênio é o mais recomendado para ser usado com o cobalto. As associações WC-Co originam os metais duros que apresentam os melhores compromissos entre dureza a frio, a quente e tenacidade. Este carboneto apresenta uma maior tendência ao crescimento do tamanho médio das partículas, e por isso é muitas vezes usado simultaneamente na forma de carbonetos mistos com o TiC, TaC e NbC. Estes dois últimos funcionam como inibidores de crescimento de grãos. O WC apres0
continuada do carbono do metal duro para o cavaco em movimento, provocando um desgaste localizado e acelerado do mesmo, principalmente na usinagem de aços.

O crateramento é diminuído sensivelmente ao se adicionar carbonetos mistos à base de (W-Ti)C.

Os carbonetos mistos são preferidos aos individuais, uma vez que conferem melhores propriedades finais do metal duro.

Teores muito elevados de TiC em metais duros à base de WC-Co, reduzem a tenacidade, além de exigirem maior temperatura de sinterização, para que ocorra a densificação efetiva do composto.

Em algumas operações de acabamento, onde se exigem altas velocidades de corte, usam-se metais duros à base de TiC e Mo₂C, tendo como ligante uma solução à base de níquel. Neste caso, esta fase ligante se endurece durante a sinterização, às custas da

fase ligante se endurece durante a sinterização, às custas da solubilidade do molibdênio no níquel.

Como foi visto, muitas associações tem sido desenvolvidas e, embora boas, esbarram no problema da pouca aceitação por parte dos usuários, que muitas vezes resistem a mudanças. Entre as várias composições, pode-se enumerar as associações à base de TaC-NbC-Cr₃C₂-Co e WC-TaC-Cr₃C₂-Co, além de outras contendo o carboneto de háfnio. O HfC pode substituir economicamente o TaC ou NbC no sistema pseudo-ternário WC-TiC-Ta(Nb)C.

Outra composição muito importante para aplicações onde se exige resistência à corrosão, consiste na associação do carboneto de cromo ligado com níquel. Este tipo é considerado o "aço inoxidável" dos metais duros e é usado em peças resistentes ao desgaste, sob condições adversas de corrosão (plantas químicas diversas e indústria petroquímica). As referidas associações não são usadas como ferramentas de corte.

2.6. REVISÃO DE ASPECTOS TERMODINÂMICOS BÁSICOS RELEVANTES NA SINTERIZAÇÃO DE CARBONETOS EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Será considerado um sistema hipotético, constituído por partículas sólidas, que, durante a sinterização, convivem com a presença de fase líquida, oriunda do metal ligante. Isto está representado de forma elementar na figura 2, onde o sólido está associado a um eventual tipo de carboneto. Para um melhor entendimento, são especificadas as energias de superfície presentes no sistema e é indicado o "ângulo de molhabilidade" θ .

A relação que prevê o equilíbrio das forças de superfície no ponto A é denominada de equação de Dupré, sendo dada por:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (1)$$

onde

γ_s = tensão superficial do sólido

γ_l = tensão superficial do líquido

γ_{sl} = tensão superficial na interface sólido/líquido

θ = ângulo de molhabilidade

A rigor, a aplicação desta equação nessa situação é aproximada, mas pode ser usada para descrever as mudanças na molhabilidade (ou seja no ângulo θ) que ocorrem durante a formação de fase líquida nos metais duros.

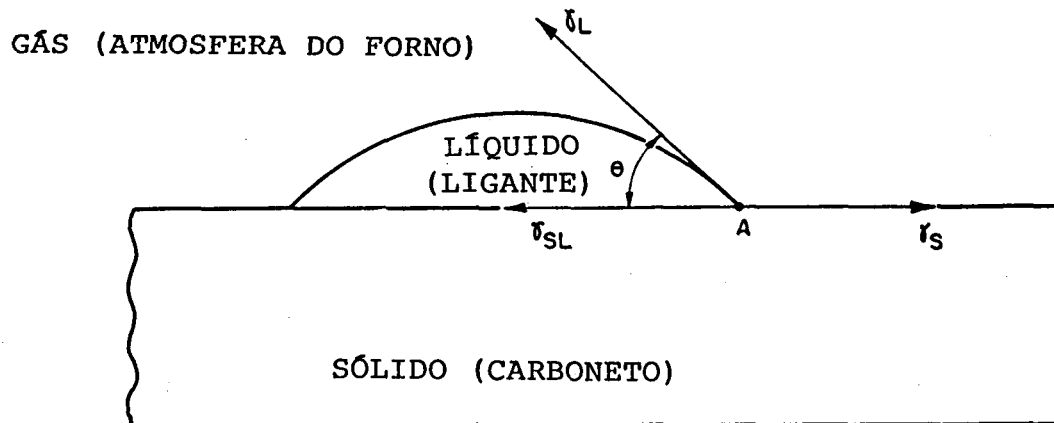


Fig. 2. Relação entre as forças de superfície e o ângulo de molhabilidade para interface sólido/líquido.

Para esta configuração, pode-se definir o que se chama de "trabalho de adesão" (W_a) como sendo:

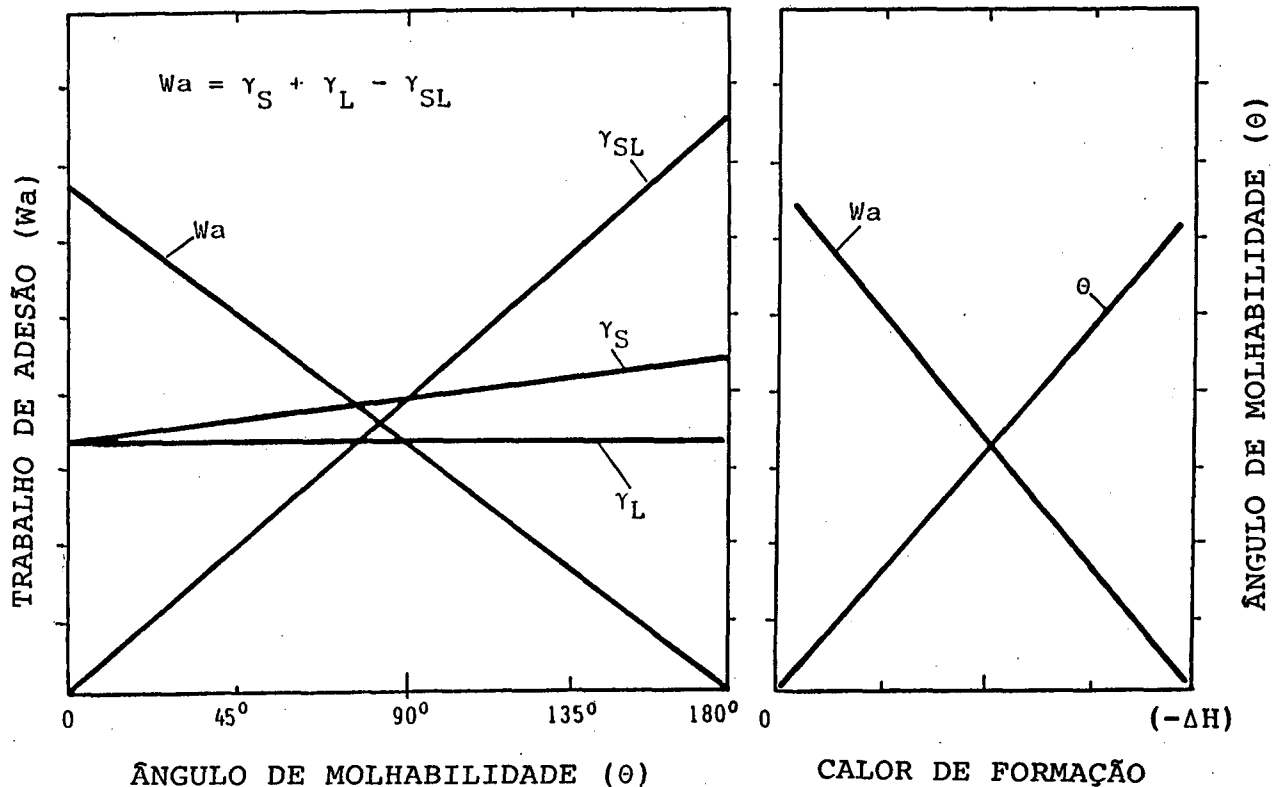
$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

que pode ser reescrita na forma:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Do ponto de vista termodinâmico espera-se, teóricamente, que um composto que seja termicamente muito estável (isto é, que tenha um calor de formação muito negativo), apresente uma grande energia superficial. Isto se aplica à maioria dos carbonetos metálicos; dito de outra forma, significa que, quanto mais estável é o carboneto, menor será sua molhabilidade. Isto pode ser entendido, considerando-se que as altas energias superficiais dos carbonetos estáveis devem implicar em ligações atômicas internas muito fortes. Com isto, as interações com outras fases são geralmente fracas, resultando nos pequenos valores para o trabalho

de adesão (W_a), ou seja, má molhabilidade. A figura 3 ilustra de forma genérica e esquemática o que foi explicado anteriormente.



$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{e} \quad \gamma_S = -\Delta H_{298}$$

Fig.3. Relações teóricas entre energias de superfície, ângulo de molhabilidade (θ), trabalho de adesão (W_a) e calor de formação [3].

Muitas pesquisas tem sido feitas, em que se avaliou o comportamento dos vários metais usados como ligantes, quando passam para a forma líquida (normalmente formando eutéticos), associados aos vários tipos de carbonetos (especialmente os dos grupos IV (TiC, ZrC, HfC), V (VC, NbC, TaC) e VI (WC, Cr_3C_2 , Mo_2C)).

Ramqvist [2], Tikkanen e colaboradores [3], Warren [4], Livey e Murray [5] e outros estudaram profundamente os problemas da molhabilidade das fases ligantes sob condições de sinterização. Embora estes autores tenham investigado vários metais, serão abordados aqui os principais aspectos, envolvendo o

cobalto, níquel e ferro, quando associados aos vários carbonetos, e direcionando desde já a atenção sobre o WC.

A tabela 3 mostra as temperaturas necessárias (aproximadas) para iniciar a formação de fase líquida (eutéticos), para várias associações entre os metais e os carbonetos.

Tabela.3. Temperaturas dos pontos eutéticos entre os metais Ni, Co e Fe e os carbonetos dos grupos IV, V e VI [2].

CARBONETOS		TEMPERATURAS APROXIMADAS EM °C PARA OS VÁRIOS PONTOS EUTÉTICOS		
		Ni	Co	Fe
GRUPO IV	TiC	1340	1380	1410
	ZrC	1350	1410	1480
	HfC	1360	1410	1440
GRUPO V	VC	1350	1350	1330
	NbC	1330	1400	1390
	TaC	1340	1400	1360
GRUPO VI	Cr ₃ C ₂	1255	1285	1280
	Mo ₂ C	1330	1310	1310
	WC	1453	1390	1490

Também ficou conhecido, nessas pesquisas, que se necessita um certo tempo para que o ângulo de molhabilidade se mantenha bem definido. Este tempo pode ser maior ou menor (normalmente entre 5 e 10 minutos) e é necessário para que o metal, que está dissolvendo átomos dos carbonetos, entre em equilíbrio. Este equilíbrio é obtido quando se atingem os limites de solubilidade na temperatura. Enquanto isso ocorre, o ângulo de molhabilidade sofre uma pequena redução. Isto pode ser visto na figura 4, relativa à associação do TiC com o Ni, Co e Fe. Nesta figura, para tempos de 5 minutos, o ângulo de molhabilidade da associação TiC-Ni e TiC-Co, já assume um valor estável. Na figura 4(c), este ângulo, para a associação TiC-Fe, cai rapidamente com o tempo, mas isto está associado às

altas taxas de evaporação do ferro na temperatura do ensaio (1490°C). As temperaturas de ensaio para as associações TiC-Ni e TiC-Co são de 1380°C e 1420°C , respectivamente.

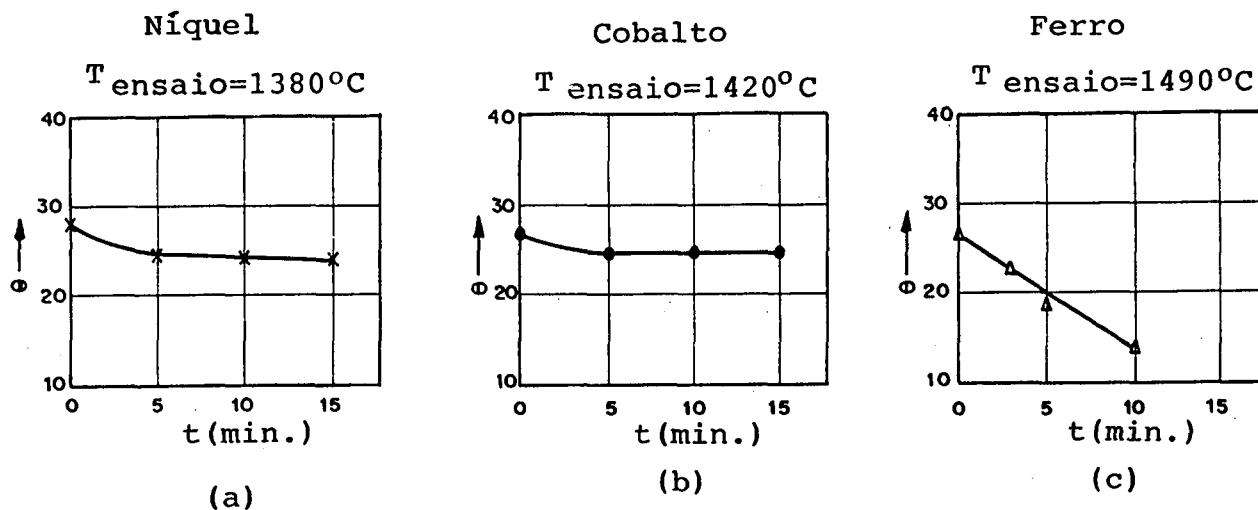


Fig. 4. Variação dos ângulos de molhabilidade para as associações TiC-Co, TiC-Ni e TiC-Fe em função do tempo, nas temperaturas de 1420°C , 1380°C e 1490°C , respectivamente. A pressão durante o ensaio ficou entre 3 e $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. [2].

Os valores levantados por Ramqvist [2], pela medição dos ângulos de molhabilidade (θ), nas temperaturas citadas, estão mostrados na tabela 4. Ramqvist usou, em suas pesquisas, amostras de carbonetos puros, que foram compactados pelo processo HIP (Hot Isostatic Pressing). Isto originou substratos sólidos feitos com os respectivos tipos de carbonetos, quase que totalmente sólidos (com excessão dos corpos de prova feitos com TaC, que apresentam uma porosidade de $\approx 10\%$ após a compactação). Sobre esses substratos foram colocadas pequenas amostras cilíndricas de Co, Ni ou Fe, sendo o conjunto aquecido em fornos a vácuo (3 a $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.), até as temperaturas escolhidas. A composição eutética do metal começa então a criar fase líquida, e os ângulos de molhabilidade são avaliados através de fotos, feitas por um dispositivo ótico acoplado à câmara do forno. As fotos foram feitas em tempos crescentes, a partir do instante em que se obteve a temperatura desejada (0, 5, 10, 15 minutos).

A medição dos ângulos de molhabilidade propriamente dita, foi feita de forma gráfica, usando as fotografias obtidas, com uma

ampliação de 8 vezes. Conhecendo-se estes ângulos (θ) e os valores das tensões superficiais (dadas na literatura), é possível calcular as forças de ligação líquido/sólido, o que é feito pelo cálculo do trabalho de adesão (W_a) entre os diversos carbonetos e a fase líquida, usando-se para tanto a equação (3).

A literatura [5,6] aponta os seguintes valores para as tensões superficiais, nos metais líquidos, nas temperaturas consideradas:

$$\begin{aligned}\gamma_L (\text{Ni a } 1380^\circ\text{C}) &= 1810 \text{ dinas/cm.} \\ \gamma_L (\text{Co a } 1420^\circ\text{C}) &= 1910 \text{ dinas/cm.} \\ \gamma_L (\text{Fe a } 1490^\circ\text{C}) &= 1900 \text{ dinas/cm.}\end{aligned}$$

A tabela 4 mostra, em uma de suas colunas, os valores medidos dos ângulos de molhabilidade (θ), e apresenta os valores calculados do trabalho de adesão (W_a).

Tab .4. Molhabilidade (θ) e trabalho de adesão (W_a), de alguns carbonetos em presença de fase líquida, formada com Ni, Co e Fe [2].

CARBONETOS		Ni(1380°C)		Co(1420°C)		Fe(1390°C)	
		$\gamma_L = 1810 \text{ dinas/cm}$		$\gamma_L = 1910 \text{ dinas/cm}$		$\gamma_L = 1900 \text{ dinas/cm}$	
		θ° (a 5 min.)	W_a (ergs/cm ²)	θ° (a 5 min.)	W_a (ergs/cm ²)	θ° (a 5 min.)	W_a (ergs/cm ²)
GRUPO IV	TiC	23	3475	25	3640	28	3570
	TiC _(0,49)	0	3620	21	3693	-	-
	ZrC	24	3460	36	3460	45	3245
	HfC	23	3475	40	3380	45	3245
GRUPO V	VC	17	3540	13	3770	20	3685
	NbC	18	3530	14	3760	25	3620
	TaC	16	3550	13	3770	23	3650
GRUPO VI	Cr ₃ C ₂	≈0	3620	≈0	3820	≈0	3800
	Mo ₂ C	≈0	3620	≈0	3820	≈0	3800
	WC	≈0	3620	≈0	3820	≈0	3800

Nesta tabela pode-se ainda notar que para o TiC subestequiométrico (TiC_(0,49)), o ângulo θ é praticamente nulo, quando em presença do níquel, e que o trabalho de adesão é relativamente maior. Isto indica condições bem mais favoráveis para a sinterização desses carbonetos, com relação aos mesmos

carbonetos com estequiometria correta. Pode ser observado também que as associações TiC-Ni são preferíveis às associações TiC-Co e que em temperaturas altas, os carbonetos do grupo VI podem ser associados ao níquel, com pequeno prejuízo no valor do trabalho de adesão (W_a), apresentando ângulos de molhabilidade praticamente nulos.

Os resultados obtidos por Ramqvist estão em perfeito acordo com as previsões termodinâmicas teóricas vistas no parágrafo 2.6.

Os resultados apresentados na tabela 4 são reproduzidos em forma gráfica nas figuras 5 e 6. Como previsto, os carbonetos do grupo IV e V apresentam trabalhos de adesão menores e ângulos de molhabilidade maiores do que os obtidos para os carbonetos do grupo VI. Fica assim explicado, porque os carbonetos dos grupos IV e V são adicionados apenas como inibidores de crescimento da granulometria média e para evitar crateramento. Também fica claro o fato de que a introdução de teores crescentes de carbonetos do grupo IV e V exige que a sinterização se desenvolva em temperaturas bem altas (1500°C ou mais).

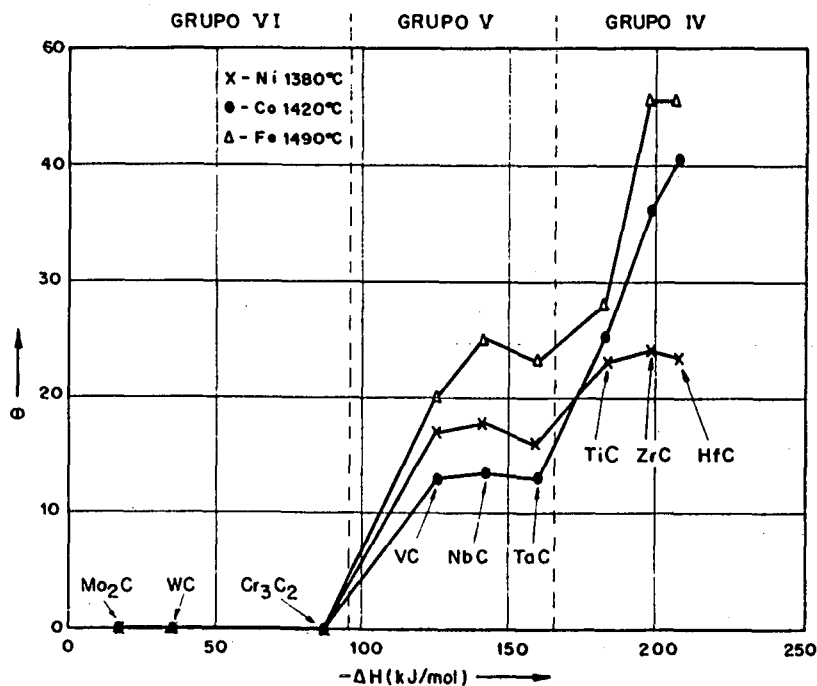


Fig. 5. Relação entre as energias de formação e os ângulos de molhabilidade de alguns carbonetos metálicos pelo Ni, Co e Fe, nas temperaturas indicadas [2].

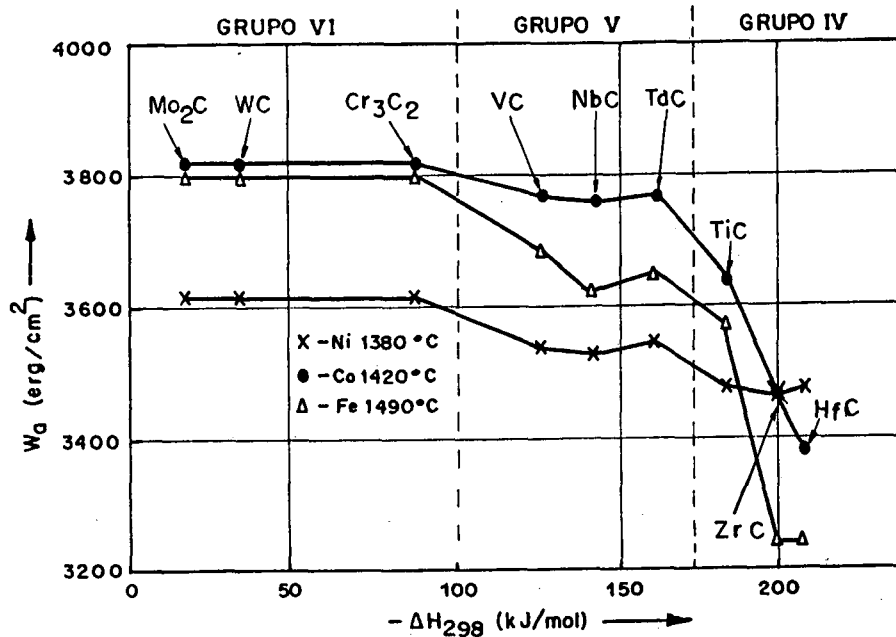


Fig. 6. Relação entre as energias de formação e os trabalhos de adesão para alguns carbonetos metálicos molhados pelo Ni, Co e Fe, nas temperaturas indicadas [2].

2.7. PRODUÇÃO E APLICAÇÕES DO METAL DURO

Não existe um levantamento feito oficialmente para avaliar a produção mundial de metais duros. Um levantamento aproximado da produção de metal duro nos EUA [7], indica que em 1987 foram produzidas aproximadamente dez mil toneladas deste produto. Uma avaliação grosseira da produção mundial de metal duro indica valores da ordem de quarenta mil toneladas em 1987.

Uma avaliação da aplicação desses materiais leva ao seguinte quadro aproximado:

- usinagem de aço - (revestidos ou não) - 20%
- usinagem de ferros fundidos e não ferrosos - 20%
- ferramentas para mineração em geral - 15%
- peças resistentes ao desgaste - 25%
- usos diversos - 5%
- ferramentas para conformação em geral - 15%

Dos valores apresentados e do conhecimento das boas propriedades obtidas nas associações WC-Co, chega-se à conclusão que esses metais duros podem ser usados na maioria dos casos. Isto se deve ao fato de que, mesmo nas aplicações onde poderiam ser menos recomendados (como é o caso da usinagem de aços), estes metais duros vem sendo cada vez mais utilizados, como decorrência do avanço na tecnologia de revestimentos. Consegue-se assim um substrato duro e tenaz, que está agora protegido do efeito nocivo do crateramento, através do recobrimento com películas refratárias de carbonetos, nitretos, carbonitretos e óxidos estáveis. Fica claro então, por que os metais duros a base de WC-Co tem merecido uma maior atenção. Esta é a razão pela qual a maioria das pesquisas no campo dos metais duros, tem sido no sentido de conhecer melhor essas associações ou encontrar substitutos mais baratos, com propriedades similares ou melhores.

CAPÍTULO 3

REVISÃO ATUAL DOS CONHECIMENTOS ENVOLVENDO A ESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DOS METAIS DUROS A BASE DE WC-Co

Neste capítulo, é feita uma revisão mais detalhada de alguns aspectos relacionados ao metal duro WC-Co. Inicia-se apontando as propriedades e características principais do WC e do Co. Em seguida, faz-se uma avaliação da influência dos teores relativos do carboneto e da fase ligante sobre as propriedades destes metais duros. São ainda feitas algumas considerações sobre a configuração microestrutural e suas implicações nas características do metal duro. Discute-se uma série de aspectos relacionados com as tensões residuais que podem aparecer nestes compostos, quando de sua sinterização, ou mesmo em operações posteriores e seus reflexos nas propriedades finais.

Na parte final, são analisados os fatores relacionados com o comportamento mecânico do metal duro sob os pontos de vista da deformação, formação e propagação de microtrincas e fratura.

3.1. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

A carbonetação do pó de tungstênio em altas temperaturas (1375 a 1600°C), usando o pó de carbono (negro de fumo) como reagente, normalmente sob atmosfera de vácuo, dá como produto o carboneto de tungstênio (WC):

A granulometria do WC é muito fina e depende da granulometria do pó de tungstênio utilizado.

É muito comum na produção de WC, colocar um excesso de carbono, além daquele que será associado ao tungstênio, para diminuir o risco da descarbonetação excessiva durante a sinterização e suprimir a eventual formação de W_2C . Desta forma, o teor de carbono, em peso, associado ao tungstênio, se situa entre 5,21 e 6,72%. Com teores abaixo de 6,13% o carboneto é considerado subestequiométrico e com teores maiores é denominado hiperestequiométrico.

O WC tem, devido a sua estrutura hexagonal, uma anisotropia que se reflete principalmente na dureza e nos coeficientes de dilatação térmica linear, que são muito diferentes, dependendo da direção considerada [8]. O coeficiente de dilatação térmica na direção \underline{a} , é $\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6}$ cm/cm/ $^{\circ}$ C e na direção \underline{c} e $\alpha_c = 7,3 \cdot 10^{-6}$ cm/cm/ $^{\circ}$ C . A dureza pode variar desde 1000 a 2500 HV, dependendo da orientação considerada no cristal.

Devido à orientação aleatória dos cristais e as suas reduzidas dimensões, as discrepâncias referidas se atenuam, originando-se no metal duro propriedades intermediárias.

Apesar do WC apresentar, na temperatura ambiente, uma dureza menor que os outros carbonetos de metais de transição, este passa a ter a partir dos 380 $^{\circ}$ C, dureza superior aos demais carbonetos cúbicos como pode ser visto na Figura 7 [9].

A resistência à compressão do WC também cai com o aumento da temperatura, sendo de 2600MPa na temperatura ambiente de 400 MPa a 900 $^{\circ}$ C [10].

O WC apresenta, na temperatura ambiente, um módulo de elasticidade de 70.000 MPa e uma condutibilidade térmica de 1,2 J/cm.S. K [11]; considera-se esses valores bastante elevados em se tratando de um material cerâmico. As duas últimas propriedades citadas são de suma importância na aplicação dos metais duros como ferramentas de usinagem, permitindo altas tensões de flexão e possibilitando a retirada de uma parcela do calor gerado na interface peça/ferramenta, isto diminui o efeito da fadiga térmica.

Até bem pouco tempo, atribuía-se ao WC uma fragilidade total, isto conduzia a várias controvérsias, até hoje existentes, sobre a formação de um "esqueleto" de WC no interior do metal duro. Atualmente está comprovado que o WC apresenta uma plasticidade relativa [12,13,14,15]. Esta plasticidade fica evidenciada pelo aparecimento de duas bandas de escoamento, em grãos de WC, próximas às impressões de dureza ou quando o metal duro é submetido a tensões compressivas exageradas, com aparecimento de deformações plásticas [16]. Outros autores [17] detectaram a plasticidade do WC por microscopia eletrônica de transmissão, onde, para grandes aumentos, é possível detectar o empilhamento de discordâncias nos contornos de grão do WC.

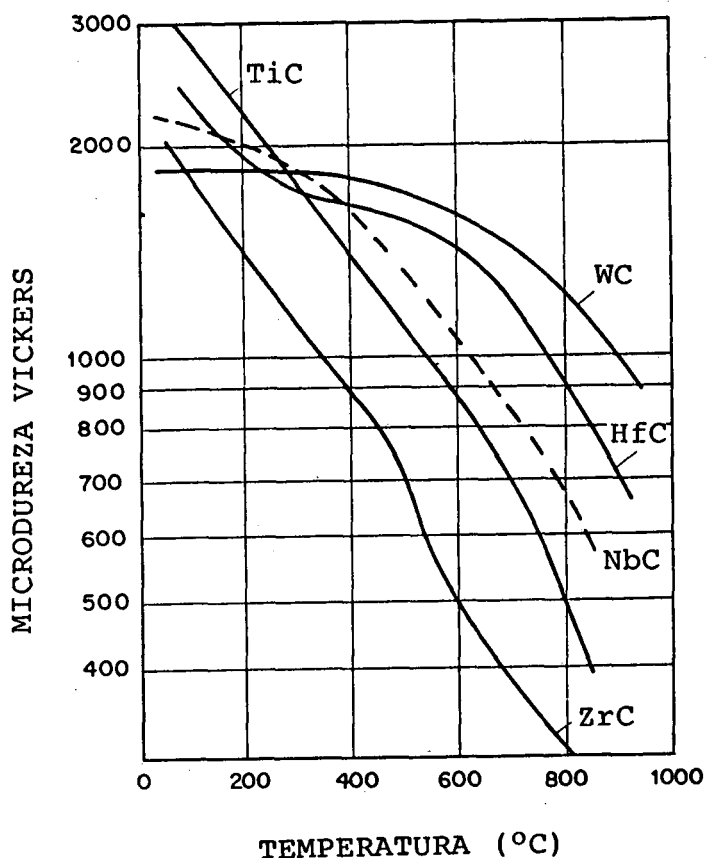


Fig. 7. Variação da dureza com a temperatura, para vários carbonetos cúbicos e para o WC [9].

Investigações cristalográficas mostraram que escoamentos maiores no WC se dão segundo os planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$, e as direções de escoamento preferenciais são $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [16,17,18,19]. No WC, o plano de maior deslizamento não coincide com os planos basais, devido à dependência direcional da ligação covalente do WC, uma vez que é necessário destruir um número menor de ligações no plano $\{10\bar{1}0\}$, do que as que seriam necessárias "quebrar", nos planos basais. Estas propriedades a nível microscópico são responsáveis, em parte, pelas boas características mecânicas dos metais duros a base de WC-Co.

3.2. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO COBALTO E DA FASE LIGANTE FORMADA

Abordam-se aqui somente algumas propriedades físicas e mecânicas do cobalto, com vistas a sua caracterização e utilização como insumo básico da fase ligante, muito embora esse metal apresente outras propriedades muito interessantes.

O cobalto puro pode apresentar duas transformações alotrópicas. Uma com estrutura hexagonal compacta (ϵ), estável em temperaturas inferiores a 417°C , e uma outra, cúbica de faces centradas (α), estável para temperaturas mais altas, até o ponto de fusão (1495°C). Existe entretanto uma controvérsia com relação à estabilidade desta forma α , sendo que alguns autores [73] afirmam que esta é estável até pelo menos 1223°C ; outros autores [27] acreditam na possibilidade de uma transformação de c.f.c para h.c, perto da temperatura de 1121°C (temperatura Curie para o cobalto).

A tabela 5 mostra resultados recentes na determinação das transformações ϵ α [20].

Tab. 5. Temperaturas de transformação alotrópicas de Cobalto puro [20].

Temperatura de transformação ($^{\circ}\text{C}$)			Método de investigação
$\epsilon \longrightarrow \alpha$ (a)	$\epsilon \rightleftharpoons \alpha$	$\alpha \longrightarrow \epsilon$ (b)	
430		388	raios X, análise térmica
435		394	mudanças magnéticas
	417 ± 7		raios X associados a deformações
430		390	expansão térmica, raios X, metalográfico
(a) - durante o aquecimento			(b) - durante o resfriamento

- Os parâmetros das estruturas cristalinas do cobalto são:
- estrutura cúbica de faces centradas $a = 3,55 \text{ nm}$
 - estrutura hexagonal compacta $a = 2,51$ e $c = 4,07 \text{ nm}$.

O cobalto puro na forma hexagonal compacta, denso, obtido por metalurgia do pó, apresenta uma resistência à tração de aproximadamente 720 MPa na temperatura ambiente e uma resistência ao escoamento ($\sigma_{0,2\%}$) de 680 MPa. Ao se aumentar a temperatura, várias propriedades são alteradas [21,22,23,24]. Isto pode ser visto nas figuras 8,9,10 e 11. As amostras da figura 11 foram sinterizadas, laminadas e recozidas por uma hora nas temperaturas indicadas. As amostras que deram origem à figura 12 foram obtidas eletroliticamente. Segundo alguns autores [20] a dureza do cobalto eletrolítico é bem menor devido a uma tendência de orientação da estrutura cristalina.

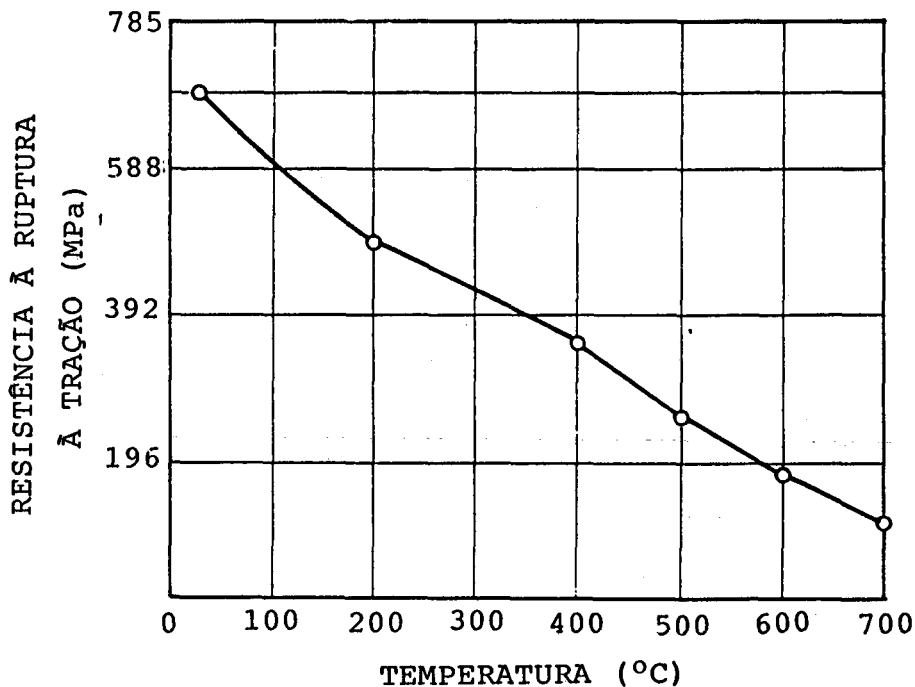


Fig. 8 . Variação da resistência à tração com a temperatura para o cobalto puro [20].

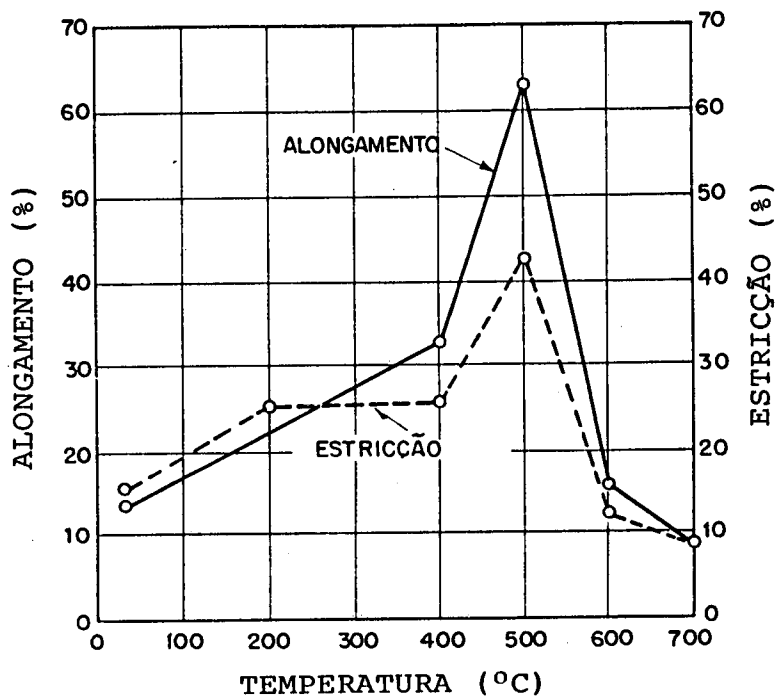


Fig. 9 . Variação do alongamento e da estricção com a temperatura para o cobalto puro [20].

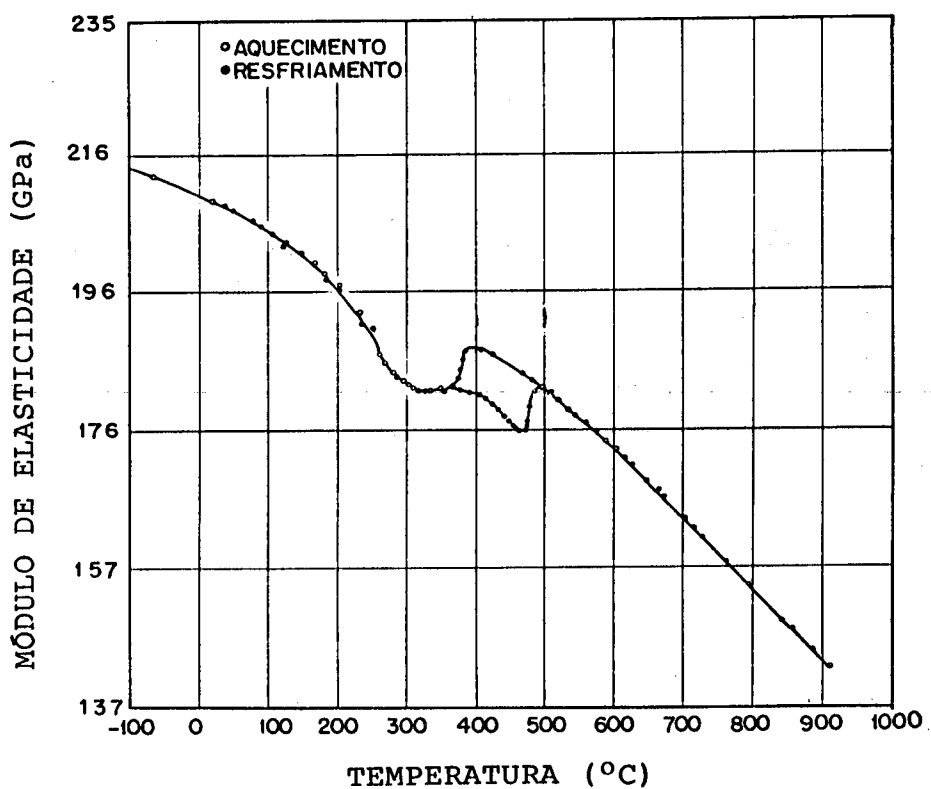


Fig. 10. Variação do módulo de elasticidade do cobalto em função da temperatura [20].

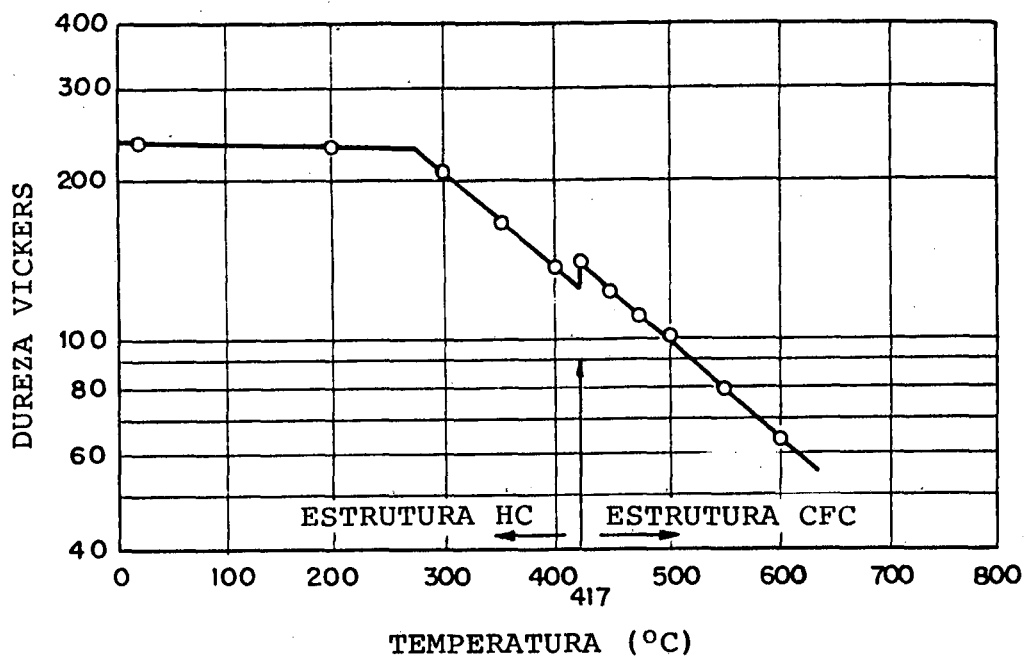


Fig. 11. Variação da dureza com a temperatura para amostras de cobalto eletrolítico [20].

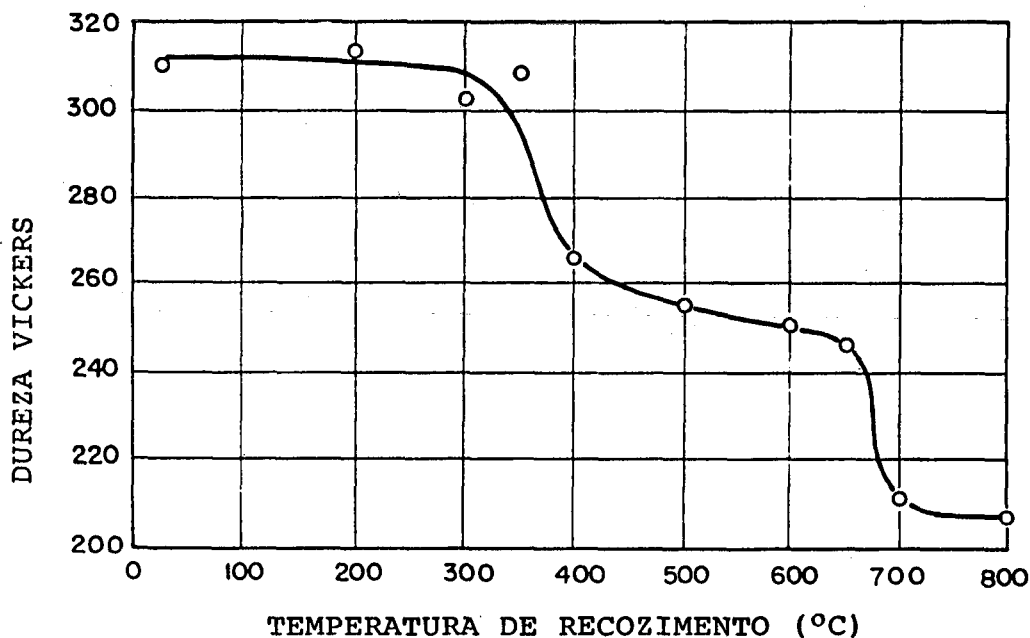


Fig. 12. Variação da dureza com a temperatura (amostras obtidas por metalurgia do pó seguidas de laminação e recozimento por 1 hora nas temperaturas indicadas [20]).

Na tecnologia dos metais duros, o cobalto é introduzido na forma de partículas com granulometria menor que $1,5 \mu\text{m}$. Essa introdução pode também ser feita com o cobalto na forma de óxidos, que sofrem uma redução sensível em sua granulometria, por ocasião da operação de mistura/moagem. Faz-se necessário, nesses casos, reduzir a mistura obtida para deixá-la na forma metálica.

As melhores qualidades dos metais duros são obtidas se o cobalto for introduzido na forma metálica, principalmente quando este é oriundo de sais orgânicos (oxalato de cobalto ou formiato de cobalto) [25].

Conforme já foi comentado, o cobalto nos metais duros, não ocorre na forma pura, pois dissolve consideráveis quantidades de W e C. Isto faz com que a fase ligante à base de Co, seja cúbica de faces centradas, com um parâmetro atômico de aproximadamente $0,3561 \text{ (nm)}$ [26].

A solubilidade do W no cobalto é fortemente dependente do teor de carbono, mas também sofre a influência da velocidade de resfriamento, pureza, etc.. Rüdiger e colaboradores, [27] verificaram que nas ligas Co-W-C, o teor de W dissolvido no cobalto pode variar desde 7 até 20% em peso, se o teor de carbono se situar na faixa entre 0 e 0,12%. Se o teor de carbono estiver entre 0,3 e 1,3%, o percentual de W dissolvido varia entre 2 e 3%.

Estas experiências levaram à constatação de que a resistência à tração, dureza e tensão de escoamento dessas ligas aumentam com teores crescentes de W no cobalto, para teores distintos de carbono. A dureza de tais ligas pode variar entre 320 e 500 Vickers. A resistência à ruptura por tração varia entre 400 e 1300 MPa e os alongamentos podem variar entre 4 e 10%.

Outros autores [28,29] mencionam que, devido às distâncias bastante pequenas entre as partículas de carboneto, a fase ligante apresenta uma menor utilidade adequada, pelo efeito de restrição criada e a dureza medida "in situ", pode indicar também valores de até 875 HV, bem superior à do cobalto puro.

Outro fator muito importante a ser considerado é que, devido às grandes diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica linear do cobalto e do carboneto de tungstênio, ocorrem durante o resfriamento, a partir das temperaturas de sinterização,

tensões térmicas diferenciais. Estas tensões térmicas criam, nas temperaturas mais baixas, estados de tensão que influenciam sensivelmente as propriedades do metal duro. Desta forma, aparecem tensões compressivas sobre os grãos da fase dura e tensões de tração na fase ligante.

Outros autores [30] chegam a recomendar resfriamentos bem lentos a partir das temperaturas de sinterização e alertam para um maior cuidado no resfriamento, a partir de temperaturas de 900°C, devido à redução drástica da plasticidade da fase ligante.

A influência de outros elementos, além do W e C, foi estudada por vários autores [31,32,33], que observaram, por exemplo, que o Cr e o Al podem se dissolver em níveis apreciáveis no cobalto. Foi observado, também, que a dissolução destes elementos causa um aumento sensível na dureza do metal duro, criando a diminuição da resistência à flexão destes, na temperatura ambiente. Outro aspecto constatado é que, em temperaturas altas, a resistência à ruptura por flexão aumenta substancialmente através da adição de pequenas quantidades de molibdênio, cromo, alumínio e boreto de cromo (Cr_2B e Cr_3B_2), mas para maiores teores, esta propriedade fica prejudicada.

O comportamento do ligante é considerado como sendo um compromisso entre efeitos que tendem a aumentar a resistência, efeitos que reduzem a plasticidade e aumentam a dureza. Este compromisso se expressa melhor pela tenacidade do ligante.

Muito embora esses resultados sejam interessantes, a adição proposital de elementos de liga, visando atuar sobre o ligante, tem ganho maior impulso somente nos últimos anos; a partir de 1970, tem-se conseguido avanços consideráveis.

Deve-se considerar, ainda, que algumas "impurezas" podem ser introduzidas durante o processo de moagem.

Estas "impurezas" normalmente são introduzidas pelo desgaste dos moinhos e dos elementos de moagem, e são geralmente o Ni, Cr e Fe. O níquel, em pequenos teores, é perfeitamente tolerado pelo cobalto, sem grande prejuízo nas propriedades. O ferro e o cromo reduzem a resistência à flexão, sendo que o ferro aumenta a solubilidade do carbono, diminuindo a do W, com prejuízos na dureza e resistência à flexão.

Outra fonte de "impurezas" é a atmosfera gasosa que se utiliza no forno de sinterização; ela pode introduzir oxigênio e nitrogênio e retirar carbono. Para reduzir esses efeitos, alguns fabricantes usam um banho de cobalto fundido (processo "Menstruum") e uma atmosfera ligeiramente carbonetante (hidrogênio + metano). Estes cuidados, fazem o teor de oxigênio baixar de 800 para 50 p.p.m., o mesmo acontecendo com o nitrogênio.

Além das impurezas citadas, tem-se aquelas arrastadas pelo WC, na forma de cristais mistos (geralmente de outros carbonetos), ou de outra natureza, principalmente se o WC for matéria prima reciclada.

As características do ligante são alteradas também pela dissolução de outros carbonetos, inseridos propositalmente (se for o caso), para atuarem como inibidores de crescimento de grão.

3.3. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DO METAL DURO WC-CO.

3.3.1. Influência do teor de ligante:

O teor de ligante, computado em percentagem em peso define, juntamente com o percentual e a granulometria da fase dura, as propriedades do metal duro. A maioria dos metais duros são produzidos com teores de Co entre 6 e 15% em peso. Em casos especiais, o teor de cobalto pode ser 3% (mínimo) até 40% (máximo).

A figura 13 mostra algumas propriedades mecânicas de metais duros WC-Co com teores de cobalto variáveis. Pode-se observar que a resistência à compressão apresenta um ponto de máximo em torno de 5% de Co. A resistência à ruptura por flexão apresenta valores máximos para teores de cobalto de 20% ± 5%, muito embora dependa de outros fatores que serão vistos depois.

A resistência ao desgaste cresce ao se diminuir o teor de cobalto e é expressa como sendo a perda de massa durante o ensaio de desgaste, sendo isto previsto pelo procedimento P-112 da Associação dos Produtores de Metais Duros (CCPA).

As propriedades mecânicas do metal duro dependem também de outros fatores, tais como tamanho médio das partículas de WC, temperatura e tempo de sinterização, teor de carbono, cresci-

mento das partículas, etc. Desta forma, o módulo de elasticidade cai com o aumento do teor de ligante e a condutibilidade térmica aumenta.

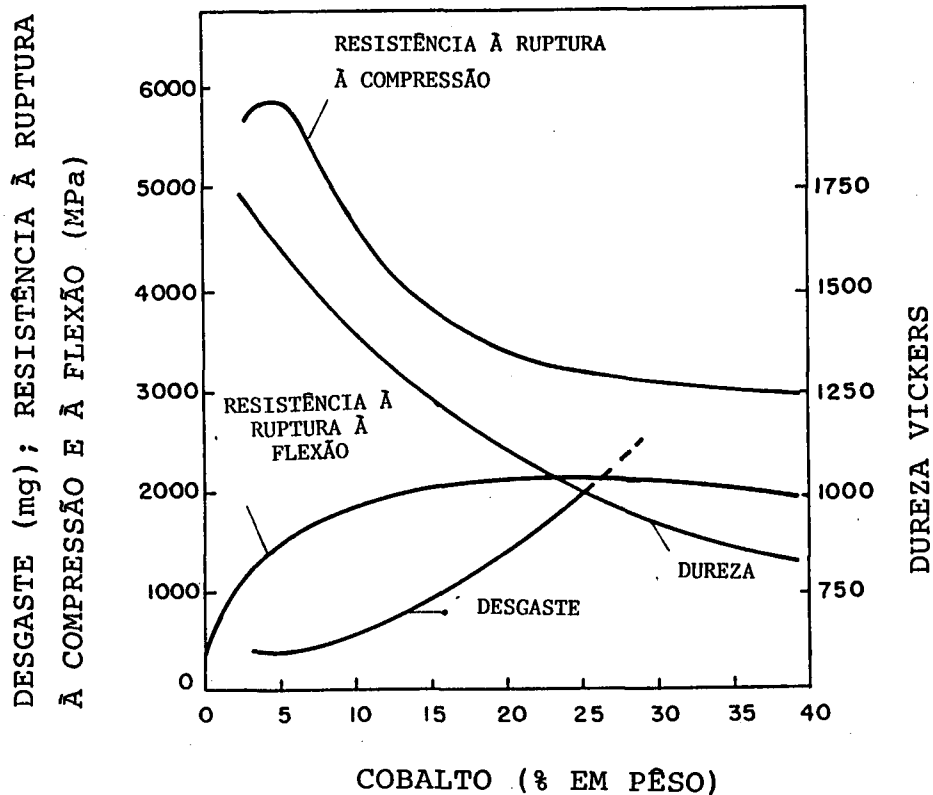


Fig. 13. Variação da dureza, resistência à ruptura por compressão e por flexão, em função do teor de cobalto [34].

Na utilização dos metais duros é também importante conhecer algumas propriedades eletromagnéticas, sendo a saturação magnética e a força coercitiva as mais importantes. A tabela 6 dá algumas dessas características para vários teores de cobalto. Pode-se observar que a saturação magnética aumenta na mesma direção do teor de cobalto, ocorrendo o contrário com a força coercitiva.

Tab.6. Características eletromagnéticas para alguns metais duros WC-Co.

RELAÇÃO WC/Co (% em peso)	SATURAÇÃO MAGNÉTICA (oersteds)	FORÇA COERCITIVA (gauss)
94% WC (5 a 7 μm) + 6% Co	100 a 110	145 a 155
94% WC (1,5 μm) + 6% Co	105 a 108	225 a 235
89% WC + 11% Co	150 a 180	100 a 110
85% WC + 15% Co	230 a 250	90 a 100
80% WC + 20% Co	290 a 310	-
75% WC + 25% Co	350 a 380	-

3.3.2. Influência do teor de carbono:

A região bifásica do diagrama ternário WC-Co-C, onde coexistem o WC e um ligante a base de Co, rico em W, é muito estreita na temperatura ambiente, com relação ao teor de carbono.

Por isso, à temperatura ambiente, para um leve excesso de carbono ocorrerá a precipitação de carbono livre na forma de grafita, e para uma pequena deficiência em carbono, haverá a formação de uma fase frágil. Esta fase frágil é denominada de fase η e existem dúvidas quanto à sua composição correta. Certos autores [38] pensam que o carboneto é do tipo W_6Co_6C , e outros [34] admitem ser do tipo W_3Co_3C . A caracterização W_6Co_6C (M_6C), é a mais adotada.

Medições feitas dentro da fase ligante [35,36] indicaram aí teores de carbono entre 0,1% e 0,18%.

Como já foi dito em outro parágrafo, o aumento do teor de carbono implica numa redução do teor de W e segundo Exner [37], a relação entre a porcentagem atômica de tungstênio e a de carbono pode ser expressa pela relação

$$(\% \text{ atômica de W}) \times (\% \text{ atômica de C}) = 8.10^{-4}$$

Como é sabido, a solubilidade é dependente da temperatura e por isso torna-se possível variar a composição química do ligante, através de velocidades de resfriamento distintas. Por

isso, recomenda-se adotar sempre o mesmo procedimento no resfriamento. A figura 14 mostra a dependência da dureza e da resistência à ruptura por flexão com relação ao teor de carbono, para um metal duro WC-10% Co. A dureza cai levemente ao se aumentar o teor de carbono (mesmo que haja grafita livre), ao passo que a resistência à ruptura por flexão é fortemente afetada. O teor de carbono otimizado do WC está entre 6,15% e 6,2% em peso. A queda na resistência à flexão, para baixos teores de carbono, ocorre porque aparece um percentual volumétrico do material ocupado por fase η , sendo esta muito frágil. Além disso,

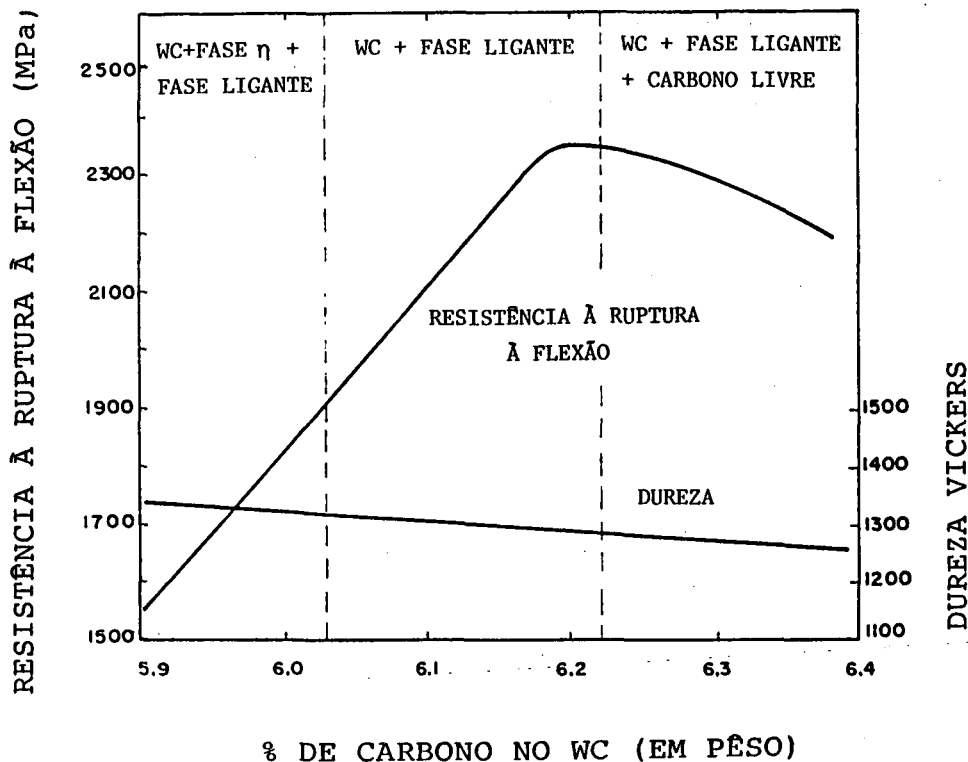


Fig. 14. Teor de carbono versus propriedades do metal duro WC-10% Co (aparecimento de grafita e fase η) [38].

o aparecimento da fase η ocorre às custas de um empobrecimento no teor de W do ligante, que o cede para formar o W_6Co_6C . Quando o teor de carbono é um pouco maior, não ocorre fase η , mas o teor de carbono é suficientemente baixo, para permitir uma dissolução de um alto teor de W no ligante, até próximo do ponto de máximo da curva. Neste ponto, as quantidades de W dissolvidas são suficientes para tornar o ligante muito tenaz. Para teores

ainda maiores de carbono, é atingido o limite de solubilidade deste e começa a aparecer a precipitação de grafita livre. Esta grafita, quando em níveis mínimos, prejudica pouco as propriedades e é mais tolerada do que a fase η .

Alguns autores [38,39] verificaram em suas pesquisas que, se a granulometria for fina, ao se aumentar o teor de carbono solubilizado no ligante, a resistência à flexão aumenta.

Segundo Suzuki [40], o ligante que tem menos W dissolvido apresenta maior plasticidade se a granulometria for fina, porém isso cria uma menor resistência à flexão se comparada à que se obteria usando partículas mais grosseiras.

Outros autores [41,42] afirmam ainda que a solubilidade do tungstênio no cobalto é dependente do tamanho das partículas do carboneto.

O aparecimento da fase η em relação ao teor de cobalto e carbono foi investigada ainda por C.T. Peters, Suzuki, Doi e outros [40,43,44,45,46]. A figura 15 mostra, em forma gráfica, a

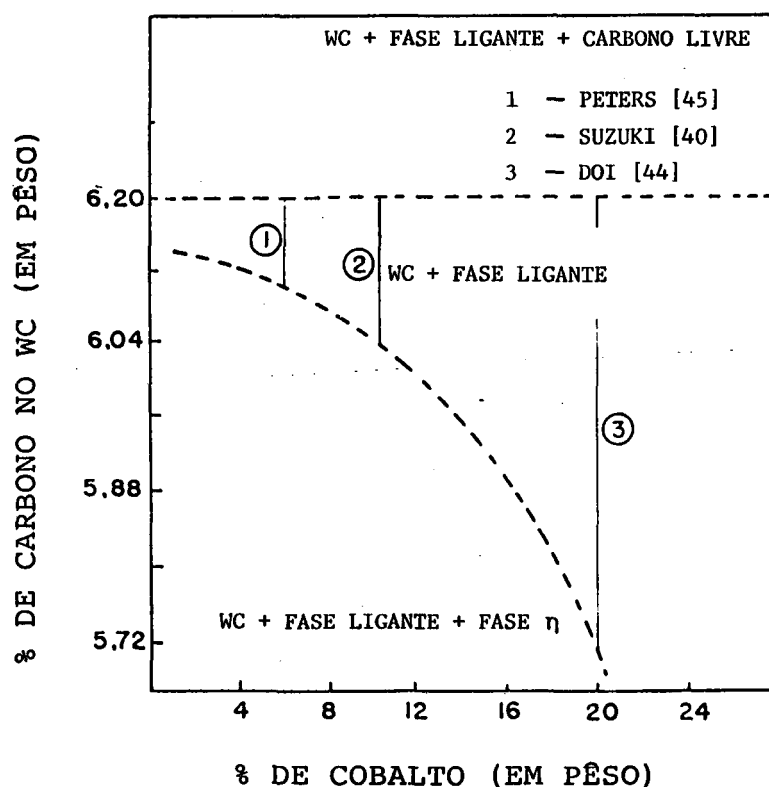


Fig. 15. Associações WC-Co, mostrando a estabilidade do WC, em função do teor de carbono e de cobalto [44].

relação entre o teor de carbono no WC e o percentual de cobalto em peso. Nesta figura, pode-se observar que quanto maior o teor de cobalto, menor a possibilidade de aparecer fase η , ou seja o teor de carbono pode variar em faixas mais amplas.

Concluindo, pode-se dizer que as melhores propriedades de um metal duro são alcançadas por um compromisso muito estreito entre a granulometria, o teor de ligante e a otimização do teor de carbono.

3.4. INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA MICROESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES DO METAL DURO WC-Co

A microestrutura dos metais duros exerce um papel fundamental em suas propriedades, dependendo dos aspectos já comentados (composição química, tamanho, forma e distribuição do carboneto, teores relativos entre os componentes, relações de solubilidade, molhabilidade). Além disso, existem ainda outros aspectos, tais como:

- a- matérias primas adequadas
- b- condições de processamento (técnicas de lubrificação, tipo de compactação, eliminação do lubrificante, eficiência na moagem/mistura, etc.)
- c- condições de sinterização (tempo, temperatura, resfriamento, operações de acabamento, revestimento).

Para esclarecer os aspectos microestruturais, deve-se conhecer a influência da porosidade, conceituar e conhecer a influência do grau de contigüidade, do livre caminho médio, etc..

3.4.1. Influência da porosidade:

A porosidade exerce grande influência sobre as propriedades de qualquer material sinterizado. Nos metais duros de melhor qualidade, a base de WC-Co, o valor da densidade deve se aproximar de 99,5% da densidade teórica. Além disso, essa porosidade residual deve ser uniforme e estatisticamente bem distribuída. A tabela 7 dá alguns valores medidos para a densidade

de metais duros comerciais, obtidos por compactação bidirecional a frio, levando em conta a granulometria média do WC (\bar{D}_{WC}) e o teor de cobalto adicionado (em peso).

TAB. 7 .Densidades medidas para vários metais duros a base de WC-Co, com teor de Co e \bar{D}_{WC} variáveis, para processo usando compactação a frio.

6% Co		16% Co		25% Co	
\bar{D}_{WC} (μm)	% $\rho_{\text{teórica}}$	\bar{D}_{WC} (μm)	% $\rho_{\text{teórica}}$	\bar{D}_{WC} (μm)	% $\rho_{\text{teórica}}$
1,7	97,8	1,8	99,6	1,8	99,5
3,9	99,1	2,6	99,3	2,2	99,7
4,4	99,4	2,8	99,4	2,4	99,5
4,6	99,3	3,7	99,5	3,0	99,5
4,9	98,8	5,1	99,4	3,3	99,4
5,1	99,1	15,9	98,8	4,8	99,3

Teores de cobalto baixos dificultam a eliminação dos poros, principalmente para granulometrias finas do WC. Outros fatores que podem ser responsáveis pela porosidade são o baixo teor de carbono, baixa intensidade de moagem, impurezas passíveis de queima e volatilização, gases aprisionados e má distribuição do ligante [47].

Existem várias normas para avaliar o tamanho e a distribuição dos poros e também da eventual grafita livre nos metais duros, sendo mais usadas as normas ASTM B276-79 e a SAE J439a.

A porosidade tem grande influência nas propriedades, principalmente na resistência mecânica e dureza. Poros de maiores dimensões ou mal distribuídos são, na grande maioria dos casos, o local de início de fratura.

Para tentar eliminar os poros, tem-se recorrido à técnica de compactação isostática a quente ou da recompressão isostática a quente [48]; isso tem levado a valores de porosidade

quase desprezíveis, com excelentes reflexos nas propriedades mecânicas. As figuras 16 (a) e (b) mostram a melhoria na resistência à ruptura por flexão e compressão, respectivamente, para metais duros com 6% de Co, obtidos convencionalmente e pelo processo HIP.

Na figura 17 se pode avaliar o efeito benéfico do processo HIP sobre a resistência à flexão de metais duros com 9% Co e com porosidade inicial variada.

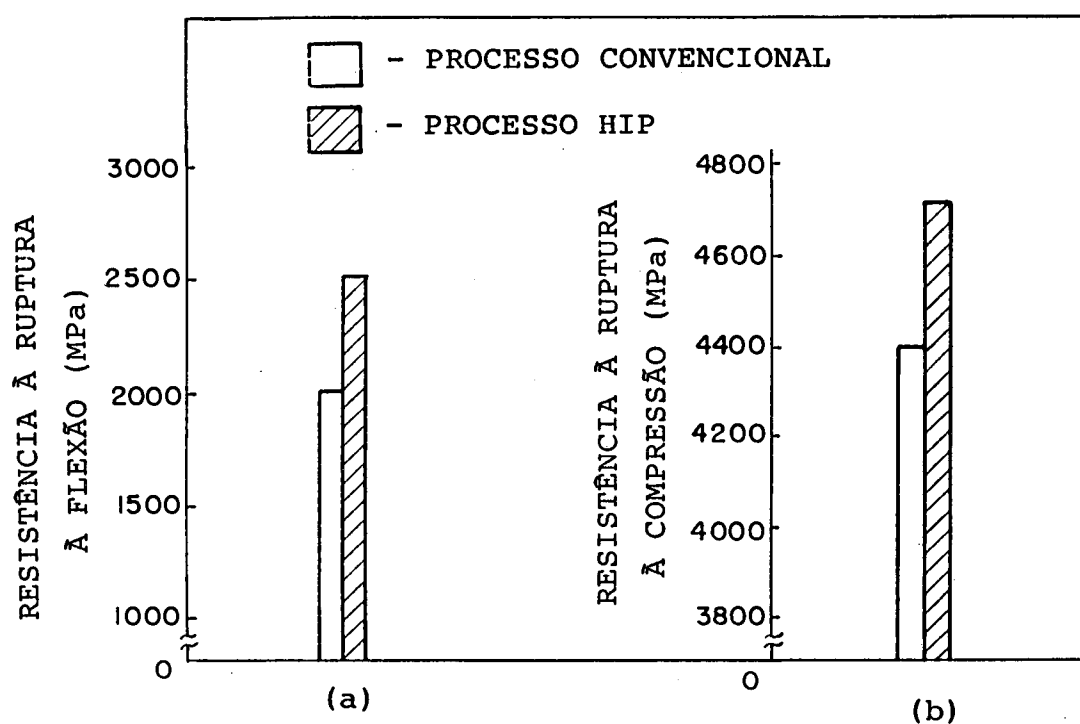


Fig. 16. Melhora nas propriedades do metal duro com 6% de Co, usando o processo HIP, comparado com o processo convencional [48].

Alguns autores [49,50] tentaram modelar matematicamente a influência de uma porosidade muito fina e bem distribuída, chegando a indicar que a resistência à ruptura por flexão nesses casos se dá segundo uma função exponencial. Com porosidades maiores e/ou mal distribuídas fica difícil prever os efeitos negativos nos modelos.

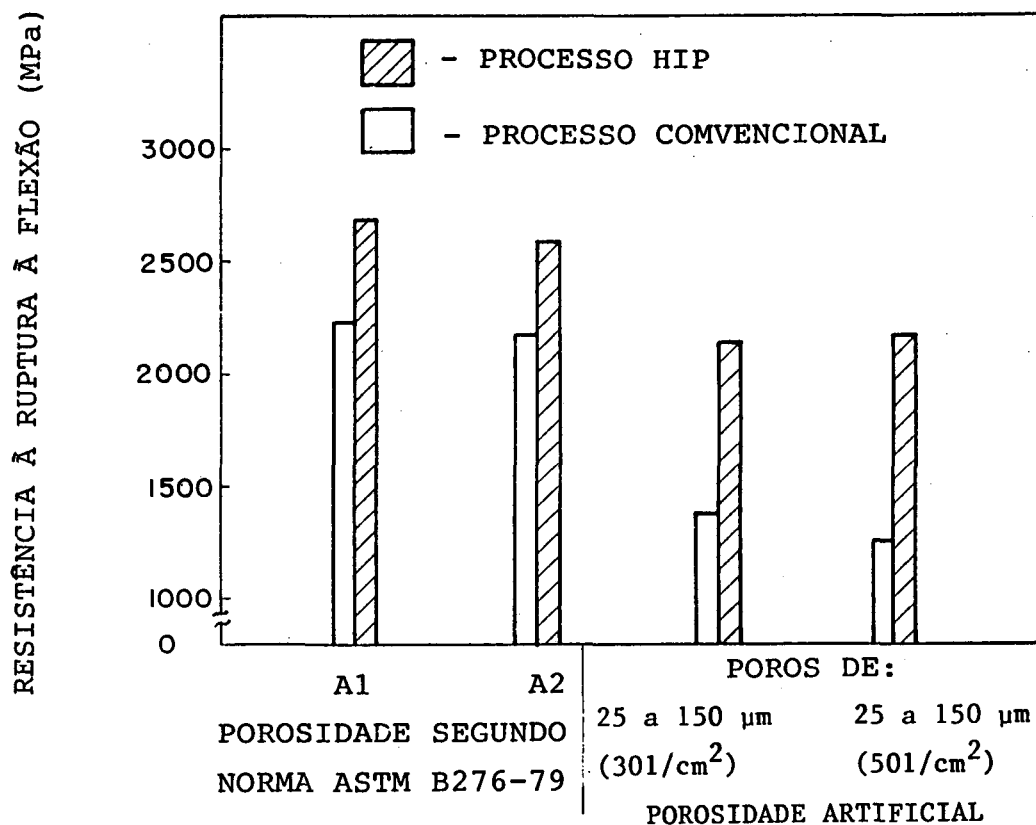


Fig. 17. Melhora na resistência à flexão de metais duros WC-9%Co com porosidade variada, comparada com o processo usando recompressão isostática a quente (segundo ASTM B276-79) [48].

3.4.2. Influência do tamanho médio das partículas de WC (\bar{D}_{WC}):

É conhecido que as propriedades físicas e mecânicas dos metais duros são fortemente dependentes da granulometria da fase dura [51,52,53,54].

A figura 18 mostra a influência da granulometria na dureza, considerando-se vários teores de cobalto. A resistência à flexão também depende muito da granulometria média do WC. Esta influência foi avaliada por Gurland e Bardzil [55] e os resultados são apresentados na figura 19.

Observa-se dessas investigações que a granulometria média que dá a melhor resistência à ruptura por flexão, para teores de cobalto entre 10 e 20%, é de 3 μm . Para teores de cobalto maiores que 20% esta propriedade é máxima para

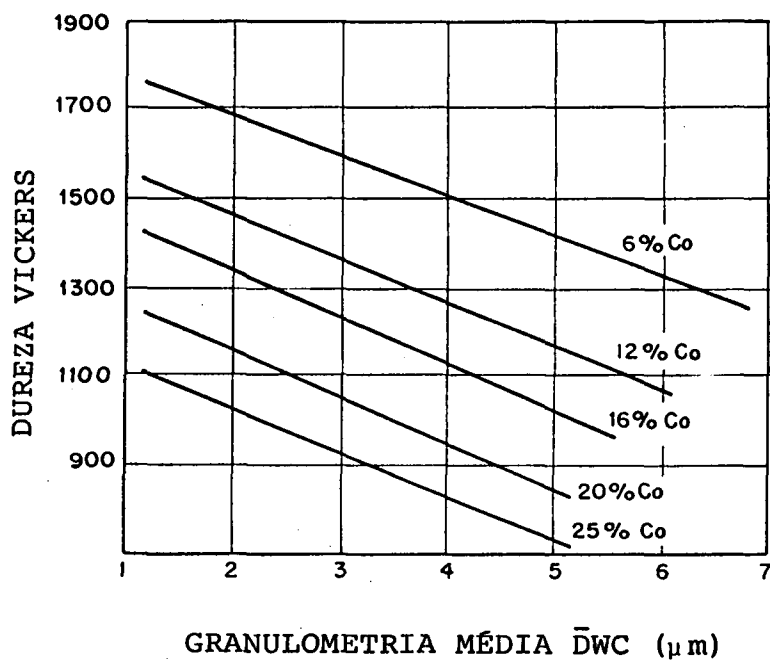


Fig. 18. Influência da granulometria média do WC na dureza, para vários teores de Co [1].

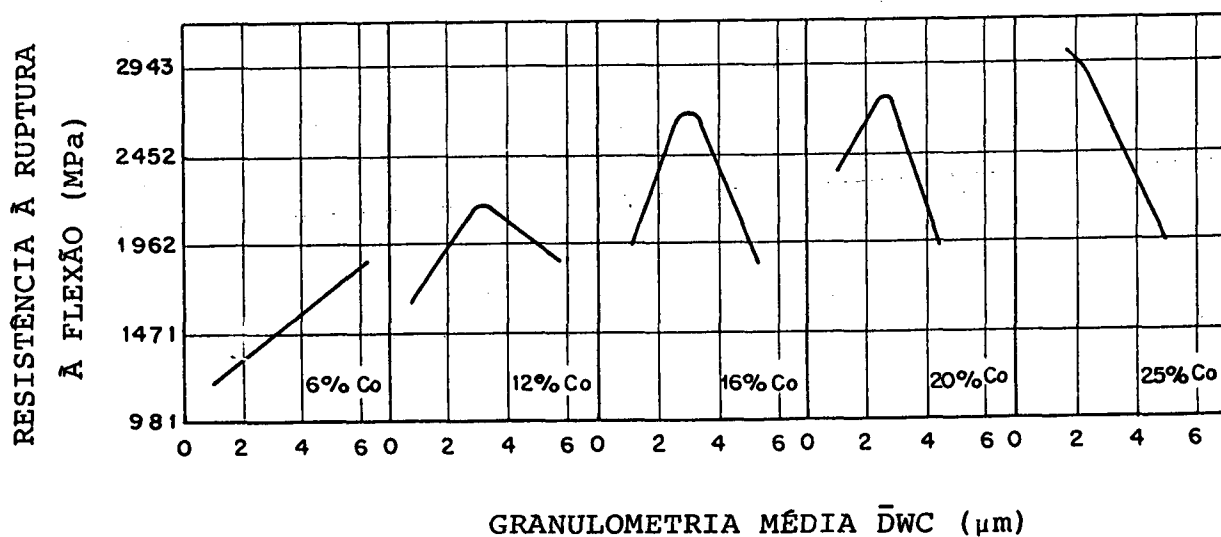


Fig.19. Influência da granulometria na resistência à ruptura por flexão do metal duro WC-Co para vários teores de Cobalto [1].

granulometrias menores. Se o metal duro tiver menos de 10% de cobalto, recomenda-se então uma granulometria maior, com prejuízo na dureza.

É sabido que, ao se reduzir a granulometria, se aumenta exponencialmente a superfície específica do pó. Isto faz com que o metal duro após a sinterização apresente películas mais finas de ligante entre uma partícula e outra. Estas variações no filme de ligante definem, no conjunto, uma maior ou menor tendência de ocorrer fratura transcristalina ou intercristalina nos carbonetos.

Alguns autores [56,57,58,59] estudaram esses efeitos e são unânimes em afirmar que as variações das várias propriedades, são altamente dependentes da espessura desse filme de ligante. Ficou também claro que, para carbonetos maiores, a fratura é predominantemente transcristalina e que as melhores propriedades são obtidas, quando a fratura se desenvolve de forma transcristalina e intercristalina, sem predominância de uma ou outra forma.

Outros pesquisadores [60] observaram que em associações onde haja uma variação grande da granulometria do WC, a fratura começa preferencialmente nos grãos maiores, e associam este fato a uma maior densidade de defeitos e vazios em cristais maiores. Também a forma dos cristais de WC exerce uma grande influência, sendo que alguns autores [61,62,63] atribuem esse fato às temperaturas insuficientes de sinterização. Segundo eles, os cristais de WC não se tornam suficientemente poligonizados, ficando também com cantos mais agudos, devido a uma menor dissolução do WC em temperaturas mais baixas. Isto cria concentrações de tensão maiores quando do metal duro em trabalho, levando-o ao colapso mais facilmente.

Estes efeitos estão relacionados num parâmetro de muita importância na tecnologia dos metais duros, que é denominado de "livre caminho médio" e que será abordado a seguir.

3.4.3. Influência do livre caminho médio :

A espessura do filme da fase ligante, entre uma partícula e outra de WC, depende da percentagem volumétrica da fase ligante e da granulometria média do WC. Películas de ligante mais espessas levam a uma resistência à compressão e dureza menores.

Numericamente, o livre caminho médio é calculado numa micrografia representativa do metal duro, pela média aritmética entre mil ou mais espessuras de ligante entre duas partículas de WC vizinhas. Normalmente isso é feito em direções arbitrárias sobre a microestrutura.

A resistência à flexão depende dessa espessura média, e geralmente assume valores maiores quando o livre caminho médio situando-se entre 0,5 e 0,8 μm . Este efeito pode ser visto na figura 20 e 21.

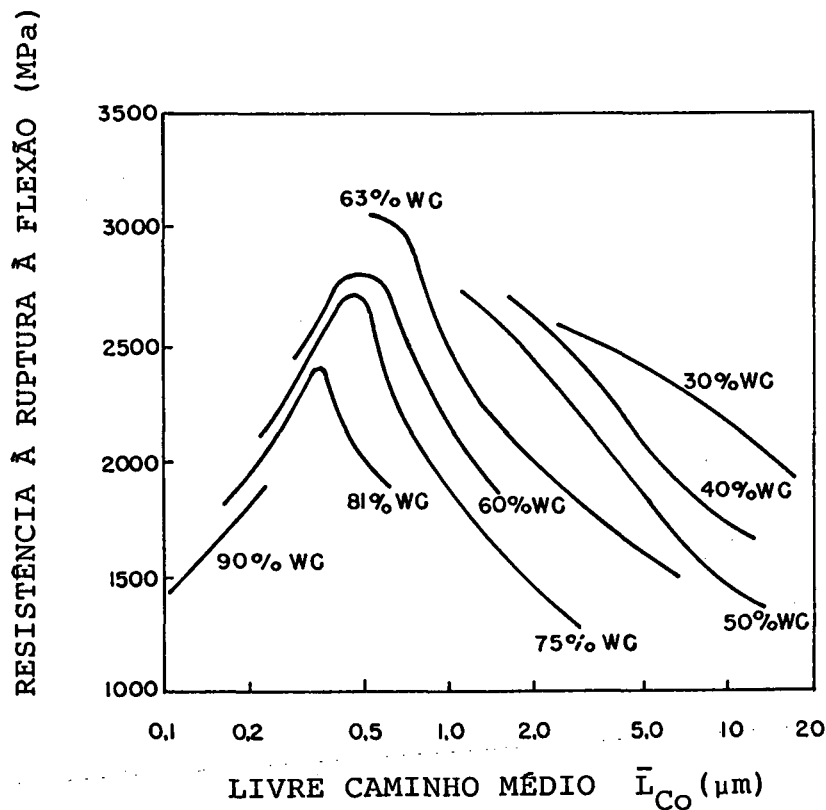


Fig. 20. Influência do livre caminho médio na resistência à ruptura por flexão para vários teores de WC em peso [65].

Segundo Exner e Gurland [64], os mecanismos de endurecimento e de fratura no WC-Co, podem ser entendidos da seguinte maneira: no lado ascendente das curvas, quanto maior o teor de ligante (mantida a granulometria da fase dura), ocorrem camadas mais grossas de ligante que podem se deformar mais, aliviando assim as concentrações de tensões, através de

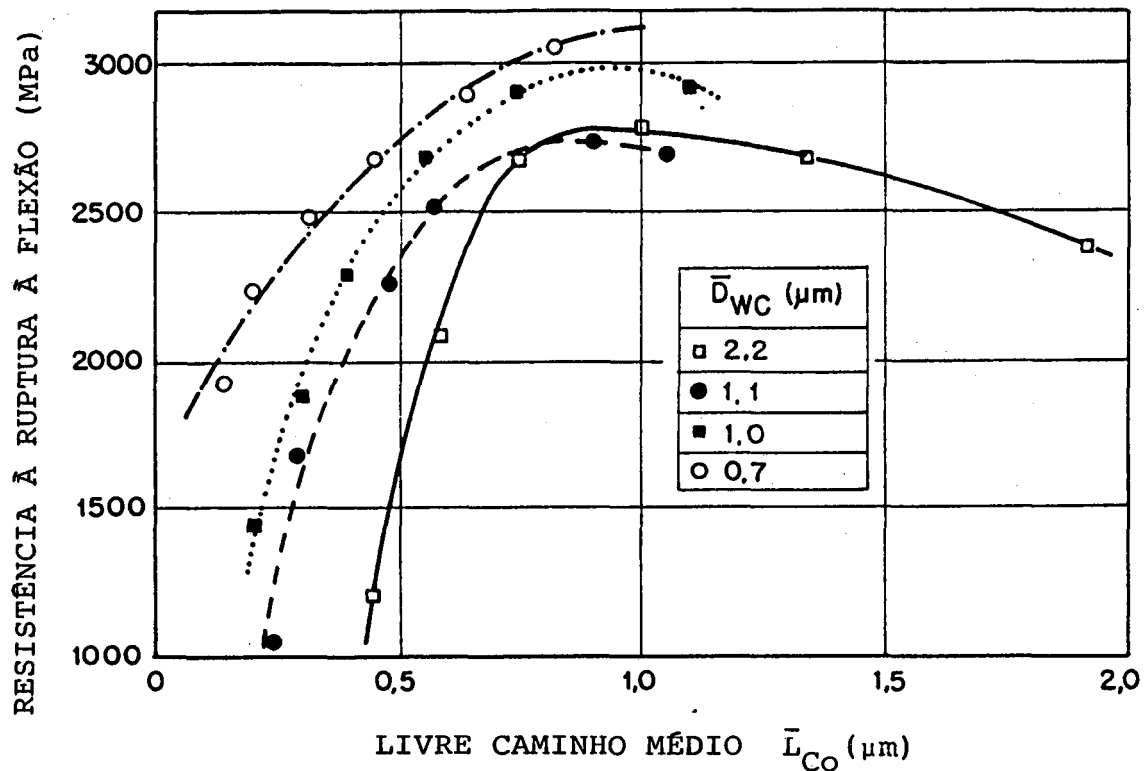


Fig. 21. Influência do livre caminho médio \bar{L}_{Co} na resistência à ruptura por flexão, para várias granulometrias do WC (\bar{D}_{wc}) [67].

microdeformações plásticas localizadas (normalmente em frente às saliências mais agudas do WC). Isto ocorre até um certo valor da espessura dessa camada (ponto de máximo da curva). Na parte descendente da curva, começam a valer os princípios de endurecimento por dispersão.

No caso de metais duros com baixos teores de cobalto, o livre caminho médio é muito pequeno e a fratura se desenvolve em grande parte de modo transcristalino, sendo a resistência mais favorável quando a granulometria média do WC é maior.

Segundo Peters [66] o livre caminho médio influi decisivamente na tenacidade dos metais duros, sendo esta propriedade melhor avaliada através do fator K_{IC} (muito importante

na otimização do metal duro em aplicações de perfuração, onde são combinados esforços de impacto e desgaste simultaneamente).

Uma má distribuição do ligante, caracteriza-se por aglomerações localizadas, denominadas de "ilhas de ligante" (normalmente oriundas de uma mistura/moagem deficiente) ou por filmes excessivamente delgados e frágeis em outras regiões do metal duro. Esses defeitos levam a microestruturas irregulares, que por sua vez produzem propriedades ruins e estatisticamente anormais (muita flutuação nas propriedades).

3.4.4. Influência de tensões residuais:

Devido aos distintos valores dos coeficientes de dilatação térmica linear do WC e do Co, aparecem tensões diferenciais durante o resfriamento, fazendo aparecer esforços de compressão nas partículas duras e de tração na fase ligante. Estes esforços serão tanto maiores, quanto maior for o livre caminho médio do composto [68,69]. A influência desse estado de tensões internas foi comprovado e investigado por diversos pesquisadores [70,71,72].

Medindo-se nessas pesquisas os estados internos de tensão de forma indireta, através de raios X, verificou-se que embora as tensões de escoamento da fase ligante, a nível microscópico, sejam as mesmas, a superposição das distintas tensões térmicas residuais, leva a tensões de escoamento macroscopicamente distintas.

Jung [73] por exemplo, verificou experimentalmente que é possível obter uma melhoria na resistência ao desgaste e na resistência à ruptura por flexão, se fôr sobreposta ao metal duro uma tensão de compressão.

Kreimer [74] estudando o efeito da temperatura, na resistência à ruptura por flexão, verificou que, em temperaturas próximas de 200°C, essa propriedade passa por um máximo, significando com isso um alívio nas tensões residuais internas, nesta temperatura. Isto pode ser visto na figura 22.

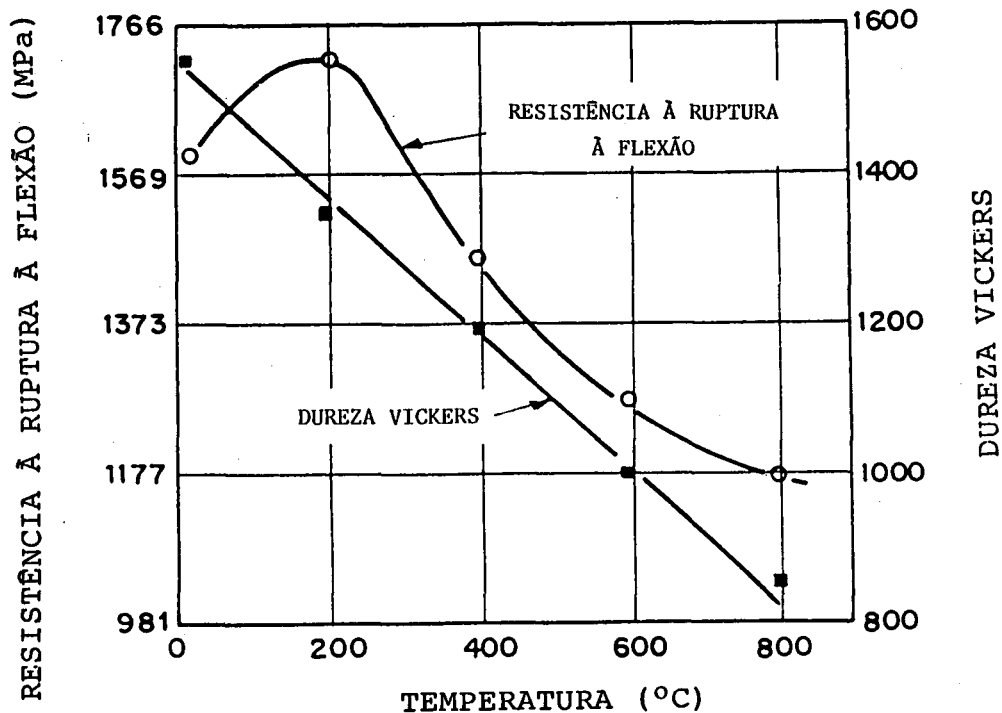


Fig. 22. Influência da temperatura na dureza e resistência à ruptura por flexão dos metais duros WC-Co [74].

3.4.5. Mecanismo de deformação e fratura:

Os conceitos e hipóteses usadas para esclarecer os mecanismos de deformação e fratura dos metais duros sofreram uma sensível mudança a partir do instante em que se quantificou a relativa deformabilidade do WC [12], pois até então era considerado um material totalmente frágil.

Atualmente é sabido que no metal duro se desenvolvem deformações plásticas que são absorvidas tanto pelo ligante como pela fase dura [13,14,15], sendo estas deformações tanto maiores quanto maior for o teor da fase ligante. Isto pode ser visto nas figuras 23 e 24, onde se avaliam as tensões e deformações em testes de compressão e de tração, para vários teores de cobalto considerados.

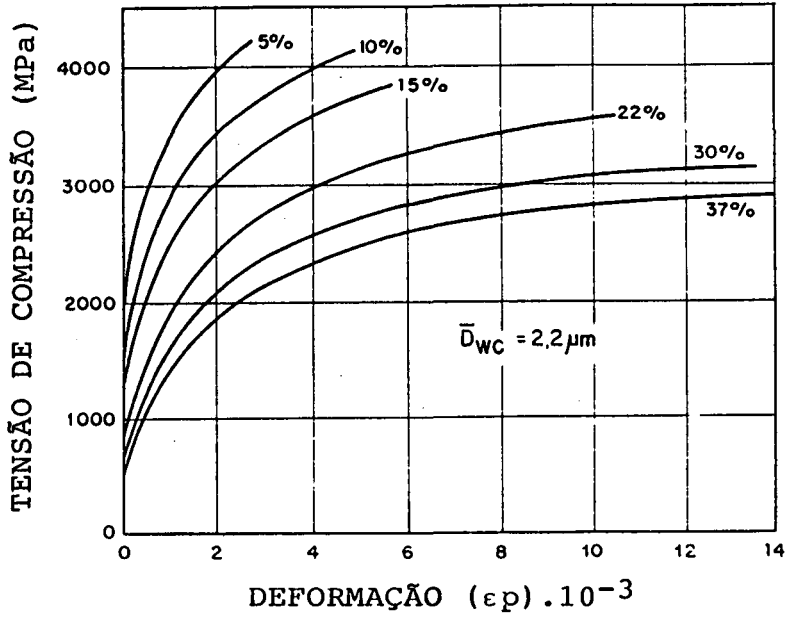


Fig. 23. Tensão de compressão versus deformação, para metais duros WC-Co, em função da fração volumétrica de ligante [51].

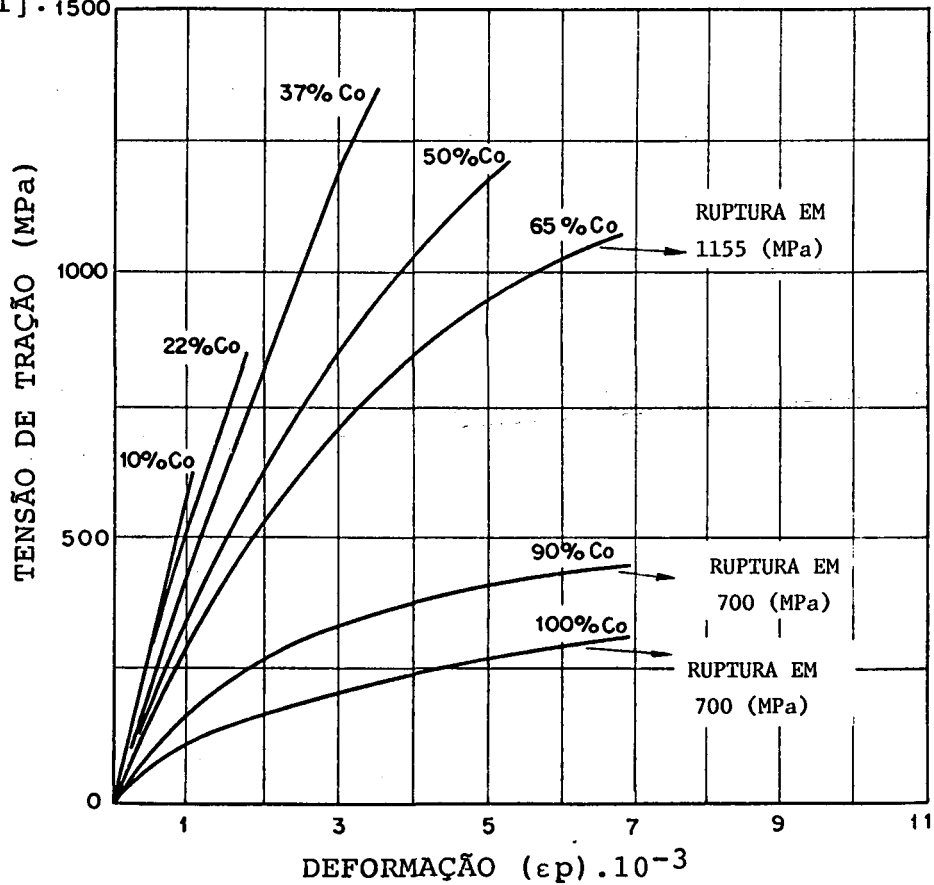


Fig. 24. Diagrama tensão de tração versus deformação para metais duros WC-Co em função do teor de Cobalto em peso [13].

Com a confirmação de que as partículas de WC assimilam parte das deformações, é de se esperar, que a fase dura atue como um portador das tensões externas, contribuindo mais para isso quanto maior for sua quantidade relativa, ou seja quanto maior for a quantidade de contatos de WC/WC.

Cabe aqui mencionar que a quantidade relativa de contatos WC/WC no metal duro é muito importante e dá origem ao conceito de grau de formação de esqueleto (K) ou contigüidade . O grau de contigüidade é definido como sendo a relação de superfícies de contorno WC/WC em relação à superfície de contorno total dos grãos de carboneto.

Este conceito foi inicialmente introduzido por Gurland e tem sido usado frequentemente por vários pesquisadores [75,76,77], para ajudar a caracterizar algumas propriedades dos metais duros.

Para maiores teores de fase ligante, o grau de contigüidade diminui, sendo que as tensões na fase carboneto só irão aumentar sensivelmente, após o escoamento microscópico da fase ligante .

Como o WC é menos deformável que o ligante, para baixos teores de ligante a plasticidade do conjunto é pequena, ocorrendo tensões altas no WC, que após a nucleação de microtrincas, vem a falhar preferencialmente no modo transcristalino. Para maiores teores de ligante, o colapso é originado pela ruptura das camadas de ligante entre as partículas duras. Isto está em concordância com as teorias de endurecimento por dispersão.

Outros autores [78,79,80] partem do princípio de que existe um esqueleto contínuo formado por partículas de WC e segundo eles, ao se impor deformações a esse esqueleto, aparecem tensões na fase ligante. Estas tensões provocariam transformações alotrópicas no ligante ($hc \rightarrow c.f.c$), fazendo aparecer uma relativa restrição na deformabilidade do conjunto. Esta teoria é contestada por muitos autores que afirmam que o ligante não sofre transformação alotrópica, quando tem em seu interior um teor de W solubilizado muito elevado.

O mecanismo de deformação e fratura que parece mais aceito, se divide em três fases distintas e foi descrito por Bock [81].

1ª fase - comportamento quase elástico:

No campo das transformações elásticas, a falha do metal duro é regulada basicamente pela fratura das partículas de WC. Ao se aumentar o percentual volumétrico da fase ligante a resistência aumenta.

Nesta etapa o fenômeno pode ser descrito macroscopicamente pelas equações de Griffith.

2ª fase - comportamento elastoplástico:

Nesta fase a descrição macroscópica pode ser dada por equações do tipo de Griffith-Orowan. Para teores crescentes da fase ligante, a resistência começa a cair. O material entra em colapso pela formação de trincas, que ainda se originam nas partículas de WC.

3ª fase - comportamento exclusivamente plástico:

Aqui o material se deforma de modo exclusivamente plástico. As partículas de WC criam endurecimento da fase ligante por dispersão.

Para maiores teores da fase ligante a resistência diminui.

O máximo das propriedades é obtido quando se está passando da 1ª para a 2ª fase, sendo o valor numérico definido pelos parâmetros microestruturais.

A deformação plástica que ocorre na fase ligante, antes da fratura da fase dura, é muito importante na determinação das propriedades. Desta forma, na figura 19 pode-se ver que um aumento do teor de ligante e da granulometria média do WC na parte ascendente da curva, faz crescer a resistência. No lado descendente da curva estes mesmos fatores reduzem a resistência.

Para concluir, apesar dos distintos pontos de vista, pode-se considerar que a deformação plástica medida se distribui tanto no WC como no ligante e é tanto maior quanto maiores forem as partículas de WC, o teor de ligante é a temperatura de ensaio.

3.4.6. Formação e propagação de trincas:

Alguns autores [82,83] afirmam que no caso dos metais duros a fratura é inibida pela grande plasticidade do ligante. Isto está de acordo com os fatores constatados por outros autores [79,84], relativos à movimentação e empilhamento de discordâncias nos contornos da fase ligante. A elevada concentração de tensões nestes contornos leva à indução de microtrincas nas partículas de WC (principalmente as maiores, que geralmente já contém alguns defeitos). Como não é possível deformar muito o WC para acomodar essas tensões, as trincas aparecem e crescem de forma instantânea. Kreimer [74] afirma que a resistência à ruptura por flexão é determinada pela tensão crítica de propagação das trincas e não pela tensão equivalente reinante no início da formação da trinca. Parikh e Gurland [84] fazem afirmações distintas e segundo eles, a resistência dos metais duros para altos teores de ligante, é definida pelas tensões necessárias para a propagação das trincas.

Uma síntese de tudo o que foi comentado leva a enunciar que o modo de fratura depende da resistência relativa da fase carboneto e da interface ligante/carboneto. A resistência desta interface depende, por sua vez, da quantidade e tipos de defeitos que ocorram na fase dura e da capacidade de acomodação da fase ligante (que é função de sua espessura e composição química).

CAPÍTULO 4

TENDÊNCIAS ATUAIS DAS PESQUISAS NA ÁREA DOS METAIS DUROS E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA FASE LIGANTE

4.1. TENDÊNCIAS ATUAIS DAS PESQUISAS NA ÁREA DOS METAIS DUROS

Existe, atualmente, uma tendência mundial muito forte de utilizar-se com mais inteligência os materiais mais nobres presentes na natureza. Neste caso específico, trata-se de melhor utilizar as reservas de cobalto, particularmente tentando reduzir o consumo do mesmo na fabricação de metais duros.

As razões que levam os estudiosos a reduzir o consumo de cobalto são várias: escassez e localização das reservas, flutuação de preços, necessidade de manter estoques altos, etc..

Levantamentos atualizados [85,86] fazem a previsão que, mantidos os atuais níveis de consumo e as projeções feitas para os anos vindouros, as reservas de cobalto irão se exaurir dentro de aproximadamente 40 anos.

Além disso, 78% das reservas mundiais se concentram no Zaire e Zâmbia, países estes que são politicamente instáveis. Isto tem criado um clima de muita expectativa, com especulação e necessidade de se manter estoques consideráveis desse metal. Como resultado desse esforço de restringir o uso de cobalto, as estimativas apontam uma economia de 1 bilhão de dólares só no ano de 1980 [86].

A Tabela 8 mostra as principais aplicações para o cobalto em 1970, 1980 e as previsões feitas para 1990. Pode-se observar a tendência de redução em algumas aplicações, mas na química nota-se um relativo aumento do consumo.

Dentro da tendência de melhor utilizar o cobalto, o presente trabalho pretende dar uma contribuição no campo dos metais duros.

Muito embora na produção dos metais duros o percentual de utilização seja relativamente pequeno, isto representa um custo bastante elevado, visto que a pureza e as características do pó de cobalto nestes casos, são muito especiais.

Tab.8. Panorama das principais aplicações para o cobalto em 1970,1980 e projeções para 1990 [86].

APLICAÇÕES DO COBALTO (% DA PRODUÇÃO MUNDIAL)	1970	1980	1990
Ligas magnéticas	20	12	15
metais duros	5	7	8
Super ligas, ligas diversas	45	49	42
Cerâmica e esmaltes	12	10	8
Química em geral	18	22	27

Nos últimos anos as pesquisas tem-se voltado para os seguintes aspectos principais:

- Desenvolver novos metais duros através da variação das fases duras usando ligante à base de cobalto.

- Desenvolver novos metais duros através da variação das fases duras e da variação da fase ligante.

Dentro da primeira linha, tem-se introduzido novas fases duras (nitretos, carbonitretos, boretos, silicetos, etc.) que, interagindo com os outros carbonetos e com o ligante à base de cobalto, resultem em boas propriedades específicas. Entretanto, esta não é a tendência mais adotada.

Maior atenção tem sido dada ao desenvolvimento de novos metais duros, visando a substituição do cobalto por novos ligantes. Dentro desta segunda linha de pesquisa, surgiram muitos trabalhos, como por exemplo:

- Em 1976, na Alemanha, foi investigada a substituição do cobalto por pó de aço inoxidável de granulometria adequada.

Entre 1978 e 1983, também na Alemanha, muito esforço foi feito para substituir o cobalto por ligas a base de Fe-Co-Ni [87], resultando disso boas propriedades para aplicações específicas.

Ainda em 1983, foram feitas pesquisas na Inglaterra para viabilizar como ligante algumas composições da família NIMONIC (à base de Co, Ni, Cr, Al, Ti, Nb, Mo, etc.) [31]. Os resultados

foram interessantes, mas o processo de fabricação é muito mais caro e sofisticado com relação aos metais duros que usam o cobalto como ligante.

Em 1985, foi apresentado na Alemanha um trabalho ainda inacabado e que se encontra em processo de patenteamento, desenvolvido pela KRUPP através de seus pesquisadores [88], referente ao desenvolvimento de um ligante predominantemente à base de níquel endurecido com cromo, que apresenta excelentes características de dureza, tenacidade e resistência à oxidação.

Esta última pesquisa parece promissora e está ainda cercada de sigilo.

De uma forma geral, a substituição da fase ligante à base de cobalto tem sido investigada através de duas tendências:

- desenvolvimento de novas ligas, cujas propriedades sejam aquelas exigidas para a fase ligante e que resultem em propriedades desejadas ao metal duro.

- utilização de ligas com propriedades conhecidas, principalmente algumas usadas em aeronáutica (ligas para altas temperaturas à base de cobalto e níquel).

4.2. CARACTERÍSTICAS BÁSICAS QUE DEVE APRESENTAR A FASE LIGANTE.

Como foi visto parcialmente na revisão bibliográfica, o ligante nos metais duros é a fase que mais exigências deve atender. As principais características são:baixo custo, boa dureza a frio, manutenção da dureza a quente, ponto ou intervalo de fusão compatível com as temperaturas de sinterização e de trabalho do metal duro, dureza associada a uma relativa plasticidade, alta resistência ao desgaste, possibilidade de ser transformada em pó bem fino (até no máximo 1,5 μm), alta molhabilidade no estado líquido (ângulo de molhabilidade próximo de zero nas temperaturas de sinterização), grandes tensões superficiais do líquido na temperatura de sinterização, possibilidade de endurecimento adequado quando receber os elementos presentes das fases duras, não exibir transformações de fase "negativas" oriundas da variação da composição química, etc..

Pela necessidade de atender a todos estes requisitos simultaneamente, a investigação neste campo requer:

- muitos conhecimentos na área de materiais
- uma grande quantidade de ensaios experimentais, que demandam muito tempo.

Para não aumentar excessivamente o grau de complexidade, este trabalho restringe-se ao desenvolvimento de novos metais duros usando, como fase dura, somente o carboneto de tungstênio.

O desenvolvimento experimental do trabalho pode ser dividido em duas etapas, sendo a primeira delas considerada como uma etapa de investigações preliminares, em que se procura aprender e dominar a tecnologia exigida na produção de metais duros, bem como encontrar algumas possibilidades para a substituição do cobalto. Na segunda parte do desenvolvimento, denominada de etapa de otimização, serão estudadas de forma mais profunda e sistemática, as composições que apresentaram melhores resultados na primeira etapa.

CAPÍTULO 5

PLANEJAMENTO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. METODOLOGIA USADA

O desenvolvimento de uma nova fase ligante requer, antes de mais nada, um domínio de tecnologia de produção de metais duros, pelo menos em escala de laboratório, um conhecimento das propriedades desses materiais compostos, bem como as interações entre fase dura e fase ligante. Para obter esse domínio foi feita uma revisão bibliográfica detalhada e um treinamento experimental onde foram produzidos e analisados vários tipos de metal-duro convencional, ou seja, à base de WC-Co.

Após essa etapa, fez-se um estudo bibliográfico e alguns testes preliminares com várias ligas, visando estabelecer os grupos de ligas que apresentassem as melhores possibilidades de levar ao objetivo proposto. Posteriormente foi feito então um estudo sistemático, visando a obtenção de metais duros sem cobalto.

Foram escolhidas como ligas possíveis de serem usadas no lugar do Co, isto é, como fase ligante, ligas ferrosas austeníticas à base de Fe-Mn-Al-Si-C (denominadas "aços inoxidáveis dos pobres") e ligas de níquel contendo (além do W e C oriundos do WC por dissolução durante a sinterização) os elementos Si, Al e C.

Dada a alta estabilidade dos óxidos de Al e Si, esses elementos foram adicionados à mistura de pós na forma de AlN e SiC, que são fases mais resistentes à oxidação. Pela decomposição destas fases na temperatura de sinterização, forma-se a fase ligante à base de níquel, uma vez que o Al e o Si são incorporados ao níquel.

As razões da escolha de tais ligas no desenvolvimento, encontram-se nas seções 5.1 e 5.2.

A quantidade relativa da fase ligante no composto, que interfere fortemente no estabelecimento das propriedades do metal duro, foi inicialmente mantida constante em 10% em peso, a fim de facilitar a comparação dos resultados. Apenas quando do estudo particular do efeito do livre caminho médio sobre as

propriedades do novo metal duro, variou-se sistematicamente a percentagem da fase ligante no composto.

Foram analisadas as seguintes propriedades em cada liga produzida:

- sinterabilidade do composto
- molhabilidade da fase ligante
- porosidade do composto
- livre caminho médio e distribuição do mesmo
- dureza e resistência à ruptura por flexão
- comportamento da fratura
- composição química da fase ligante "in situ".

5.2. LIGAS À BASE DE Fe-Mn-Al-Si-C

As ligas à base de Fe-Mn-Al-Si-C, conhecidas mundialmente como "aços inoxidáveis dos pobres", foram inicialmente pesquisadas e desenvolvidas pelo Departamento de Pesquisas da Marinha Americana entre 1950 e 1960. Nas primeiras pesquisas, Schmatz [89] estudou ligas ternárias Fe-Mn-Al e Fe-Al-Si. Posteriormente, entre 1976 e 1977, S.K. Banerji [90] investigou essas ligas visando caracterizar melhor suas propriedades mecânicas. Estas ligas foram também estudadas entre 1979 e 1981 por J. Charles e colaboradores [91], que se concentraram em aspectos de resistência ao impacto, tentando viabilizá-las como materiais criogênicos.

Do ponto de vista da resistência à corrosão, tais ligas foram investigadas por M. Rosas e colaboradores [92] entre 1980 e 1981.

Mais recentemente, entre 1981 e 1983, algumas variações de tais ligas foram pesquisadas na Alemanha por E.H. Toscano [93], com o interesse de avaliar suas interessantes propriedades a quente, constatando uma superplasticidade e um efeito de aumento de resistência por um mecanismo de envelhecimento (conhecido por Dynamic Strain Aging - DSA).

Com relação às transformações de fase que ocorrem durante o resfriamento, estudos recentes foram feitos por A. Brownrigg [94], A.P. Coldren e colaboradores [95] e também por E.H. Toscano [93].

Alguns dos autores citados estudaram ligas à base de Fe-Mn-Al-Si-C com composições químicas variadas. Outros autores restringiram a investigação às ligas que julgaram mais promissoras, estando a composição química destas nas seguintes faixas: Mn, de 41 a 33% ; Al, de 7 a 12,5% ; Cu, de 0 a 9% ; Si, de 1 a 3,2% ; C, de 0 a 1% ; Fe (balanço).

Dentro destas variações, os dados disponíveis da literatura recomendavam como ponto de partida a seguinte liga: 33% Mn + 9% Al + 1,45% Si + 0,8% C + Fe (restante).

A pesquisa foi iniciada por esta liga, pois muitas de suas propriedades vão ao encontro daquelas exigidas para um bom ligante, isto é:

- baixo custo - Os elementos que compõe a referida liga são abundantes e por isso baratos .

- boa dureza a frio - As referidas ligas podem apresentar durezas a frio próximas dos 800 Vickers.

- boa dureza a quente - A referida liga apresenta uma variação da dureza com a temperatura no estado recozido cujo perfil está mostrado na figura 25 [93].

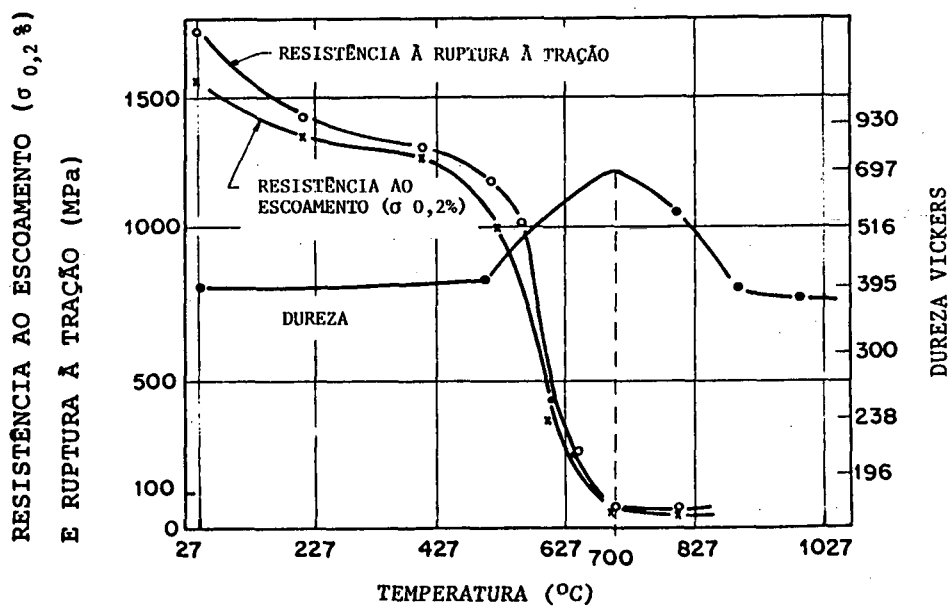


Fig. 25. Resistência ao escoamento, ruptura por tração e dureza em função da temperatura (amostras recozidas isotermicamente por 1 hora na temperatura, após resfriamento sob vácuo) [93].

Pode-se observar que a dureza, até temperaturas de 507°C , se mantém praticamente constante, crescendo depois e passando por um máximo a 700°C (causado pelo efeito de endurecimento secundário). Em seguida a dureza decresce, passando pelo valor inicial de 390 Vickers a 877°C e permanecendo constante até 1027°C .

- alta resistência à ruptura por flexão - Pelas características de superplasticidade da liga no estado tratado, pelos diagramas tensão-deformação e pela evolução da resistência com a temperatura (efeitos esses mostrados na figura 26), é de se esperar que exista, pelo menos teoricamente, a possibilidade de ajustar-se as características de resfriamento e envelhecimento, para propiciar uma alta resistência a frio e a quente. Desta forma, pode-se obter uma alta tenacidade do metal duro após a sinterização.

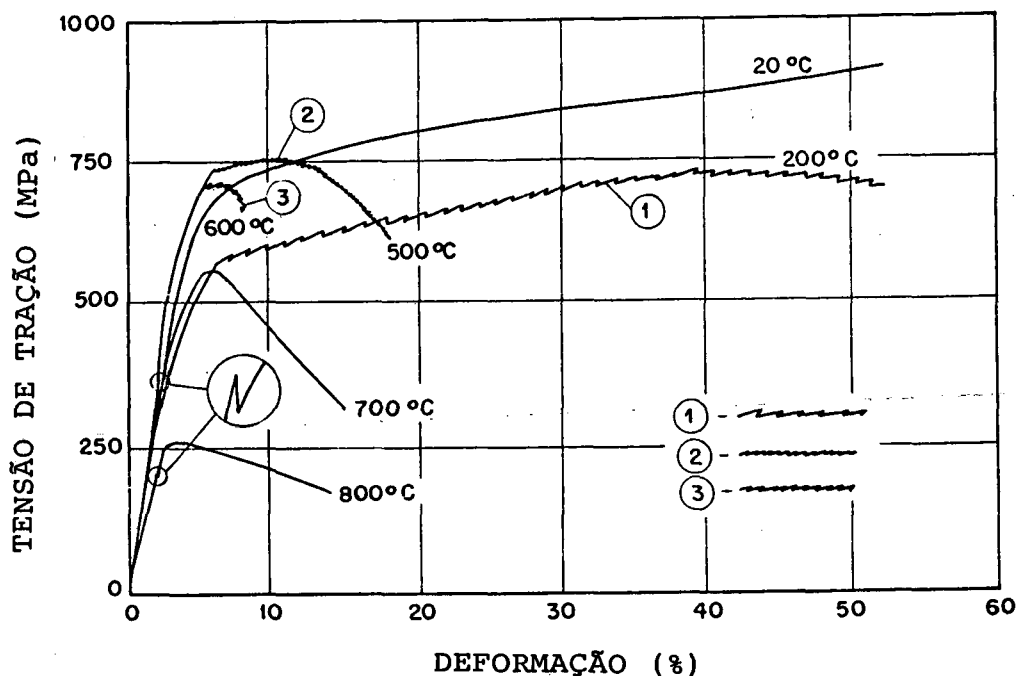


Fig. 26. Curvas tensão-deformação, em várias temperaturas para a liga à base de Fe-Al-Si-Mn-C, mostrando o aparecimento e desaparecimento dos "serrilhados" tipo 1, 2 e 3 (as amostras foram recozidas por 1 hora a 1100°C , sendo em seguida temperadas em água) [93].

- alta resistência ao desgaste - Para que um metal duro seja resistente ao desgaste é primordial que o ligante seja relativamente duro e sobretudo tenaz, o restante sendo atribuído à fase dura, que é resistente ao desgaste por excelência. No caso da liga adotada, já que esta pode chegar a uma dureza de até 800 Vickers e com a possibilidade de ajustes no compromisso entre dureza e tenacidade (através de parâmetros de resfriamento e ou composição química), espera-se que o metal duro resultante desta associação seja pelo menos razoável com relação a este requisito.

- intervalo de fusão compatível com as temperaturas de sinterização - A liga em questão, devido à natureza e às proporções de seus constituintes, apresenta o início da fusão em $\approx 1300^{\circ}\text{C}$.

Este fato leva à possibilidade de sinterização com fase líquida, requisito indispensável para a densificação do metal duro. Além disso, a temperatura de sinterização situa-se na mesma faixa que nos metais duros convencionais (WC-Co).

- alta resistência à oxidação a frio e a quente - Em pesquisas desenvolvidas no México em 1982 por R.J. Rioja e colaboradores [96], ficou evidenciado que a liga em estudo apresenta uma resistência à oxidação (em atmosferas de oxigênio puro e em temperaturas altas) compatíveis com os aços inoxidáveis tipo AISI 304, em testes de 24 horas.

As projeções para tempos maiores são ainda melhores do que para os aços tipo 304. Isto está mostrado na figura 27.

A explicação para essa excelente resistência à oxidação é que o Si e o Mn se evaporam com relativa facilidade, ficando na superfície uma camada mais rica em Fe e Al, que formam óxidos muito estáveis, evitando desta forma a progressão da oxidação. Este fato exigirá cuidados especiais durante a moagem, pré-sinterização e sinterização do metal duro, a fim de evitar a oxidação.

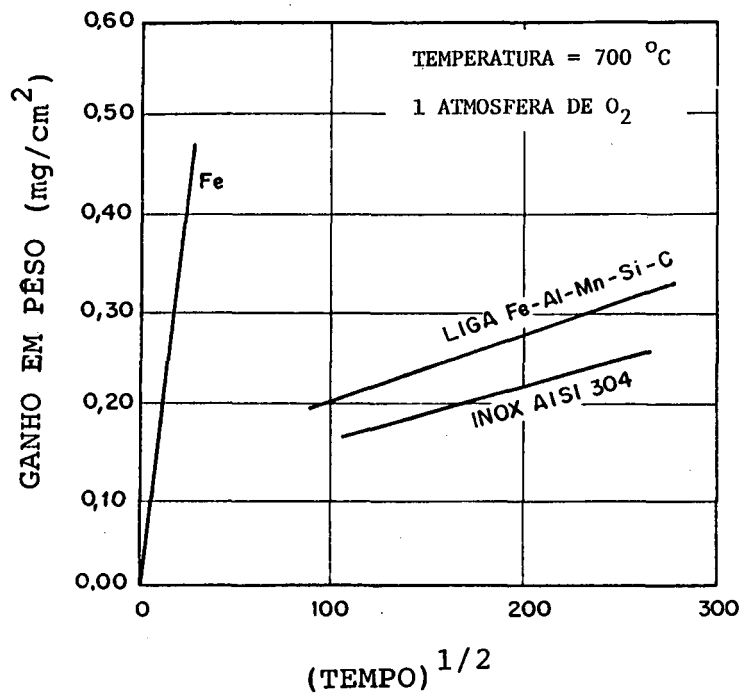


Fig. 27. Ganho de peso por unidade de área em função do $(\text{tempo})^{1/2}$, para a liga à base de Fe-Al-Mn-Si e comparação com aço inoxidável tipo 304 [96].

- Possibilidade de ser transformado em pó bem fino - A liga adotada pode ter um comportamento bem frágil através de um resfriamento adequado a partir do estado líquido. Isto viabiliza a obtenção de finas partículas por etapas alternadas de moagem mecânica e separação.

- requisitos de molhabilidade - A molhabilidade da fase líquida formada durante a sinterização deve ser excelente a fim de garantir a densificação e a microestrutura desejadas. Não se encontram dados na literatura a respeito desta propriedade para a liga Fe-Al-Mn-Si-C.

5.3. LIGAS DE NÍQUEL

Durante a sinterização o cobalto dissolve WC, mantendo W e C em solução durante o esfriamento. A liga Co-W-C formada

apresenta as propriedades requeridas da fase ligante no composto WC-Co. Como o níquel dissolve quantidades menores de W e C, a liga Ni-W-C não apresenta as propriedades de dureza e resistência adequadas. Para melhorar essas propriedades, propõe-se, no presente trabalho, adicionar ao níquel outros elementos de liga, que somados ao W e C venham a produzir o efeito de endurecimento desejado.

Estudando os diagramas de fases binários, observa-se que vários elementos podem causar esse efeito, destacando-se os elementos Si, Al, Mn, Cr, Mo, Nb e Fe.

Alguns destes elementos já foram utilizados por outros autores [31,87,88,98], que relataram resultados promissores, embora algumas das pesquisas ainda estejam em curso.

A Ford americana (através de seu centro de pesquisas em Dearborn), obteve metais duros com ligante à base de níquel endurecido por molibdênio, com boas propriedades. Estes produtos apresentam bom desempenho em operações de corte de acabamento. Na produção destes metais duros, o molibdênio foi acrescentado à mistura dos pós na forma de carboneto de molibdênio (Mo_2C).

Estima-se que a utilização de nitreto de molibdênio (MoN) seja igualmente adequada.

Alguns resultados de pesquisas feitas pela KRUPP WIDIA (Essen - Alemanha), visando a obtenção de metal duro com ligante à base de níquel endurecido por cromo, foram publicados no fim de 1985 [88]. Os autores limitaram-se à divulgação de alguns resultados obtidos, mas nada citam a respeito dos teores de cromo utilizados, nem sobre a forma de obtenção da liga.

No presente trabalho, optou-se pelos elementos alumínio e silício, que segundo os diagramas de fase binários Ni-Al e Ni-Si, são solúveis no níquel em teores de até 5% em peso.

Como a razão entre os raios atômicos é apreciavelmente distinta do valor 1, espera-se que esses elementos, quando em solução no níquel, promovam o seu endurecimento.

Dada a elevada tendência à oxidação destes elementos, os mesmos foram adicionados à mistura dos pós, na forma de SiC e AlN , esperando-se ocorrer a dissolução destas fases durante a sinterização, para formação "in situ" da solução sólida de níquel.

CAPÍTULO 6

MATÉRIA PRIMA, PRODUÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

6.1. MATÉRIA PRIMA UTILIZADA

- pó de carboneto de tungstênio

O pó de WC foi adquirido de uma tradicional empresa produtora de metal duro, a SECO TOOLS DO BRASIL. A granulometria média dos pós utilizados é de 5 e 2,5 μm , dependendo da liga em estudo e das propriedades desejadas.

- pó do ligante à base de Fe-Mn-Al-Si-C

A liga contendo aproximadamente 33%Mn + 9%Al + 1,45% Si + 0,8%C + Fe (balanço), foi inicialmente fundida em um forno a indução, sob atmosfera de argônio, a uma temperatura de 1600°C. O lingote obtido foi reaquecido a 800°C, por duas horas, também sob atmosfera de argônio, seguindo-se um resfriamento lento, a fim de fragilizá-lo.

Após o tratamento térmico, foi fracionado mecanicamente até granulometria abaixo de 10 mm, sendo em seguida moído em um moinho tipo "mortar", sob proteção líquida de heptano durante duzentas horas. O moinho utilizado era de marca FRITSCH, modelo 02-102, com mó e recipiente de moagem feitos de metal duro. Em seguida foram separadas as frações mais finas por procedimentos de decantação controlada. A medição da granulometria foi feita por microscopia ótica (luz transmitida), usando-se dispersões em lâminas e controle com padrões adequados (aumento 2000 X). O microscópio usado foi da marca OLIMPUS, tipo BH-2. Nesta etapa o pó apresentava uma granulometria máxima de 6 μm , a qual foi reduzida aos níveis desejados ($\leq 2 \mu\text{m}$) através da moagem, também sob heptano, por duzentas horas, em moinho de bolas de metal duro. O pó foi em seguida secado sob vácuo após a moagem.

- pó de níquel

Inicialmente usou-se pó de níquel "Carbonyl", importado da Alemanha, com granulometria de 5 μm , produzido pela H.C.STARK BERLIN. Devido às dificuldades em reduzir o tamanho das partículas deste pó, passou-se a introduzir o níquel na forma de óxido, que durante a moagem da mistura WC-NiO, reduz seu tamanho de partícula facilmente. O óxido de níquel foi obtido por calcinação do carbonato de níquel, adquirido da firma Níquel-Tocantins. A análise química do carbonato de níquel utilizado apresentou a seguinte composição:

Ni = 44,88% ; C = 3,25% ; MgO = 0,85% ; Mn = 0,11% ;
Co = 1,2% ; S = 0,13% ; O (balanço).

Foram ainda encontrados traços de Zn, CaO, Fe e Cu na análise química.

Durante a calcinação, feita intencionalmente em tempos e temperaturas excessivas (4 horas a 1100°C), ocorre a redução dos teores de algumas impurezas (S, Zn, Mg e Mn) por volatilização, conforme esperado.

- pó de nitreto de alumínio

O pó de nitreto de alumínio foi adquirido na Alemanha na granulometria de até 75 μm (200 mesh), sendo o mesmo produzido pela firma H.C.STARK BERLIN. Como este tamanho de partícula é inadequado, procedeu-se a moagem durante 100 horas em moinho tipo "mortar", sob proteção líquida de heptano. Este material tem pureza garantida em pelo menos 99% e é de fácil moagem mecânica.

-pó de carbono

O pó de carbono utilizado (negro de fumo) foi igualmente importado da Alemanha e adquirido da firma H.C.STARK BERLIN com granulometria máxima de 2 μm .

-pó de siliceto de níquel

O siliceto de níquel foi utilizado como portador de liga para introdução do silício na mistura, evitando-se assim a utilização de Si puro, que se oxida facilmente. Esta matéria prima foi também adquirida da empresa H.C.STARCK-BERLIN, na granu-

lometria média de 175 μm (80 mesh). O pó foi moído em moinho de metal duro tipo "mortar" por 200 horas, sob proteção de heptano. A granulometria final desejada é obtida por moagem subsequente em moinho de bolas de metal duro, quando da sua mistura com os outros elementos e a fase dura.

- pó de carboneto de silício

O pó de SiC utilizado tem pureza garantida de 99% e foi adquirido da AROTEC, apresentando granulometria média de 1 μm .

6.2. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

- mistura dos componentes

Os pós foram pesados nas proporções desejadas para cada liga e colocados em moinho de bolas, perfazendo cada mistura um total de 300 gramas. Adicionou-se \approx 600 gramas de esferas e \approx 150 ml de heptano para proteger e facilitar a mistura dos pós. O tempo de mistura utilizado variou de 80 a 200 horas, em função dos objetivos pretendidos e da necessidade de cada liga. Utilizou-se moinho de bolas com revestimento e esferas de metal duro.

- Adição de aglutinante

Após a mistura, adicionou-se 1,75% em peso de parafina pura analítica (P.A), dissolvida em heptano. A adição de parafina ou outro produto com efeito equivalente (etileno-glicol, cânfora, cera, etc.) é indispensável para lubrificar e propiciar a aglomeração do pó, passos esses importantes para a boa compactação das amostras.

Após a adição da solução de parafina, faz-se a aglomeração do pó através de agitação da mistura, enquanto esta seca.

Os grânulos aglomerados, são então peneirados, sendo aproveitada para compactação a fração entre 200 e 300 μm . Grânulos maiores que 300 μm são diminuídos por esmagamento. Os grânulos menores que 200 μm , separados no peneiramento, são

reaglomerados após novas adições de heptano, que permitem a dissolução da parafina.

A compactação de pós não aglomerados pode levar a produtos com microestrutura defeituosa, ocasionada pelo enchimento irregular da cavidade da matriz de compactação.

- Compactação das amostras

As amostras foram compactadas em matrizes de aço, do tipo flutuante, com pressão de 130 MPa. Compactou-se cilindros com diâmetro de 10 mm e altura de \approx 10 mm, para utilização nos ensaios de dilatométrica e paralelepípedos de 8 x 10 x 50 mm que, seccionados ao meio após a pré-sinterização, dão origem aos corpos de prova utilizados nos ensaios de flexão.

- "Dewaxing" e pré-sinterização

Os compactados no estado verde foram aquecidos lentamente (velocidades de aquecimento < 10 °C/min.). Isto foi feito usando-se um forno com câmara tubular de alumina, sob um fluxo de hidrogênio. Este procedimento propicia a remoção da parafina de forma lenta, sem causar danos (trincas e poros) às amostras. Atingidos 500°C, mantém-se a temperatura durante 1 hora, para permitir a evaporação total da parafina contida nas amostras. O fluxo de H₂, arrasta consigo os vapores de parafina. Após 1 hora, eleva-se a temperatura para 750°C, a qual é mantida por 30 minutos para que ocorra a pré-sinterização dos compactados.

A pré-sinterização confere ao compactado resistência suficiente para execução de eventuais operações de usinagem.

Após o esfriamento, processado igualmente de forma lenta, os pré-sinterizados foram seccionados e usinados para a obtenção de amostras padronizadas para os ensaios de flexão. O acentuado encolhimento das amostras na etapa posterior de sinterização (45 a 55% em volume, dependendo da mistura) deve ser considerado para o cálculo das dimensões das mesmas. Usinagens após a sinterização são onerosas e lentas.

- Sinterização das amostras

As amostras pré-sinterizadas foram sinterizadas sob alto vácuo (2 a 6.10^{-5} bar) em temperaturas de 1350°C a 1500°C , de acordo com a liga e com o objetivo de cada ensaio. O tempo de sinterização foi, na maioria dos casos, de 1 hora. As amostras cilíndricas usadas em dilatometria foram sinterizadas em um dilatômetro marca NETZSCH tipo 402, enquanto que as amostras para os ensaios de flexão foram sinterizadas num forno LEYBOLD HERAEUS modelo PD 400 AZW. Após o tempo de sinterização, seguiu-se um resfriamento bastante lento (aproximadamente $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ entre a temperatura de sinterização e 850°C), sendo ainda mais lento em temperaturas menores, em função da inércia térmica do forno e da carga.

- retífica e polimento

As amostras foram preparadas de acordo com cada tipo de ensaio, devendo-se basicamente retificar o material com rebolo adiamantado para remover a pele de sinterização. Em seguida faz-se um polimento mais esmerado com pasta abrasiva à base de diamante.

Para a análise metalográfica e medição de dureza, retificou-se uma ou mais superfícies escolhidas, com rebolo marca WINTER tipo K-PLUS 888 (para retífica a seco), em passes sucessivos. A profundidade retirada em cada passe não deve ser superior a 0,01 mm. A profundidade total, no entanto, deve garantir a ausência de qualquer efeito de mascaramento causado pela "pele" de sinterização, que ocorre nas superfícies externas dos corpos de prova. A profundidade a remover geralmente está na faixa de 0,3 mm.

Para as amostras dos testes de flexão, essas operações são muito demoradas e onerosas, pois é necessário retificar as 4 faces maiores do paralelepípedo e além disso deixá-lo nas medidas exigidas pela norma ASTM 8865-79 ($5,0 \pm 0,25 \times 6,25 \pm 0,25 \times 19$ mm).

Seguiu-se para todas as superfícies retificadas, uma etapa de polimento mecânico, usando discos de tecido impregnados com pasta de diamante de granulometria decrescente ($15\mu\text{m}$, $7\mu\text{m}$,

3 μ m, 1 μ m, 0,25 μ m), de tal forma que os riscos mais profundos, não excedessem o valor de 0,4 μ m (para minimizar o efeito do fator de entalhe durante o ensaio de flexão).

6.3. ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADOS

- dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram feitos num dilatômetro marca NETZSCH, modelo 402, com velocidade de aquecimento de 10 C^o/min., sob alto vácuo e/ou gás hidrogênio de alta pureza. Utilizaram-se amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e com \approx 10 mm de altura.

- macro e microdureza

Os ensaios de dureza foram feitos em equipamento marca HECKERT-JENA modelo HPO-250 e alguns ensaios de microdureza foram feitos em um equipamento LEITZ WETZLAR tipo 60-366.002. Nos dois casos usou-se a escala Rockwell A (qualquer mudança de escala seguiu a norma ASTM B294-76).

- microscopia ótica, eletrônica e análises de microsonda

As análises metalográficas necessárias foram executadas em diversos equipamentos. Para a microscopia ótica, foi usado normalmente o microscópio NEOPHOT 21 marca ZEISS JENA. Para as análises usando microscopia eletrônica de varredura, foram usados os microscópios: ISI SUPER III A, acoplado à microsonda EG & G.ORTEC (EDS II)(UFSC), JEOL JSM 35 CF e microsonda WDS (EMBRACO) e JEOL JCXA-733 (CETEC-MG).

- ensaios de flexão

Os ensaios de flexão foram feitos segundo a norma ASTM B-406-76. A referida norma prevê o ensaio de metais duros através

da utilização de corpos de prova padrão com dimensões de $5,0 \pm 0,25 \times 6,25 \pm 0,25 \times 19$ mm (mínimo), e com acabamento superficial de no máximo $0,4 \mu\text{m}$ (R.M.S), nas quatro superfícies retificadas e polidas. A variação do paralelismo entre as superfícies polidas opostas não deve ser superior a 0,02 mm. A figura 28 mostra esquematicamente a disposição do corpo de prova e do dispositivo de flexão, bem como as dimensões principais do dispositivo. O dispositivo consta de um travessão que desliza guiado por um sistema de buchas e pinos retificados. No centro deste travessão acha-se instalada uma esfera de metal duro polida de diâmetro 10 mm. O corpo de prova se assenta sobre dois cilindros de metal duro, distantes entre si de 14,3 mm e estes, por sua vez, estão posicionados sobre uma base sólida à qual estão presas as colunas de deslizamento. O corpo de prova deve ser posicionado através de um parafuso micrométrico, levando-se em conta suas dimensões, de tal forma que a esfera concentre a carga no centro do referido corpo de prova. Este último deve ainda ficar perpendicular à geratriz dos cilindros de apoio.

Deve-se fazer o deslocamento do travessão de tal forma que a velocidade de aplicação de carga seja lenta (não excedendo 1,5 KN/segundo).

O cálculo da tensão de ruptura por flexão σ_{RF} é calculado pela seguinte fórmula:

$$\sigma_{RF} = 3.P.L / 2.b.h^2$$

onde: σ_{RF} = tensão de ruptura por flexão (MPa)

P = carga requerida para a fratura (N)

L = comprimento entre apoios (14,3 mm)

b = largura do corpo de prova (mm)

h = espessura do corpo de prova (mm)

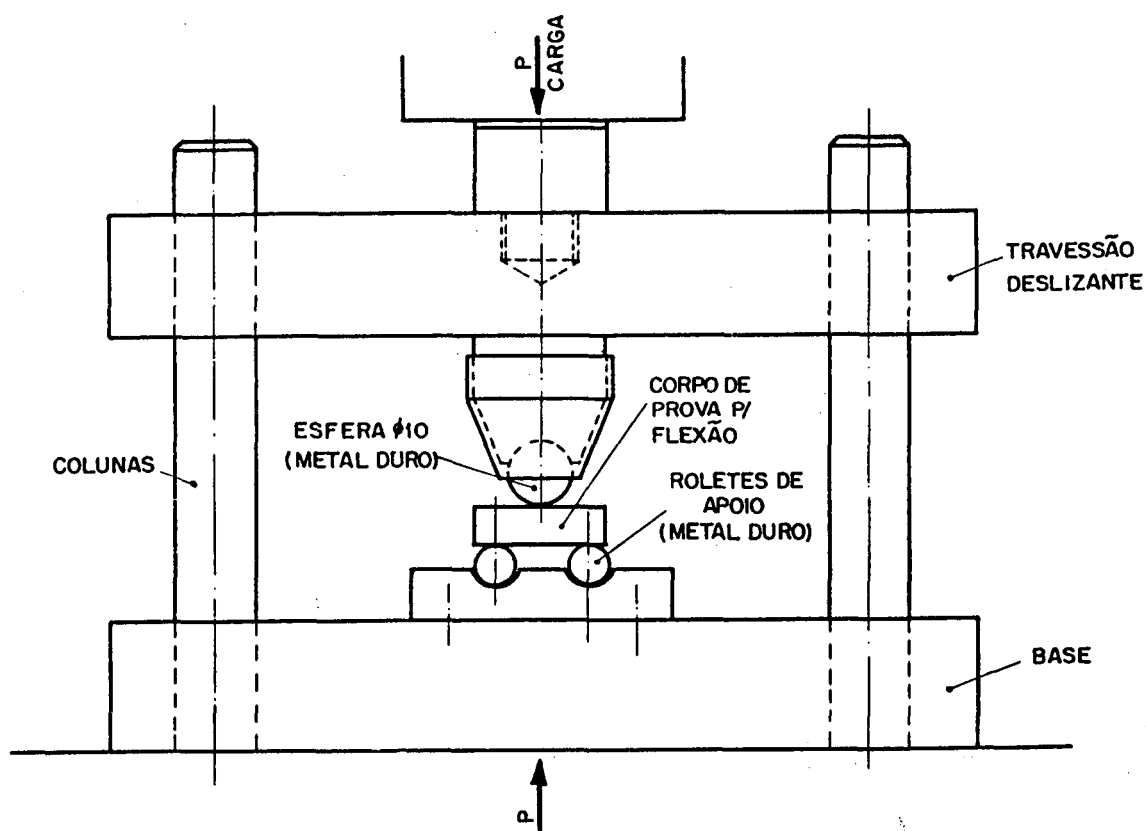


Fig. 28. Dispositivo usado para ensaios de flexão (ASTM-B-406-76).

A norma prevê que sejam usados lotes de cinco corpos de prova, bem como um critério de tratamento estatístico, para prevenir as possíveis flutuações dos valores encontrados, por tratar-se de materiais frágeis. Esse critério será abordado na parte relativa aos resultados.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS OBTIDOS COM O LIGANTE À BASE
DE Fe-Mn-Al-Si-C

O presente capítulo apresenta e discute os resultados obtidos nas pesquisas de desenvolvimento de metais duros sem cobalto, utilizando como fase ligante a liga Fe + 33% Mn + 9% Al + 1,45% Si + 0,8 % C (percentagens em peso).

Foram produzidas amostras com 10% de ligante em peso, por compactação a frio e sinterização em alto vácuo, em várias temperaturas. Algumas das amostras foram sinterizadas no dilatômetro para analisar a sinterabilidade dos compactados. Produziu-se também amostras pelo processo de "infiltração", para analisar a molhabilidade do WC pela fase ligante.

7.1. ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

Os ensaios dilatométricos, feitos sob vácuo ou hidrogênio, mostram que o composto apresenta um encolhimento sensível já a partir de 1100°C.

Dessa temperatura em diante, a sinterização evolui rapidamente atingindo uma velocidade de densificação máxima em temperaturas próximas de 1300°C (formação de fase líquida). Neste caso, a grande parcela da densificação é obtida em tempos relativamente curtos (30 a 40 minutos).

Um aspecto importante a considerar é que, para o metal duro à base de WC-Co, estes níveis de encolhimento são obtidos em apenas 10 minutos a partir do aparecimento da fase líquida. Isto significa que a cinética de sinterização nesse caso é pior que para os metais duros convencionais.

A figura 29 mostra o acompanhamento da cinética da sinterização para a amostra sinterizada sob alto vácuo a 1350°C, durante 2 horas.

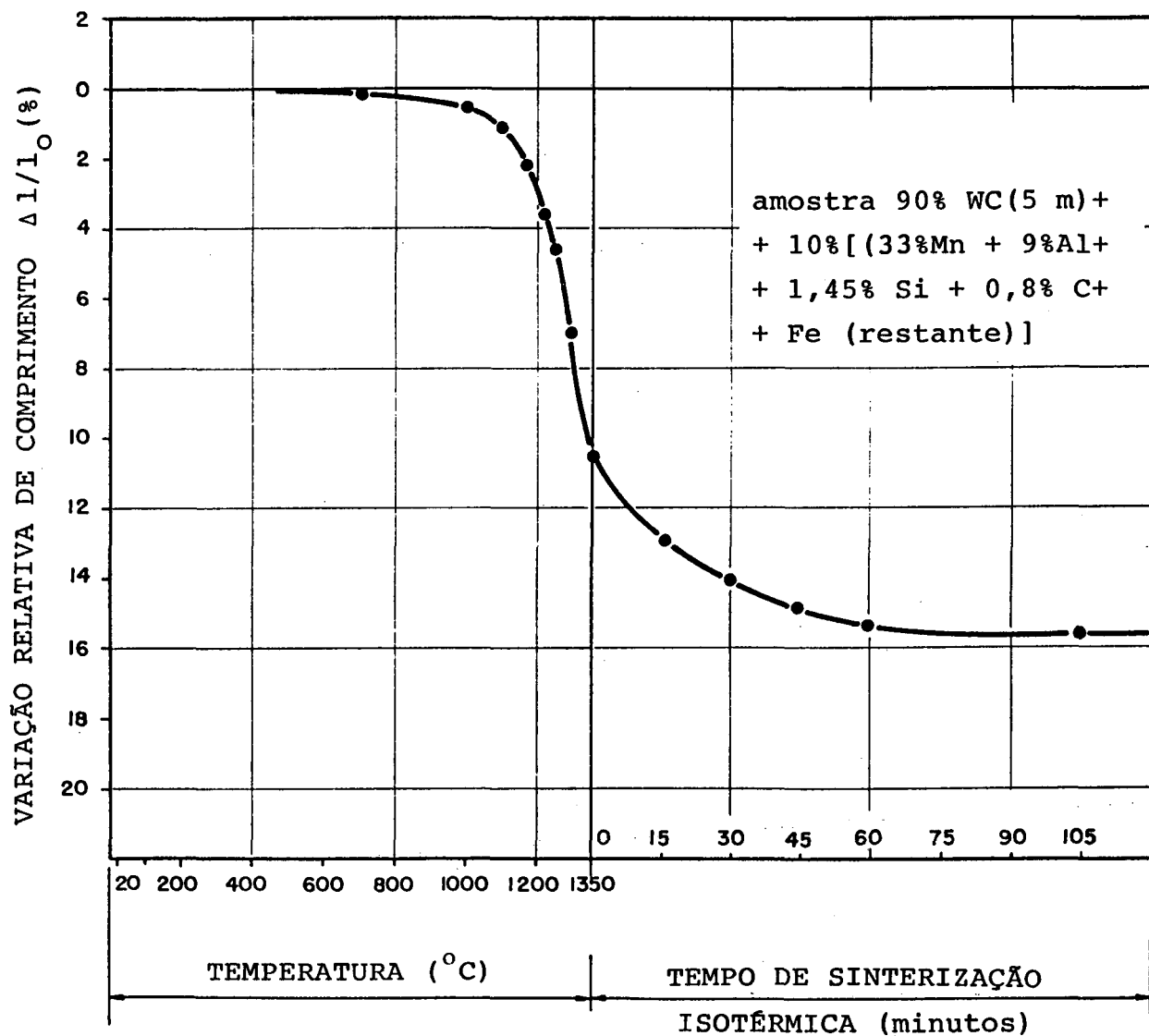


Fig. 29. Resultado do ensaio dilatométrico para amostras 90% WC (5 μ m) + 10% [(33% Mn + 9% Al + 1,45% Si + 0,8% C + Fe (restante))], onde se mostra a variação dimensional relativa da amostra durante o aquecimento e sinterização isotérmica a 1350 °C durante 2 horas.

7.2. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS

As análises microestruturais foram feitas por microscopia ótica e eletrônica e análises de raios X, por comprimento de onda dispersivo (microsonda WDS).

A investigação das microestruturas foi feita com o objetivo de observar os seguintes aspectos: porosidade, molhabilidade, interações entre os carbonetos, a fase ligante e o meio de sinterização, a fratura após a ruptura por flexão, crescimento dos grãos de carboneto, observações das impressões de microdureza, análises de composição química punctuais, etc..

Sobre esses aspectos microestruturais constata-se que:

- 1^o) a porosidade final para o composto é excessivamente elevada, mesmo com temperaturas altas e tempos longos de sinterização. A porosidade do composto é maior que a máxima indicada pela norma ASTM B 276-79. Isto prejudica as propriedades do composto, baixando a dureza, a resistência à ruptura por flexão, a resistência ao desgaste, etc.

A figura 30 mostra uma microestrutura do produto sinterizado a 1350 °C sob alto vácuo ($5 \cdot 10^{-6}$ bar), durante duas horas.

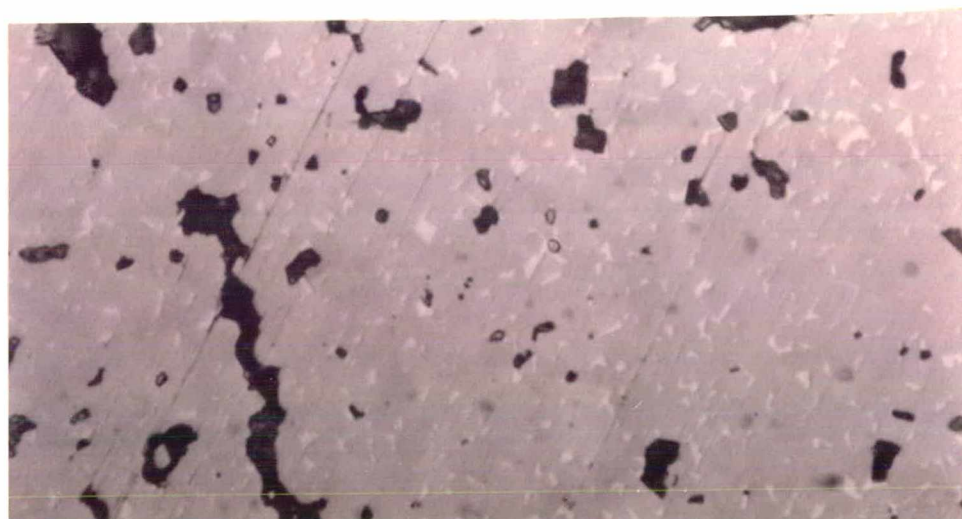


Fig.30. Micrografia sem ataque da amostra com 90% WC (5 μ m) + 10% [(33% Mn + 9% Al + 1,45% Si + 0,8% C) + Fe (balanço)] sinterizada sob alto vácuo ($5 \cdot 10^{-6}$ bar), a 1350°C durante duas horas. Aumento de 850 X.

2^o) a molhabilidade da presente liga não é suficiente. Isto pode ser avaliado através de uma experiência paralela de "infiltração" feita com o ligante em questão.

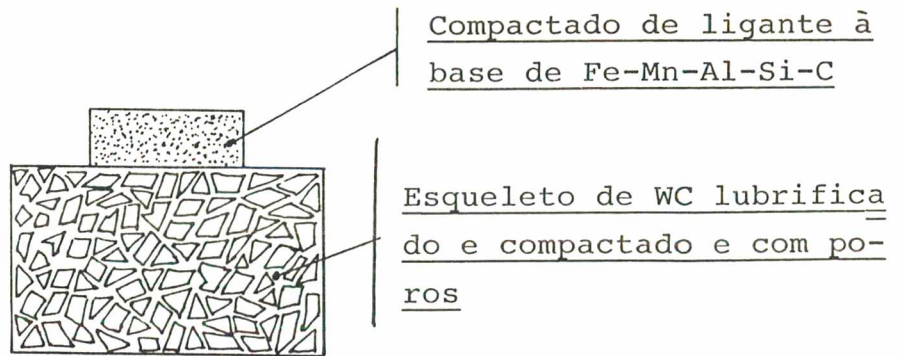
Essa experiência consistiu em colocar sobre um esqueleto de carbonetos, uma quantidade de ligante na forma de um pré-sinterizado, o qual deveria se fundir completamente nas temperaturas de sinterização e ser absorvido totalmente pelo esqueleto, devido à força capilar. Esta experiência, se feita com metais duros à base de WC-Co, apresenta ao final um metal duro com a porosidade praticamente normal, significando que o eutético formado entre o cobalto e o WC tem uma excelente molhabilidade.

Após a experiência, constatou-se que a porosidade residual continuava e além disso a fração de ligante pré-sinterizado, que fora colocado sobre o esqueleto de carbonetos, não se liquefez totalmente. Verificou-se a existência de um residual de fase sólida na forma de um esqueleto sólido poroso, que manteve uma geometria parecida com aquela na qual fora colocado antes da sinterização, ou seja, a forma cilíndrica. A figura 31 mostra, esquematicamente, o que ocorreu e as figuras 32, 33 e 34 mostram as microestruturas na parte superior, na linha média da peça e na parte inferior do produto "infiltrado" respectivamente. A figura 35 mostra uma micrografia do esqueleto sólido e poroso que não se fundiu.

Nesta experiência, a temperatura normal de sinterização de 1350^oC foi propositalmente elevada até 1450^oC, ali mantida por 10 minutos e em seguida resfriando-se o forno lentamente. Constatou-se então que a parte superior da amostra sofreu uma retração bastante acentuada, ficando isenta de poros, enquanto a parte inferior foi "infiltrada" ineficientemente, continuando com elevado percentual de poros.

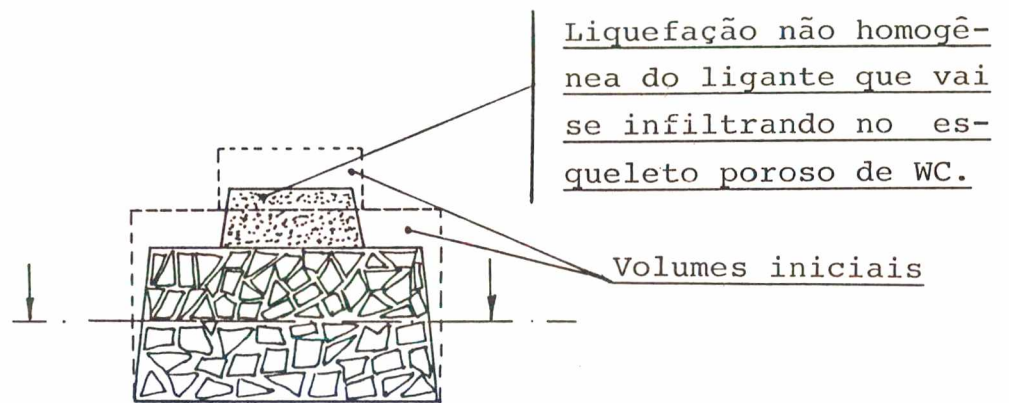
Isto deve-se à crescente dificuldade de espalhamento da fase líquida à medida que ela dissolve WC. Caso a molhabilidade não se alterasse durante o processo, ocorreria uma distribuição uniforme da fase líquida ao longo da altura da amostra infiltrada.

Durante o aquecimento 20 a 1112°C



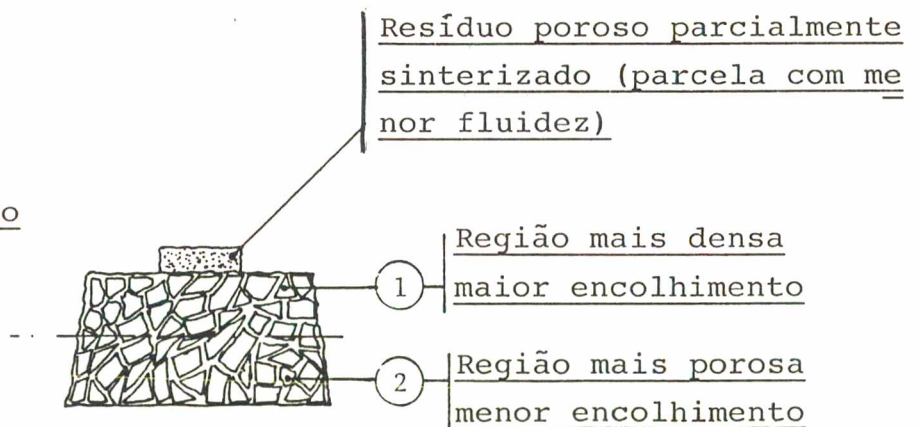
(a)

Durante a infiltração 1112 a 1450°C (10 min.)



(b)

Após a infiltração e resfriamento



(c)

Fig. 31. Representação esquemática da experiência de "infiltração", para avaliar a "molhabilidade" do ligante à base de Fe-Mn-Al-Si-C.

Amostra após
"infiltração"

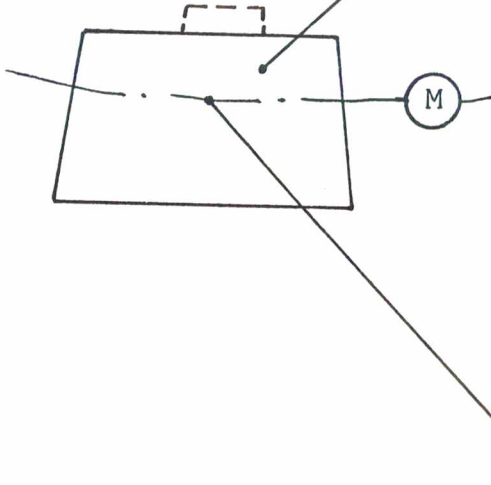


Fig. 32. Micrografia da parte densa da amostra "infiltrada", acima da linha média M . Aumento de 1250 X. Reagente de Murakami.



Fig. 33. Micrografia da região central da amostra. Aumento de 32 X, sem ataque.

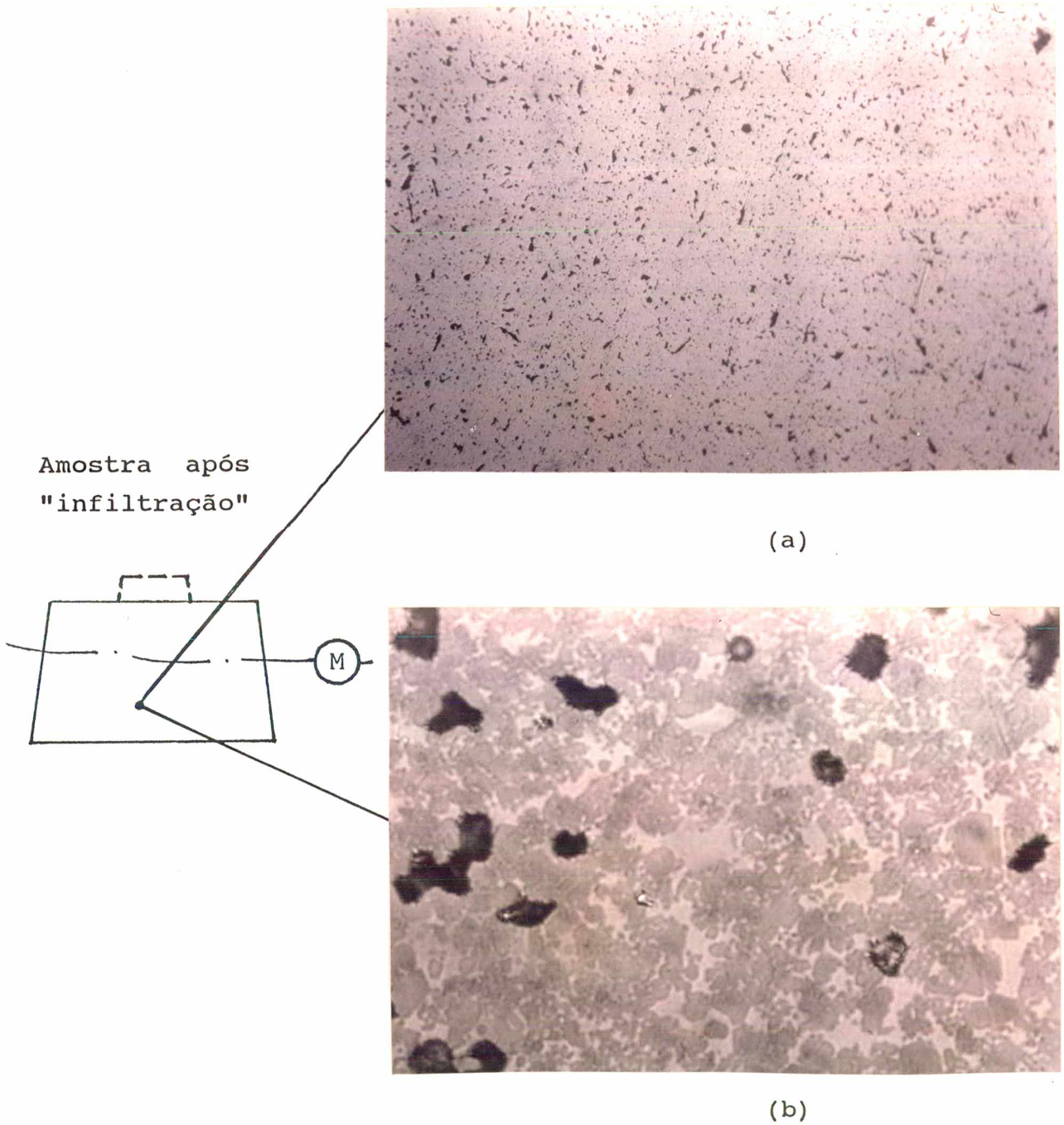
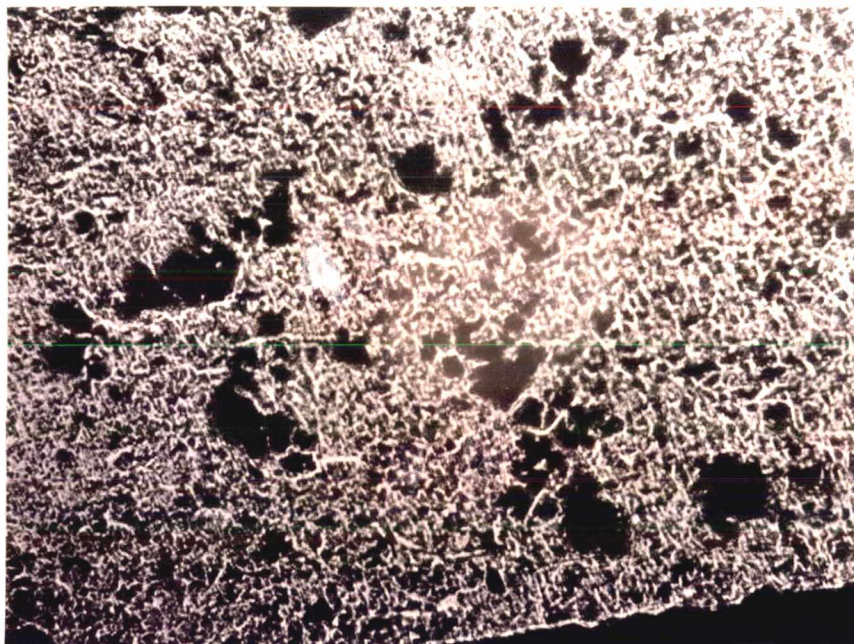


Fig. 34. Micrografia da parte porosa da amostra "infiltrada", abaixo da linha M .
(a) aumento de 100 X, sem ataque; (b) aumento de 1250 X, reagente Murakami.



(a)



(b)

Fig. 35. Micrografias feitas no resíduo poroso após a "infiltração". (a) microscopia eletrônica, foto de composição, mostrando a cintilografia de áreas ricas em Al; (b) poros excessivos no resíduo. Aumento de 100 X (a) e 1250 X (b) (aparecimento de duas fases). Reagente nital a 4%.

Conforme pode ser visto na curva de dilatométrica (fig.29), ocorre uma redução da taxa de encolhimento precoce durante o processo de sinterização devida à redução da quantidade da fase líquida (que provavelmente se solidifica parcialmente pela dissolução de WC). Isto impede a densificação completa da amostra.

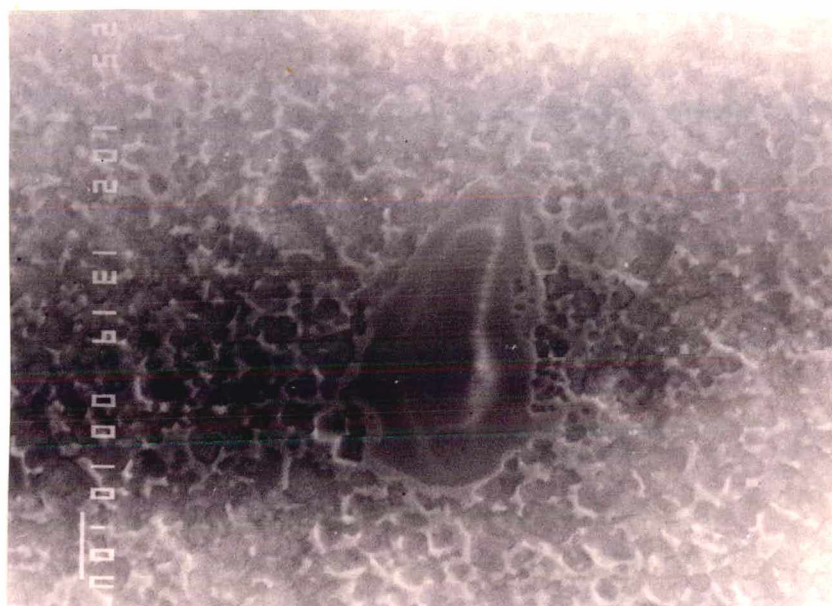
3^o) Ocorrem interações indesejáveis entre os carbonetos, a fase ligante e o meio de sinterização. Através de análises de microsonda, foram observados pelo menos dois efeitos distintos:

a) o pó de ligante, apesar de todos os cuidados tomados, se oxida levemente.

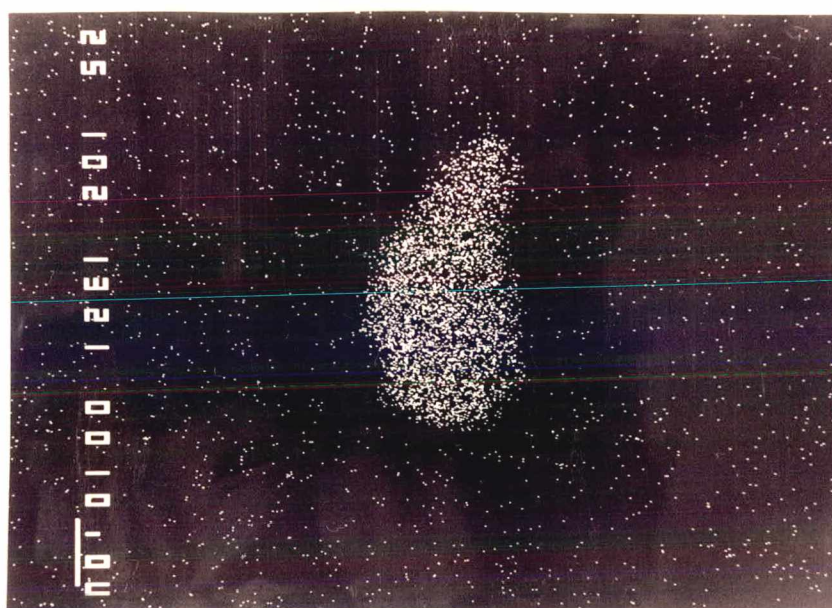
b) o carboneto de tungstênio parece dissolver pequenas quantidades de alguns dos elementos presentes no ligante.

Esses efeitos são mostrados nas figuras 36, 37 e 38, através de microfotografias feitas com microscópio eletrônico de varredura. Pode-se observar que em torno de poros grandes (onde originalmente havia uma partícula de fase ligante que se fundiu e se espalhou pela amostra), o mapeamento de elementos tais como o alumínio, oxigênio e ferro, indica ali, a distribuição preferencial destes, levando à suposição da existência de uma fina película de óxidos de alumínio, ou óxidos compostos. Também pode ser visto na figura 39 um mapeamento do oxigênio, feito em outra instituição de pesquisa, comprovando a suposição feita acima.

A tabela 9, mostra os resultados de análises de microsonda que confirmam a dissolução de alguns dos elementos do ligante pelo carboneto e a presença de pequenas quantidades de óxidos ricos em alumínio. Isto por certo piora as propriedades dos carbonetos, bem como pode introduzir uma excessiva fragilidade na fase ligante.



(a)



(b)

Fig. 36. (a) micrografia feita com MEV, aumento de 1000 X em amostra de 90% WC + 10% [33% Mn + 9% Al + 1,45% Si + 0,8% C + Fe (restante)], sem ataque, mostrando a distribuição de fases duras e ligante (observa-se na região central um grande poro, deixado pela absorção de uma partícula de ligante com granulometria exagerada).

(b) micrografia de composição com cintilografia nas regiões ricas em Al. Aumento de 1000 X no MEV. Imagem de raios X na camada K α Al.

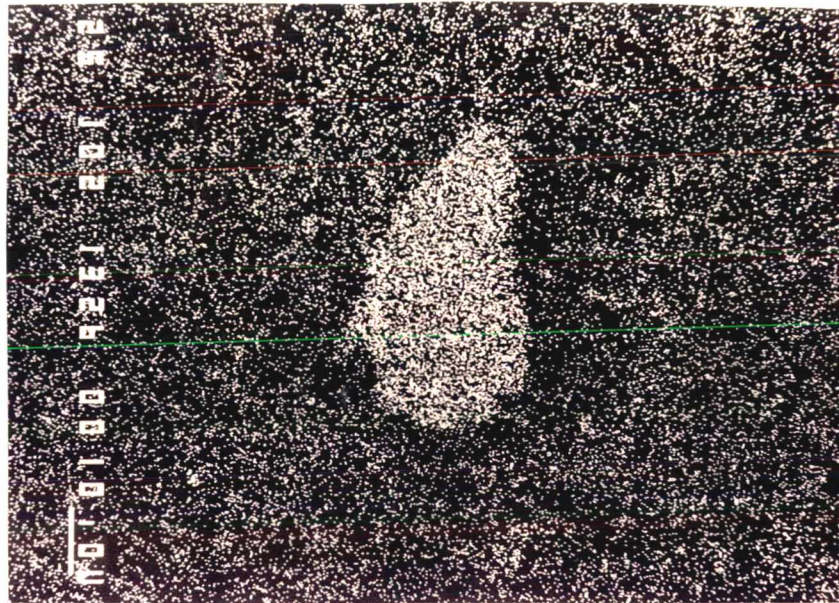


Fig. 37. Micrografia de composição relativa à mesma região mostrada na Fig. 36(a), com cintilografia nas regiões ricas em oxigênio. Aumento de 1000 x no MEV. Imagem de raios X na camada $K \alpha O$.



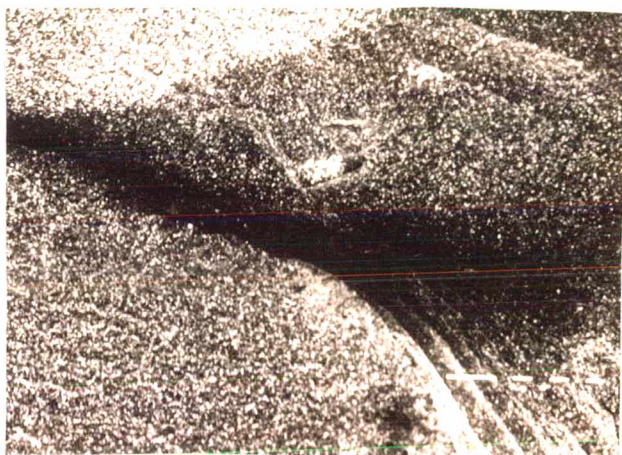
Fig. 38. Micrografia de composição relativa à mesma região mostrada na Fig. 36(a), com cintilografia nas regiões ricas em Ferro. Aumento de 1000 x no MEV. Imagem de raios X na camada $K \alpha Fe$.

Tabela 9. Resultado de microanálise química semiquantitativa e desvio padrão de 3 pontos analisados, onde se pode perceber a interdifusão entre os elementos da fase ligante e os carbonetos (WC e NbC).

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA / REGIÃO ANALISADA	Elementos (% em peso)					
	Fe	Mn	Al	Si	W	Nb
90% WC + 10% [33% Mn + 9% Al + + 1,45% Si + 0,8% C]	16,74	6,41	1,12	-	75,72	-
Regiões periféricas ao longo dos contornos do WC						
90% NbC + 10% [33% Mn + 9% Al + + 1,45% Si + 0,8% C]	12,05	5,21	-	-	-	82,74
Regiões periféricas ao longo dos contornos do NbC						
Inclusões ricas em Al (óxidos)	0,74	5,91	93,35	-	-	-

4^o) Quando da utilização de pó do ligante com tamanho de partícula maior ($\bar{L} > 5\mu\text{m}$), observa-se a formação de grãos maiores de carboneto em alguns pontos (regiões com "ilhas" de ligante).

Na fractografia dessas amostras, observou-se que havia uma tendência de crescimento dos grãos dos carbonetos nas adjacências dessas regiões com "ilhas" de ligante. Isto pode ser visto na sequência de fractografias da figura 39, onde se ressalta uma região, onde inicialmente existia um aglomerado de ligante. Percebe-se que nesta região, os grãos de carbonetos crescem exageradamente (fig.39(d)).



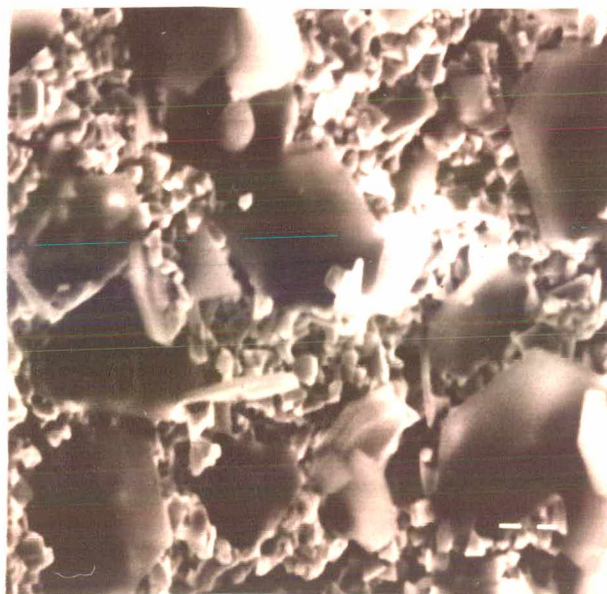
(a)



(c)



(b)

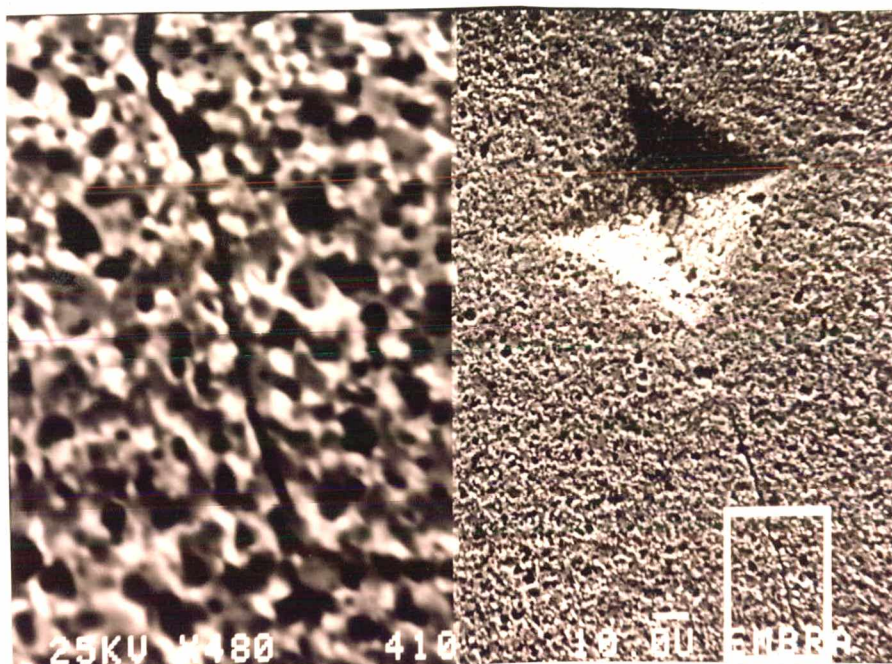


(d)

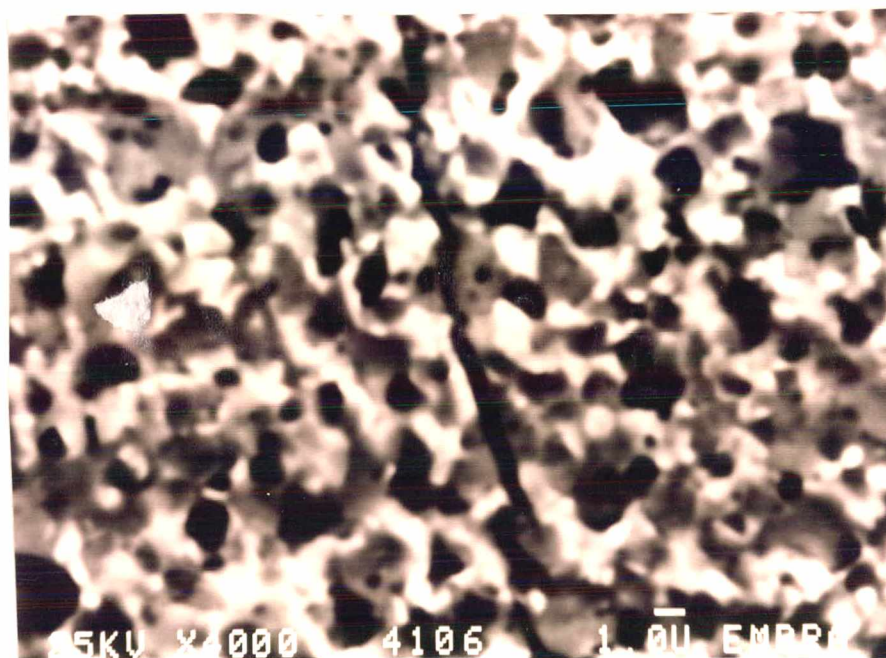
Fig. 39. Fractografias feitas no MEV, observando-se crescimento anormal dos carbonetos nas adjacências de regiões onde havia propositalmente "ilhas" de ligante.

Aumento de 60 X (a), 170 X (b), 850 X (c) e 2600 X (d).

5^o) As impressões de dureza apresentam, em seus vértices, trincas que são excessivamente grandes, se comparadas às que aparecem nos metais duros convencionais com 10% de cobalto. O composto obtido mostra a propagação dessas trincas, sendo estas predominantemente do modo intercristalino (fig.40).



(a)



(b)

Fig. 40. Micrografia feita no MEV, amostra com 90% WC + 10% [33% Mn + 9% Al + 1,45%Si + 0,8% C + Fe (restante)]. Fragilidade exagerada detectada através da impressão de dureza. Na foto (b), pode-se ver o modo intercrystalino da fratura, com algumas regiões de fratura transcrystalina. Aumentos de 480 X e 2400 X (a) e de 4000 X (b).

- 6^o) Pela porosidade excessiva e principalmente pela forma e dimensão, parece que o mecanismo de dissolução e reprecipitação, responsável por grande parte da densificação na sinterização dos metais duros convencionais, não ocorre suficientemente no presente material.
- Esta dissolução e reprecipitação em níveis mais elevados poderia propiciar durante a sinterização, o aparecimento de uma etapa de "rearranjo" no composto que seria de grande importância na densificação final.

7.3. DUREZA

As medidas de dureza foram feitas com um equipamento marca HECKERT-JENA modelo HPO-250, usando-se a escala Rockwell A, conforme recomenda a norma ASTM B 294-76.

Para facilidade de comparação, os resultados foram transformados para a escala Vickers.

Os valores medidos para os compostos contendo 90% WC (5 μ m) e 10% de fase ligante, à base de Fe-Mn-Al-Si-C, variaram entre 1530 e 1600 HV.

Esses valores são excessivamente altos, se comparados aos metais duros à base de WC-Co com 10% de Co ou com a mesma fração volumétrica de ligante (como já foi comentado, o ligante em estudo tem uma densidade bem menor do que o cobalto). Todos esses fatores demonstram que o ligante é muito duro e de baixa tenacidade.

7.4. ENSAIOS DE FLEXÃO

Os ensaios de flexão foram feitos conforme norma ASTM B 406-76, sendo que os valores medidos foram muito baixos, como era de se esperar, após as observações metalográficas.

Foram medidas as resistências à ruptura por flexão para seis corpos de prova e os valores variaram entre 610 e 925 MPa.

Levando-se em conta somente a dureza e a resistência à ruptura por flexão e comparando-se com alguns metais duros de uso corrente, vê-se que o produto em questão pode encontrar alguma aplicação, mas de qualquer forma deixa muito a desejar.

7.5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos pode-se observar que a liga escolhida para ligante apresentou uma série de inconvenientes que a inviabilizam para esta aplicação.

Dentre estes inconvenientes pode-se ressaltar:

- Molhabilidade insuficiente

Muito embora a liga apresente encolhimentos bastante sensíveis já a partir de 1100°C , ficou constatado que a porosidade final é muito elevada e só poderá ser reduzida pela compactação a quente ou recompactação isostática a quente.

- dissolução e reprecipitação de carbonetos insuficiente

Pelo que foi observado nas microestruturas, este ligante não leva a uma dissolução e precipitação sensível dos carbonetos. Se essa dissolução e reprecipitação ocorresse nos mesmos níveis de quando se usa o cobalto como ligante, haveria um efeito de retração mais forte, com reflexos positivos no sentido da redução da porosidade.

A dissolução e reprecipitação dos carbonetos é o fenômeno que mais influencia a contigüidade dos metais duros, fazendo-a baixar a valores quase nulos (ausência total de contatos carboneto/carboneto).

- ocorrência de um substrato sólido com ponto de fusão maior que a temperatura de sinterização

Conforme ficou claro nos ensaios de infiltração do esqueleto de carboneto com a fase ligante, esta apresenta uma fase sólida residual que só se funde em temperaturas mais elevadas (possivelmente uma fase intermediária à base de Fe-Al). Embora as temperaturas de sinterização fossem elevadas até 1450°C , o problema persistiu.

Do ponto de vista metalúrgico, é perfeitamente possível o aparecimento de substratos sólidos de dimensões microscópicas que, muito embora não impliquem em maiores problemas na

metalurgia convencional, no presente caso passa a ser o fator de insucesso da plena densificação durante a sinterização. Esse efeito nocivo de uma fração do ligante ainda não liquefeito age como se fossem pequenas barreiras sólidas ("calços"), impedindo a aproximação entre as partículas de carboneto. Esse efeito pode ser visualizado de forma esquemática na figura 41.

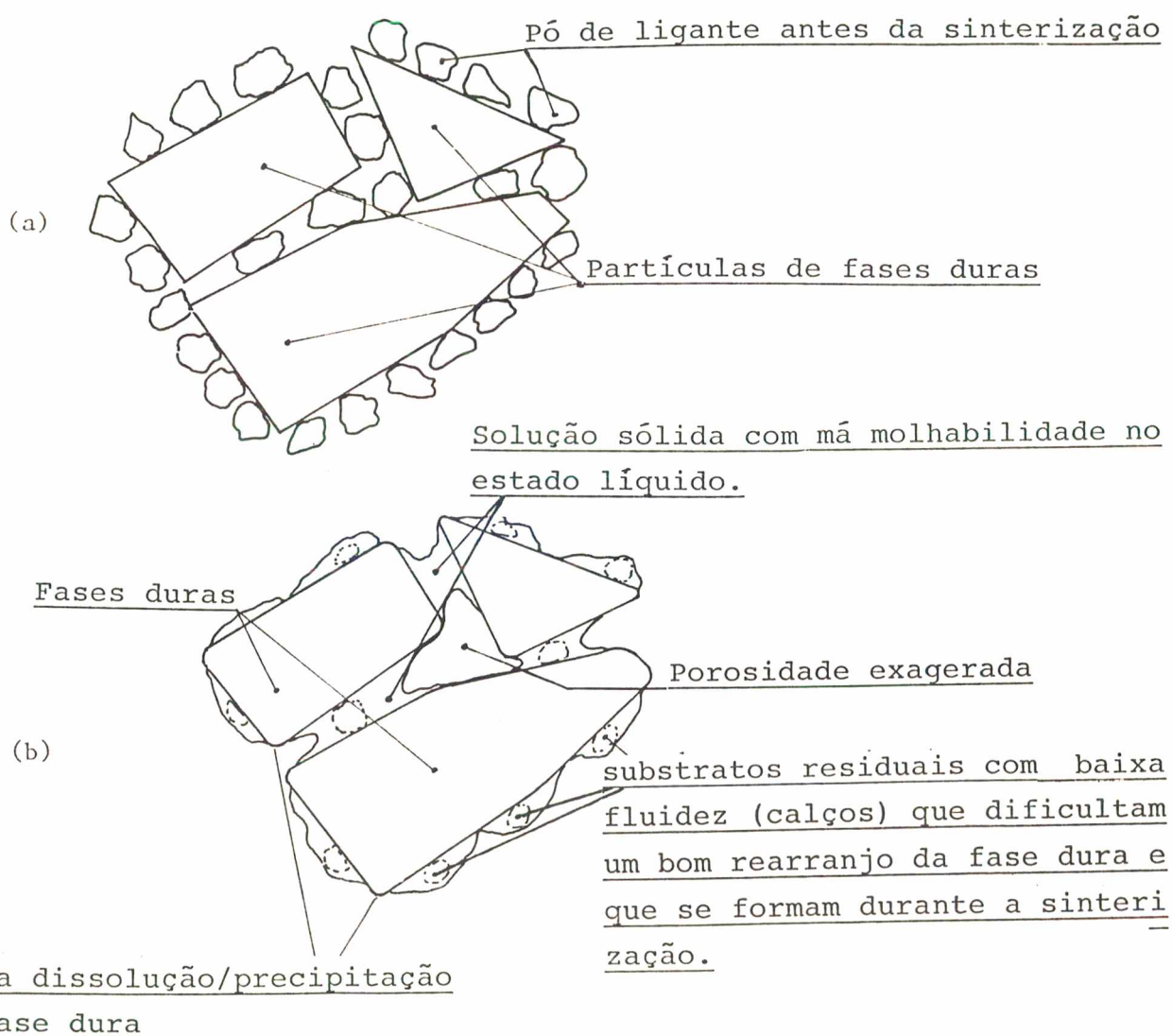


Fig. 41. Modelo esquemático idealizado para explicar o mau rearranjo após a sinterização. (a) distribuição do ligante após mistura e compactação; (b) rearranjo e densificação deficientes, devido às características da liga resultante da interação fase dura/fase ligante.

- Dureza elevada da fase ligante formada

Considerando-se a porosidade e a fração volumétrica da fase ligante, o valor de dureza do produto obtido é excessivamente alto em relação ao metal duro convencional. Embora a porosidade tenha tendência de baixar a dureza, esta se manteve alta, indicando uma dureza muito elevada do ligante.

- Baixa resistência à flexão

Esta propriedade é também fortemente dependente da porosidade, pois os poros são entalhes ou falhas inerentes ao material, que atuam como concentradores de tensão e o material falha sob menores esforços. Caso não houvesse uma porosidade exagerada, o material teria uma maior resistência à flexão.

CAPÍTULO 8

RESULTADOS OBTIDOS COM LIGANTES À BASE DE LIGAS DE NÍQUEL

As diversas composições das fases ligantes apresentadas no presente capítulo referem-se à composição química das misturas dos pós antes da sinterização. A liga de níquel propriamente dita, se forma durante a sinterização pela interdifusão dos componentes da mistura. Além dos elementos acrescentados às misturas, e que serão dissolvidos pelo níquel durante a sinterização, a fase ligante também solubiliza uma certa quantidade de W e C da fase dura. A composição final do ligante após a sinterização é portanto distinta daquela apresentada na mistura.

Foram preparadas as seguintes misturas:

WC + Ni + AlN ; WC + Ni + AlN + C

WC + Ni + SiC ; WC + Ni + SiC + C

WC + Ni + AlN + SiC.

8.1. - LIGANTE À BASE DE NÍQUEL ENDURECIDO POR ALUMÍNIO

Preparou-se quatro composições distintas variando o teor de alumínio e o teor de carbono. As composições básicas iniciais (presentes na mistura) foram as seguintes:

Liga Nr	Tamanho Partícula WC (μm)	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				% Ni	% Al	% C
1	2,5	90	10	97	3	-
2	2,5	90	10	95	5	-
3	2,5	89,98	10	95	5	0,2
4	2,5	90	10	93	7	-

As misturas foram preparadas utilizando-se o nitreto de alumínio (AlN) em vez de pó de alumínio metálico, para evitar a oxidação deste na fase de aquecimento. O níquel foi adicionado à

mistura na forma de óxido de níquel, obtido da calcinação de carbonato de níquel.

8.1.1. Avaliação da microestrutura das amostras:

As análises metalográficas mostraram que a porosidade das amostras é compatível com a dos metais duros convencionais similares. As amostras com 3% e 5% de Al, apresentam microestruturas muito boas, não se observando qualquer inconveniente. Estas microestruturas estão mostradas nas figuras 42 e 43.



Fig. 42. Micrografia da amostra 90%WC (2,5 μ m) + 10% (97%Ni +3%Al), sinterizada sob alto vácuo a 1460 $^{\circ}$ C durante 1 hora. Aumento de 1600 X e ataque com reativo de Murakami.

Outras amostras com 5% de Al, às quais foi adicionado 0,2% de C extra, apresentam minúsculos nódulos de grafita livre, como pode ser visto na figura 44.

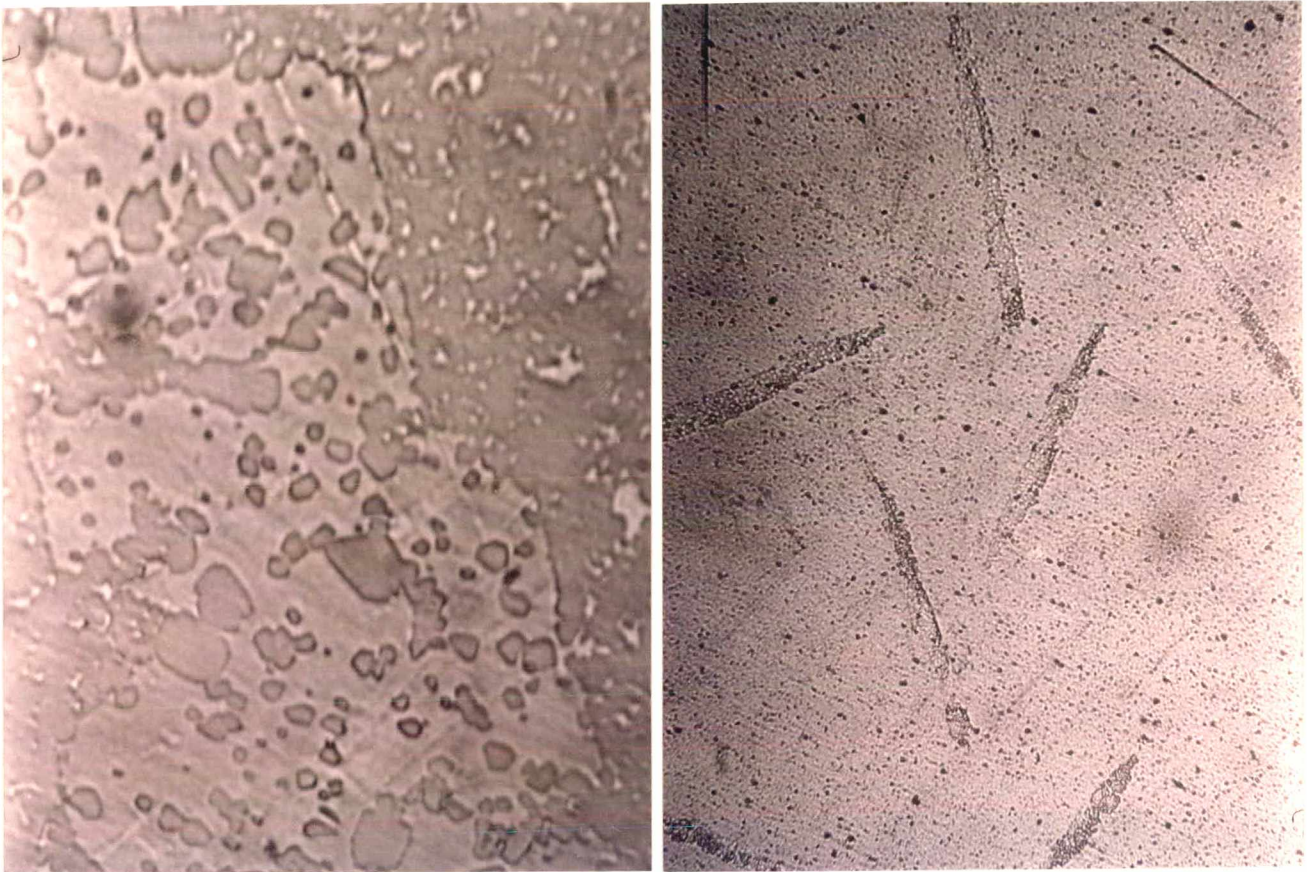
As amostras com 7% de Al apresentaram problemas em suas microestruturas, que podem ser vistos na figura 45(a) e (b). Nestas amostras ocorreu, ao longo de todo o volume do corpo de prova, regiões onde o livre caminho médio é maior.



Fig. 43. Micrografia da amostra 90%WC (2,5 μ m) + 10%(95%Ni + 5%Al), sinterizada sob alto vácuo a 1460^oC, durante 1 hora. Aumento de 1600 X e reativo de Murakami.



Fig. 44. Micrografia da amostra com 89,98% WC (2,5 μ m) + 10% (95%Ni+5%Al) + 0,02%C, sinterizada sob alto vácuo, a 1460^oC durante 1 hora. Aumento de 1600 X e reativo de Murakami.



(a)

(b)

Fig. 45. Micrografias da amostra 90%WC ($2,5\mu\text{m}$) + 10% (93%Ni+7%Al), sinterizada a 1460°C durante 1 hora. Aumento de 2400 X (a) e 125 X (b) e reativo de Murakami.

No interior destas "ilhas" de ligante (figura 45(b)) observa-se que o ligante dissolveu uma maior quantidade de WC durante a sinterização, e que durante o resfriamento as fases duras ficam impedidas de se precipitar completamente (notar que as partículas da fase dura do interior dessas "ilhas" de ligante ficam esferoidizadas).

8.1.2. Dureza:

Os valores da dureza média destas amostras estão indicados resumidamente a seguir, onde se observa que o teor de 3% de Al já endurece o metal duro com relação ao que se obteria usando o níquel puro como ligante (média de 1000 HV_{20} para o mesmo

Liga Nr	Dureza Média HV 20	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				%Ni	%Al	%C
1	1082	90	10	97	3	-
2	1280	90	10	95	5	-
3	1257	89,98	10	95	5	0,2
4	1400	90	10	93	7	-

teor de ligante e mesma granulometria da fase dura). Ao se aumentar o teor de Al para 5%, a dureza assume valores pouco menores que as associações similares à base de WC-Co.

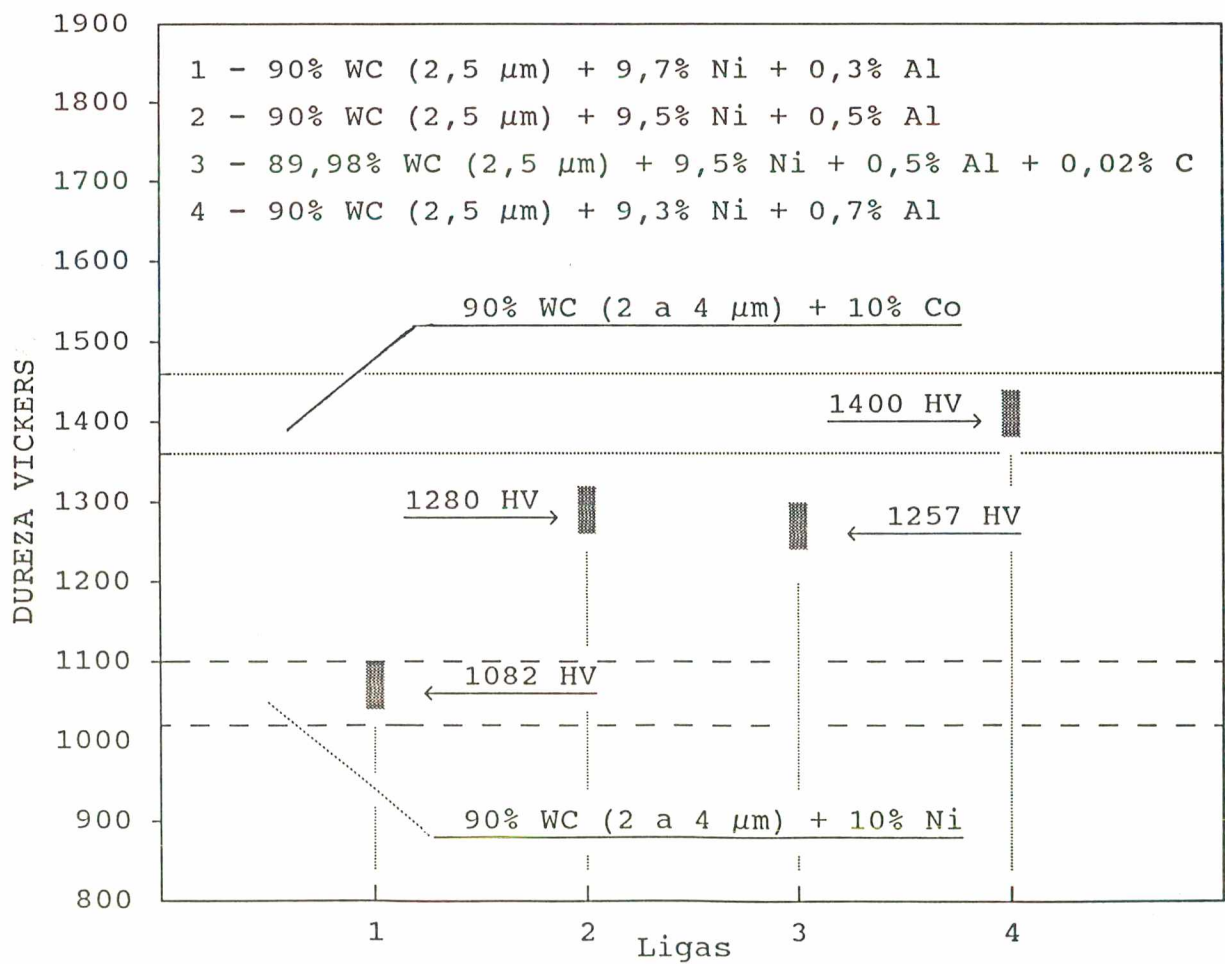


Fig. 46. Comparação gráfica entre os valores médios de dureza para amostras usando ligante à base de níquel endurecido por Al e amostras similares à base de WC-Co e WC-Ni.

O carbono extra adicionado faz aparecer precipitados de grafita livre, baixando desta forma a dureza.

Ao se ultrapassar o limite de solubilidade do Al no Ni (adição de 7%), a dureza aumenta, porém a microestrutura das amostras apresenta uma estrutura de agulhas, conforme mostra a figura 45 (b). Estas agulhas são prejudiciais à tenacidade do metal duro, tratando-se possivelmente de uma fase intermetálica rica em Al.

Na figura 46 estão relacionados de forma gráfica os valores médios de dureza, para as várias composições e os valores que se obteriam para essa propriedade, com os metais duros WC-Co e WC-Ni correspondentes.

8.1.3. Ensaio de flexão:

Os ensaios de flexão foram feitos da maneira já descrita e em obediência às normas pertinentes, sendo que as faixas dos valores são:

Liga Nr	Resistência à Flexão MPa	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				%Ni	%Al	%C
1	1611 a 2141	90	10	97	3	-
2	1770 a 2359	90	10	95	5	-
3	1423 a 2169	89,98	10	95	5	0,2
4	1020 a 1445	90	10	93	7	-

Analisando-se os resultados, observa-se que ao ser introduzido o Al em teores de 7%, as amostras, como consequência de apresentarem uma microestrutura inadequada, apresentam também uma baixa resistência à flexão. A figura 47 mostra uma comparação gráfica entre as faixas de resistência à ruptura por flexão para amostras WC-Co e WC-Ni e as amostras similares com ligante à base de Ni endurecido com Al, produzidas na presente pesquisa.

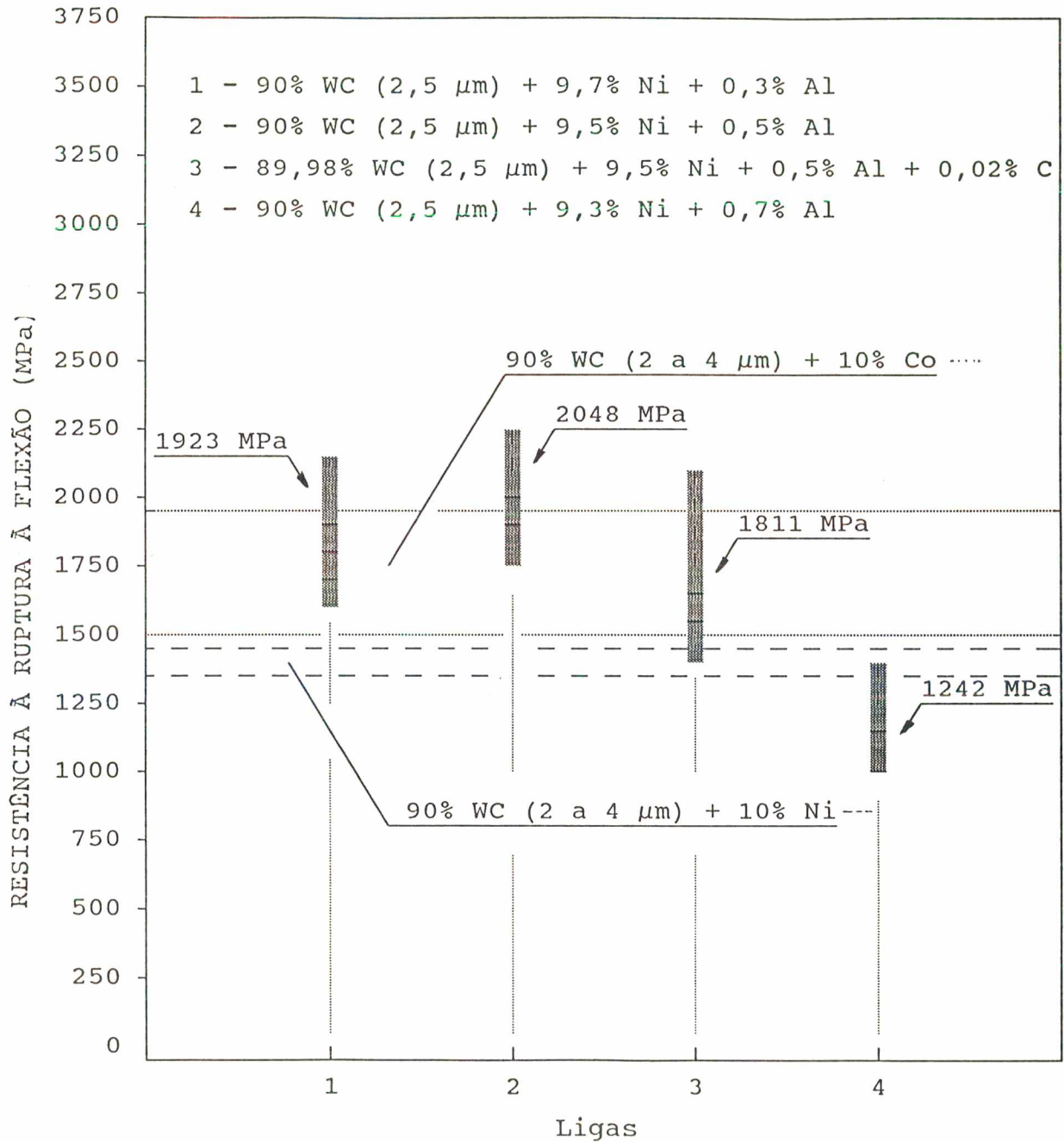


Fig.47. Comparação gráfica entre os valores de resistência à flexão para amostras usando ligante à base de Ni endurecido com Al e amostras similares à base de WC-Co e WC-Ni.

8.1.4. Discussão dos resultados obtidos usando o ligante à base de níquel endurecido com alumínio:

Levando-se em conta os resultados das experiências, pode-se afirmar que o Al cria um efeito de endurecimento razoavelmente forte, quando associado simultaneamente com o W e Ni. Pode-se concluir também que a associação do Al permite aumentar a solubilidade do WC no Ni, sendo que, desta forma, o teor de carbono no ligante fica dentro de valores compatíveis (qualquer ligeiro excesso do teor de carbono faria aparecer grafita livre).

A introdução do Al deve ser otimizada, pois pode ser que o teor ótimo esteja entre 5 e 7%, uma vez que com 7% de Al surgiram problemas na microestrutura, com reflexos negativos nas propriedades mecânicas.

8.2. LIGANTE À BASE DE NÍQUEL ENDURECIDO POR SILÍCIO

Nesta etapa, procura-se endurecer o Ni através da adição de Si, em teores variáveis.

Variou-se ainda o tamanho de partícula do WC, o que modifica o livre caminho médio da fase ligante (através de um compromisso fixado pelo volume de ligante), que por sua vez altera a dependência existente entre a dureza e a tenacidade dos metais duros.

Foi investigado igualmente o efeito da falta ou do excesso de carbono no ligante e suas implicações no desempenho do produto.

O teor de Si foi variado entre 3 e 6,7%; o teor de ligante entre 6 e 12% (chegando em alguns casos até 13,65%).

A granulometria média utilizada para a fase dura foi de 2,5 e 5 μm e é indicada quando necessária.

O Si foi introduzido na forma de SiC para reduzir a possibilidade de oxidação desse elemento, visto ser o SiC um dos carbonetos mais estáveis em altas temperaturas e em meios oxidantes.

Foram igualmente feitas algumas experiências paralelas, onde a introdução do Si foi feita na forma de siliceto de níquel (NiSi_2). Os resultados foram igualmente bons, sendo necessário

nesses casos introduzir carbono extra para evitar o aparecimento de fase η .

Sabe-se da literatura [101] que o níquel líquido, dissolve com grande facilidade o SiC. Essa dissolução implicará na incorporação simultânea de certo teor de carbono ao níquel, o que tem uma ação corretiva e mantenedora da estequiometria de carbono necessária à fase dura, evitando-se desta forma o aparecimento de fases intermetálicas.

O carbono em excesso pode reduzir os óxidos que são arrastados como "impurezas" a partir do pó de carbonato de níquel usado.

Além destas vantagens, o SiC já é produzido no Brasil com a pureza e as características necessárias para ser usado na produção de metais duros.

O silício diminui o ponto de fusão do níquel, o que permite baixar a temperatura de sinterização.

Inicialmente foram investigadas misturas com teor de ligante fixado em 13,65% em peso. Para essas misturas, foram estipulados os teores de silício de 3,33%, 4,32%, 5,27% e 7%.

Também foram usadas as granulometrias de 2,5 e 5 μ m para o WC, em algumas misturas, para facilitar posteriormente a comparação com associações similares WC-Co e WC-Ni, bem como avaliar os efeitos da variação de granulometria.

As composições esperadas para as misturas após a decomposição do SiC são:

Liga Nr	Tamanho Partícula WC μ m	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				% Ni	% Si	% C
1	5,0	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
2	2,5	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
3	2,5	86,35	13,65	93,83	4,32	1,84
4	2,5	86,35	13,65	92,47	5,27	2,25
5	5,0	86,35	13,65	90,00	7,00	2,29

Esses valores ficaram alterados pela dissolução de WC durante a sinterização.

8.2.1. Resultados obtidos usando misturas com teor de ligante de 13,65% e teores variáveis de silício:

Avaliação das microestruturas das amostras

A observação das microestruturas dessas amostras indica que, para todos os teores de silício considerados, a sinterabilidade é boa, com a constatação que para teores de 7% de Si, restam vestígios de SiC não dissolvidos, bem como minúsculos aglomerados de grafita. Para as amostras contendo 5,27% de silício foram observados finos aglomerados de grafita.

Nas amostras com 7% de silício, embora exista o inconveniente dos restos de SiC, espera-se, por serem estes esferoidais e perfeitamente "molhados" pelo ligante, que não haja uma perda exagerada da resistência à flexão das amostras.

As figuras 48, 49, 50, 51 e 52 mostram as microestruturas típicas das amostras consideradas.

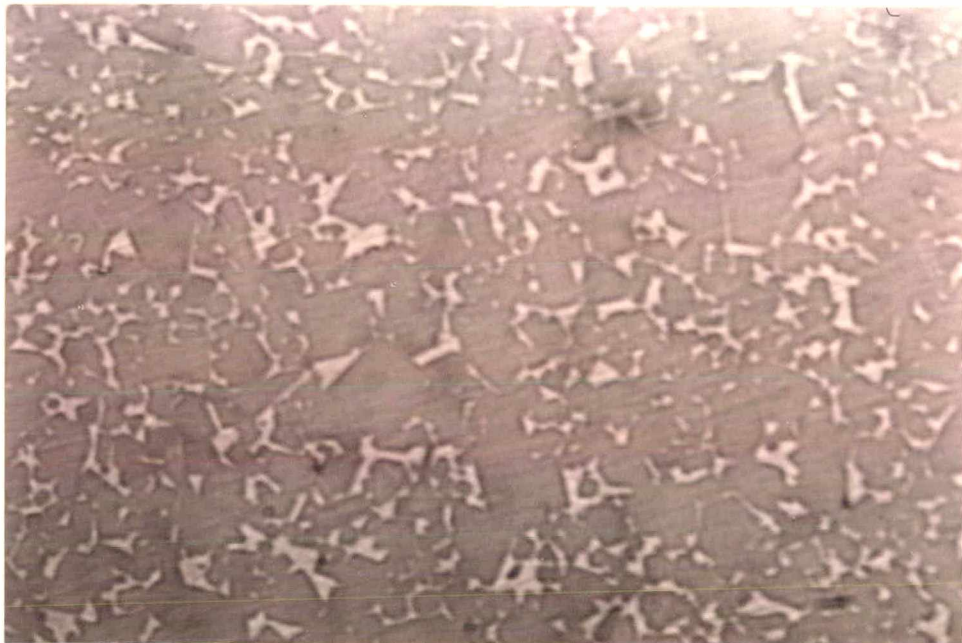


Fig. 48. Micrografia da amostra 86,35% WC ($5\mu\text{m}$) + 13,65% (95,23% Ni + 3,33% Si + 1,43% C), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Aumento de 2600 X e reativo de Murakami.



Fig. 49. Micrografia da amostra 86,35% WC ($2,5 \mu\text{m}$) + 13,65% (95,23% Ni + 3,33% Si + 1,43% C), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Aumento de 2000 X e reativo de Murakami.



Fig. 50. Micrografia da amostra 86,35% WC ($2,5 \mu\text{m}$) + 13,65% (93,83% Ni + 4,32% Si + 1,84% C), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Aumento de 2400 X e reativo de Murakami.

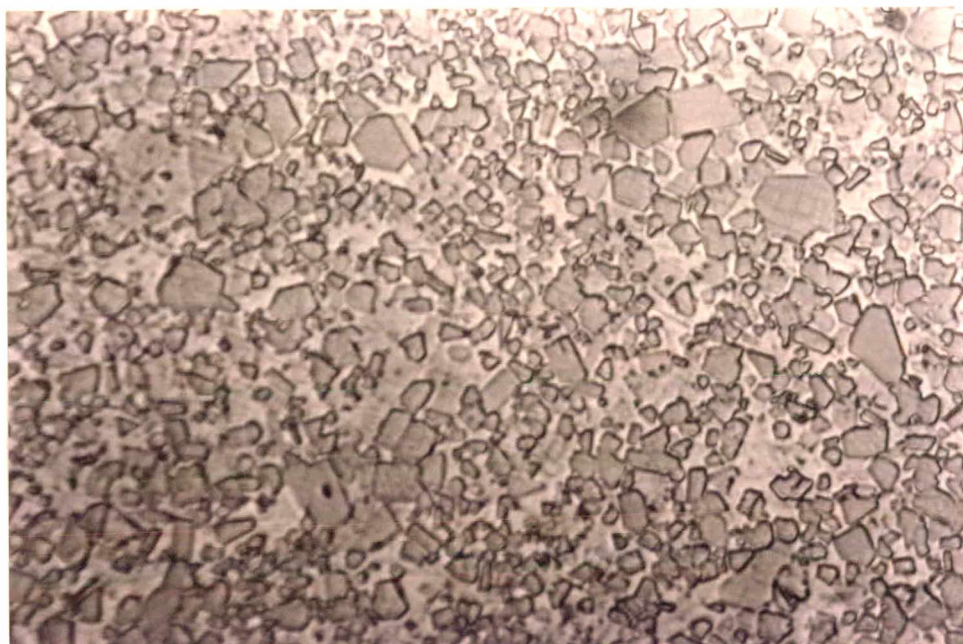


Fig. 51. Micrografia da amostra 86,35% WC ($2,5\mu\text{m}$) + 13,65% (92,477% Ni + 5,27% Si + 2,25% C), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Aumento de 2400 X e relativo de Murakami.



Fig. 52. Micrografia da amostra 86,35% WC ($5\mu\text{m}$) + 13,65% (90% Ni + 7% Si + 2,99% C), sinterizada sob alto vácuo a 1600°C durante 1 hora. Aumento de 2400 X e relativo de Murakami.

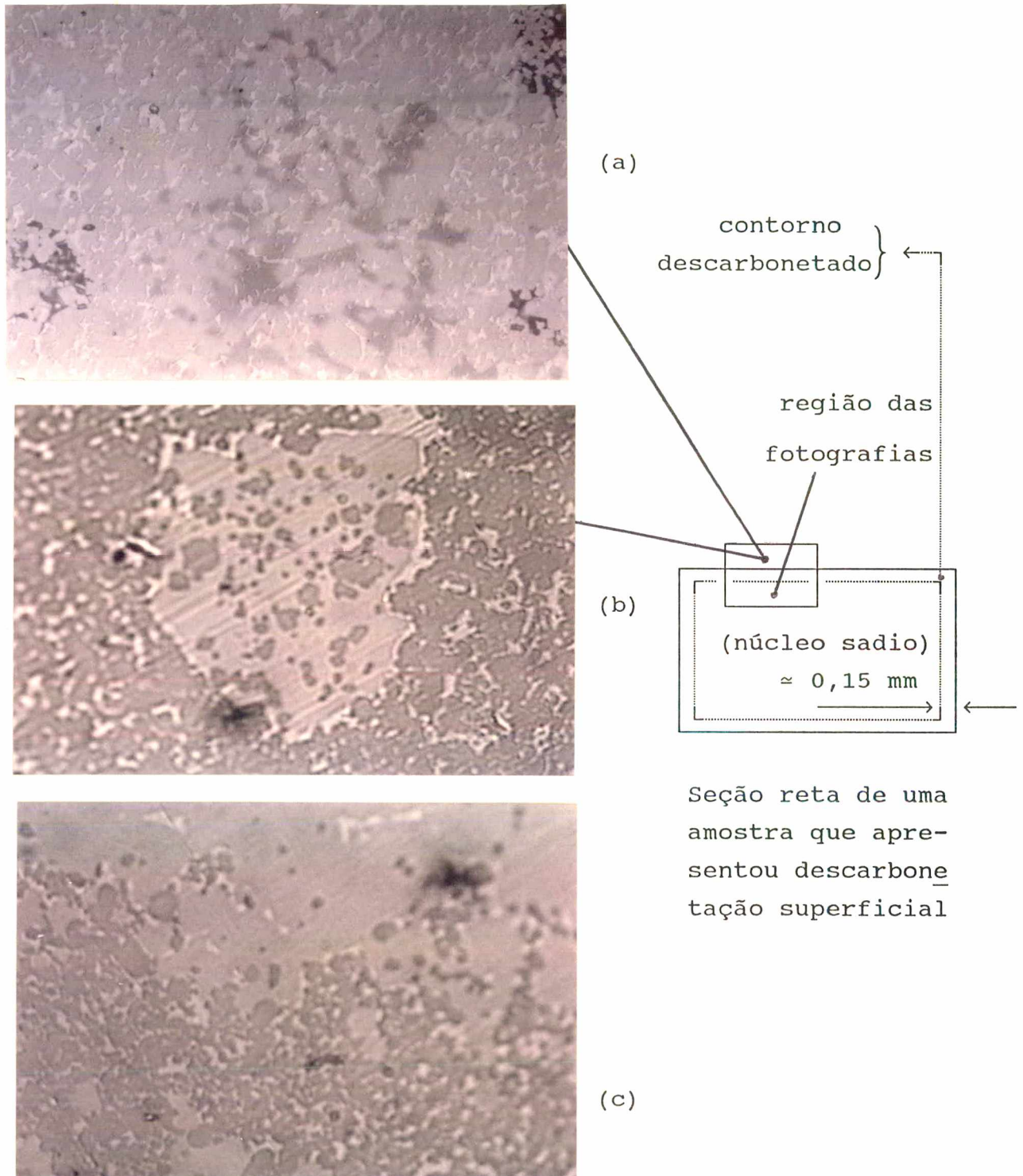


Fig. 53 Micrografia da parte superficial da amostra 86,35% ($5\mu\text{m}$) +13,65% (95,23% Ni + 3,33% Si + 1,43% C), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Presença de fase intermetálica (regiões escuras) quando a amostra está atacada (a) (aumento de 1000 X e reativo de Murakami) e regiões claras quando a amostra está sem ataque (b) 1000X e (c) 1600 X.

Algumas amostras com 3,33% de silício inicial apresentaram na parte superficial ("pele" externa em contato íntimo com a atmosfera do forno) uma maior descarbonetação. Esta descarbonetação é suficiente para fazer aparecer uma fase intermediária, similar àquela que pode aparecer nos metais duros à base de WC-Co, conforme informações da bibliografia [36 a 40].

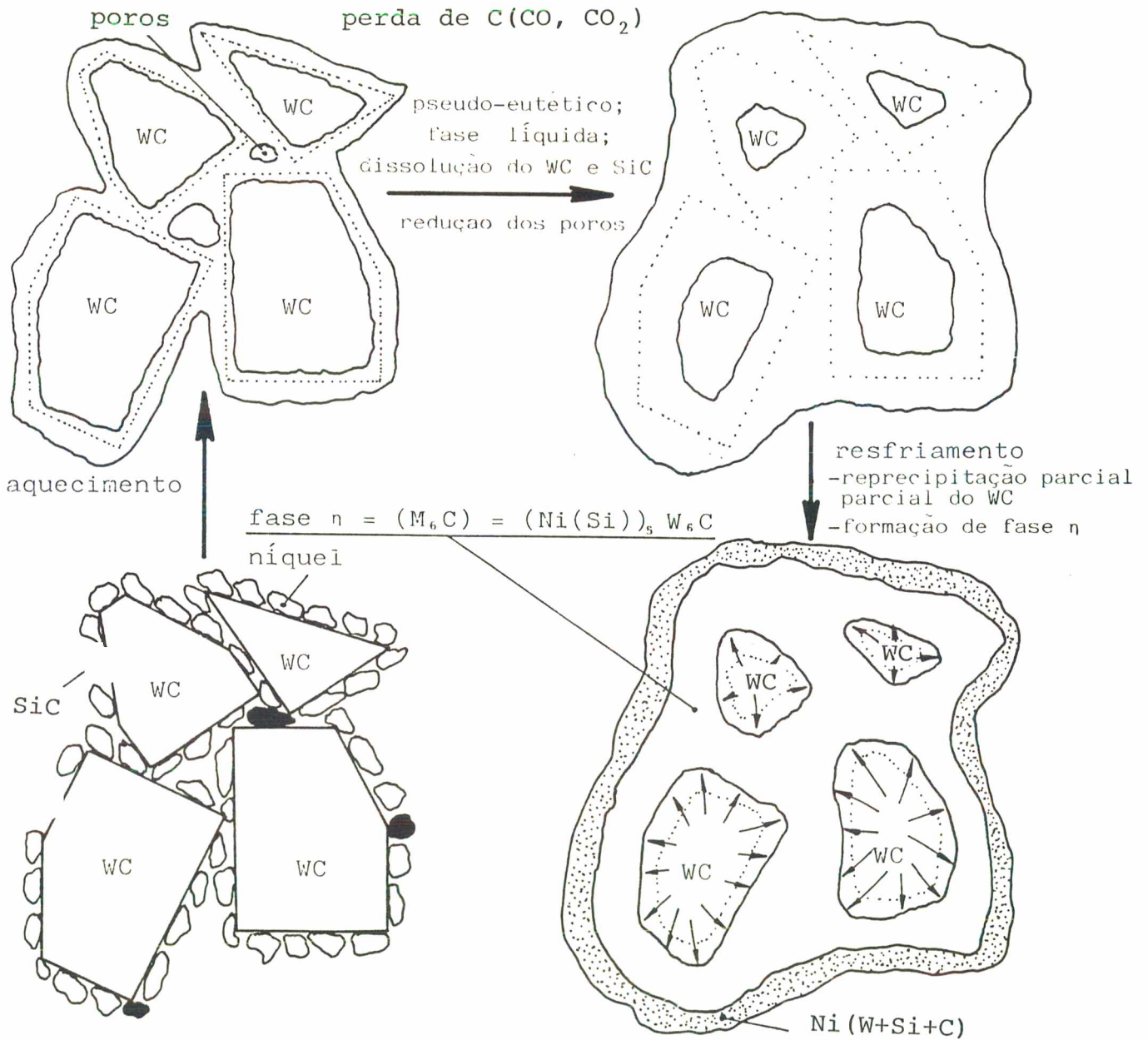


Fig. 54. Mecanismo de aparecimento da fase η à base de Ni(Si)-W-C.

Isto pode ser visto na figura 53, que mostra esta fase localizada somente na superfície, e que foi removida completamente quando da retífica e polimento das amostras.

Pode-se observar na figura 53(a), (b) e (c) que ocorre neste ligante um efeito sensível de dissolução dos carbonetos (durante as altas temperaturas) e de precipitação (durante o resfriamento). Nos locais onde existe a fase η , a dissolução dos carbonetos parece ser excessiva. Considerando agora, que se pode perder carbono para a atmosfera do forno, a precipitação do WC quando do resfriamento, passa a ocorrer parcialmente. Isto pode ser explicado pelo fato de que o W e o C, não encontrando a estequiometria adequada para se precipitarem como WC, acabam por formar uma fase intermetálica à base de Ni-W-C. Esta fase, devido aos altos teores de W e C é excessivamente frágil. Se esta fase aparecer também no interior das amostras, compromete suas propriedades mecânicas.

A figura 54 mostra de forma esquemática o mecanismo de aparecimento da fase η já comentada.

Ensaio de dureza:

Os valores médios da dureza das amostras são:

Liga Nr	Dureza Média HV 20	Tamanho Partícula WC μm	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
					% Ni	% Si	% C
1	1016	5,0	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
2	1144	2,5	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
3	1197	2,5	86,35	13,65	93,83	4,32	1,84
4	1144	2,5	86,35	13,65	92,47	5,27	2,25
5	1037	5,0	86,35	13,65	90,00	7,00	2,29

A figura 55 mostra graficamente estes valores e relaciona-os com os valores típicos para metais duros à base de WC-Co e WC-Ni similares, para efeito de comparação.

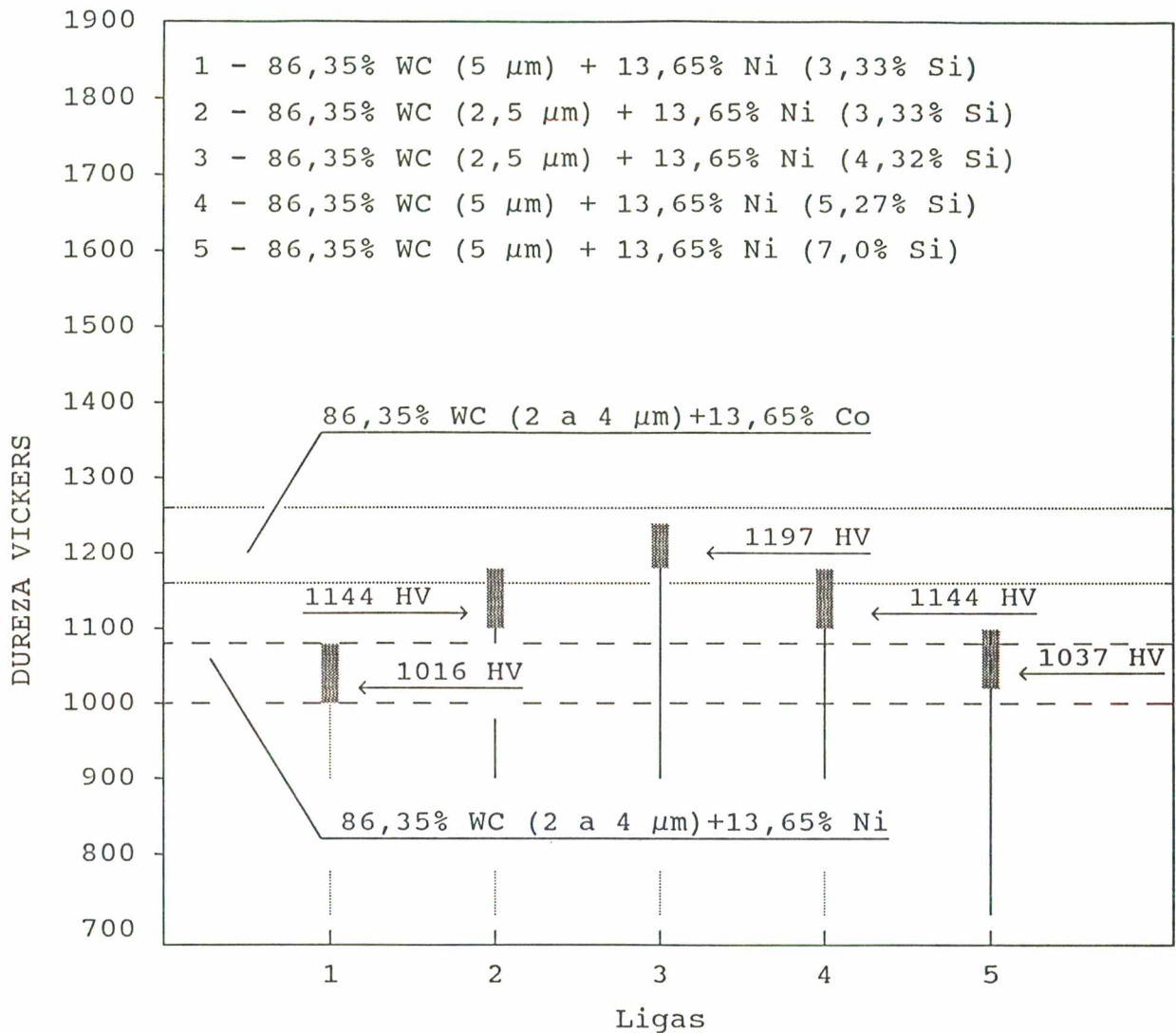


Fig. 55. Comparação gráfica entre os valores de dureza, para amostras de metal duro com 13,65% de ligante à base de Ní endurecido com Si e os valores da dureza para os metais duros convencionais WC-Co e WC-Ni correspondentes.

Observa-se que, para misturas com granulometria de 2,5 μm , ao se aumentar o teor de silício, a dureza cresce, passando por um máximo e depois cai.

Pode-se dizer que o teor ótimo de silício deve se situar entre 4% e 5%. Teores maiores de SiC criam um excesso de carbono no ligante que se precipita na forma de nódulos de grafita, levando o ligante a tornar-se mais frágil, baixando a dureza.

Observa-se também, conforme esperado, que, ao aumentar-se o tamanho médio da fase dura, a dureza diminui.

Nota-se também que a dureza encontrada para as misturas é menor do que a que se obtém para os metais duros à base de WC-Co similares, porém é maior do que a que se obtém para as associações similares à base de níquel puro como ligante.

Ensaaios de flexão:

Os ensaios de flexão resultaram nas seguintes faixas de valores:

Liga Nr	Resistência à flexão MPa	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				% Ni	% Si	% C
1	2011 a 2531	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
2	2133 a 2885	86,35	13,65	95,23	3,33	1,43
3	2335 a 2810	86,35	13,65	93,83	4,32	1,84
4	2507 a 3110		13,65	92,47	5,27	2,25
5	1910 a 2724	86,35	13,65	90,00	7,00	2,29

Pelos valores encontrados e que estão indicados na figura 56, pode-se notar que os metais duros com ligante à base de Ni endurecido por Si, apresentaram melhores valores de resistência à flexão do que seus similares à base de WC-Co e WC-Ni.

Esses resultados, permitem afirmar que as associações com teores de 3,33%, 4,32% e 5,27% de silício, encontrarão uma série de aplicações práticas.

Muito embora o teor de ligante tenha sido mantido constante (mesmo livre caminho médio para as associações de mesma granulometria do WC), percebem-se melhores propriedades quando o teor de silício se encontra entre 4 e 5,27%.

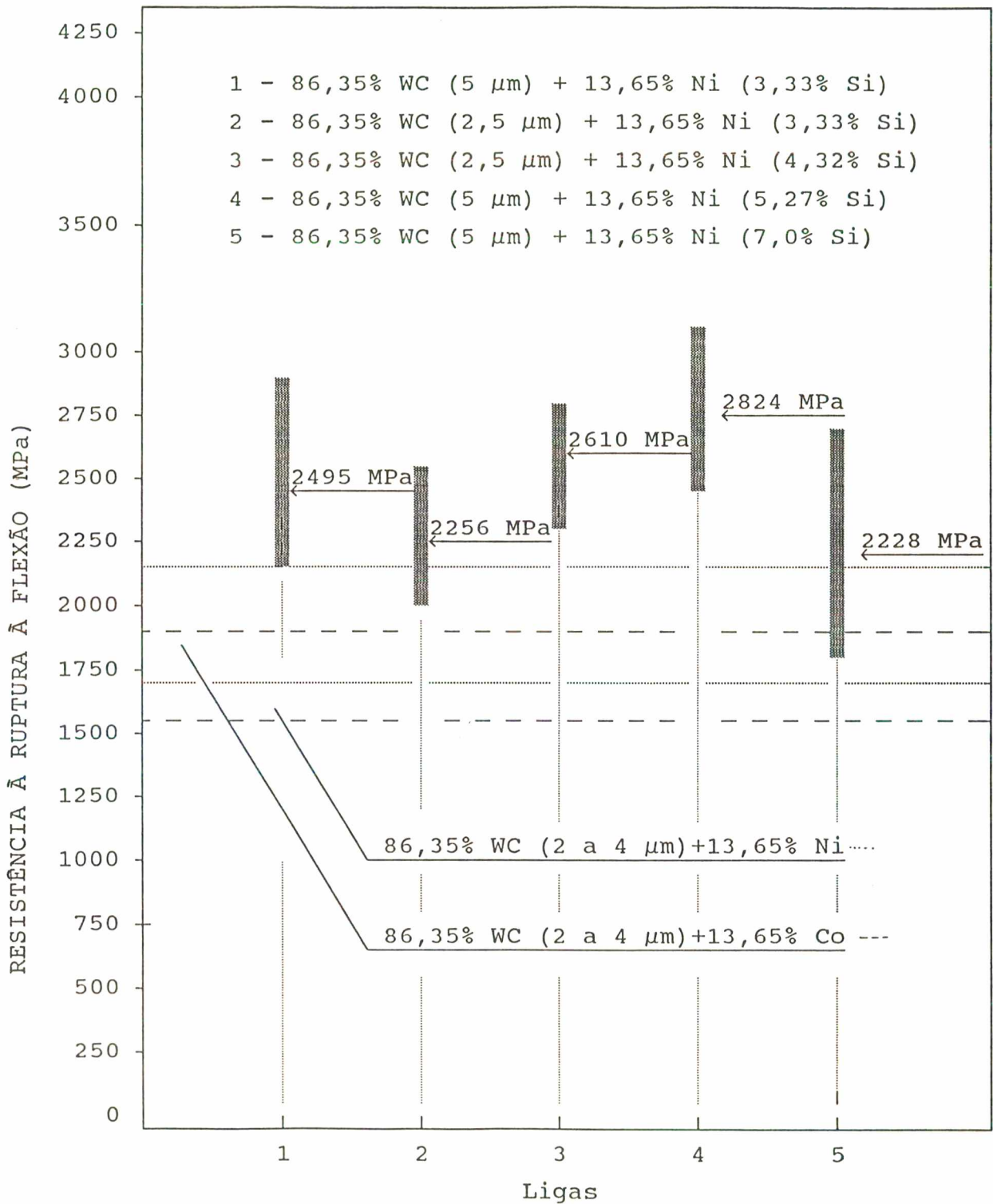


Fig. 56. Comparação gráfica entre a resistência à ruptura por flexão para amostras de metal duro (13,65% de fase ligante à base de Ni endurecido com Si) e as respectivas amostras à base de WC-Co e WC-Ni.

8.2.2. Discussão dos resultados obtidos usando misturas com 13,65% de ligante com teores variáveis de silício:

Observando-se as figuras 55 e 56 , vê-se que as ligas utilizadas como fase ligante apresentam valores de resistência à ruptura por flexão e de dureza bastante adequados. Para melhorar ainda mais a dureza do metal duro, pode-se usar carbonetos mais finos ($1,5 \mu\text{m}$), bem como variar o teor de fase ligante, otimizando assim a tenacidade dos compostos (otimização do livre caminho médio).

Para otimizar as propriedades dos ligantes à base de níquel endurecido com silício, passou-se a variar o teor de ligante, porém mantendo fixo o teor de silício.

Baseando-se nos resultados obtidos, optou-se por fixar o teor de silício em 4,1%. Isto foi adotado, levando-se em conta os aspectos negativos relacionados com a dureza e a microestrutura quando o teor de silício era de 5% ou maior.

8.2.3. Influência do teor da fase ligante à base de níquel, contendo 4,1% de silício:

Foram utilizadas as mesmas matérias-primas, procedimentos e equipamentos já mencionados, variando-se sistematicamente o teor de ligante.

O teor de silício adicionado ao níquel foi sempre de 4,1% de 4 em peso, sendo os teores de ligante de 6%, 8%, 10%, 12% e 13,65% (na maioria dos metais duros à base de WC-Co, o teor de ligante está entre 6% e 13% em peso).

Fixou-se a granulometria do WC em $2,5 \mu\text{m}$, para todas as misturas.

Um outro aspecto a ser mencionado é que as amostras contendo 6% e 8% de ligante foram sinterizadas a 1470°C (nos metais duros WC-Co com 6% e 8% de cobalto é prática usual sinterizá-los entre 1460 e 1500°C). As demais misturas foram sinterizadas a 1460°C , durante o mesmo tempo de 1 hora e seguindo-se sempre um resfriamento lento.

Avaliação da microestrutura das amostras

As observações das microestruturas das amostras com 6% e 8% de ligante mostraram haver uma porosidade levemente superior à que se obteria com os metais duros à base de WC-Co. Este fato faz pensar que a temperatura de sinterização deveria ter sido ainda maior e que no caso do ligante à base de níquel, a molhabilidade e a taxa de dissolução dos carbonetos deve ser pior, ocasionando um nível de porosidade maior. As figuras 57 e 58 mostram as microestruturas relativas a essas amostras, onde se observa que não ocorrem restos de carboneto de silício não dissolvidos ou grafita livre.

Foram feitas também fractografias das amostras com 6% e 12% de ligante, que são mostradas nas figuras 59 e 60. Pode-se observar nestas fractografias a predominância da fratura intercrystalina para a amostra com 6% de ligante. Isto já era de se esperar pois, nesse caso o livre caminho médio sendo menor, confere menor tenacidade ao composto.



Fig. 57. Micrografia da amostra com 94% WC (2,5 μm) + 6% (95,9% Ni + 4,1% Si), sinterizada a 1470^oC sob alto vácuo, durante 1 hora. Aumento de 800X e reativo de Murakami.



Fig. 58. Micrografia da amostra com 92% WC ($2,5\mu\text{m}$) + 8% (95,9% Ni + 4,1% Si), sinterizada a 1470°C sob alto vácuo, durante 1 hora. Aumento 800 X e reativo de Murakami.



Fig. 59. Fractografia da amostra contendo 6% de ligante à base de Ni com 4,1% de Si. Aumento de 4000 X.

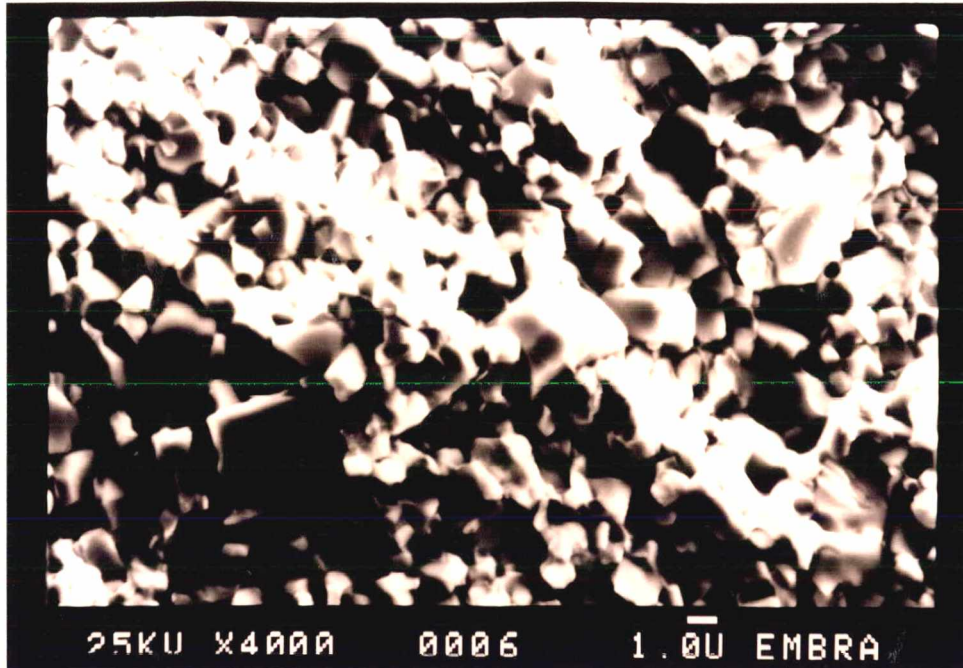


Fig. 60. Fractografia da amostra contendo 12% de ligante à base de Ni com 4,1% de Si. Aumento de 4000 X.

Dureza.

A dureza dessas amostras apresenta os seguintes valores médios:

Liga Nr	Dureza Média HV 20	Tamanho Partícula WC μm	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
					% Ni	% Si	% C
1	1510	2,5	94,00	6,0	94,1	4,1	1,8
2	1436	2,5	92,00	8,0	94,1	4,1	1,8
3	1362	2,5	90,00	10,00	94,1	4,1	1,8
4	1220	2,5	88,00	12,00	94,1	4,1	1,8
5	1190	2,5	86,35	13,65	94,1	4,1	1,8

A figura 61 mostra de forma gráfica os valores encontrados para a dureza desses metais duros e compara-os com as durezas de metais duros à base de WC-Co com o mesmo teor de ligante e mesma granulometria da fase dura.

Dessa comparação, pode-se observar que o ligante usado dá origem a produtos com durezas semelhantes aos produtos à base de WC-Co com mesmo teor de ligante.

Não se pode esquecer que os valores de dureza relativamente menores, para os teores de 6% de ligante, podem ser oriundos de uma porosidade ligeiramente superior relativamente aos metais duros WC-Co.

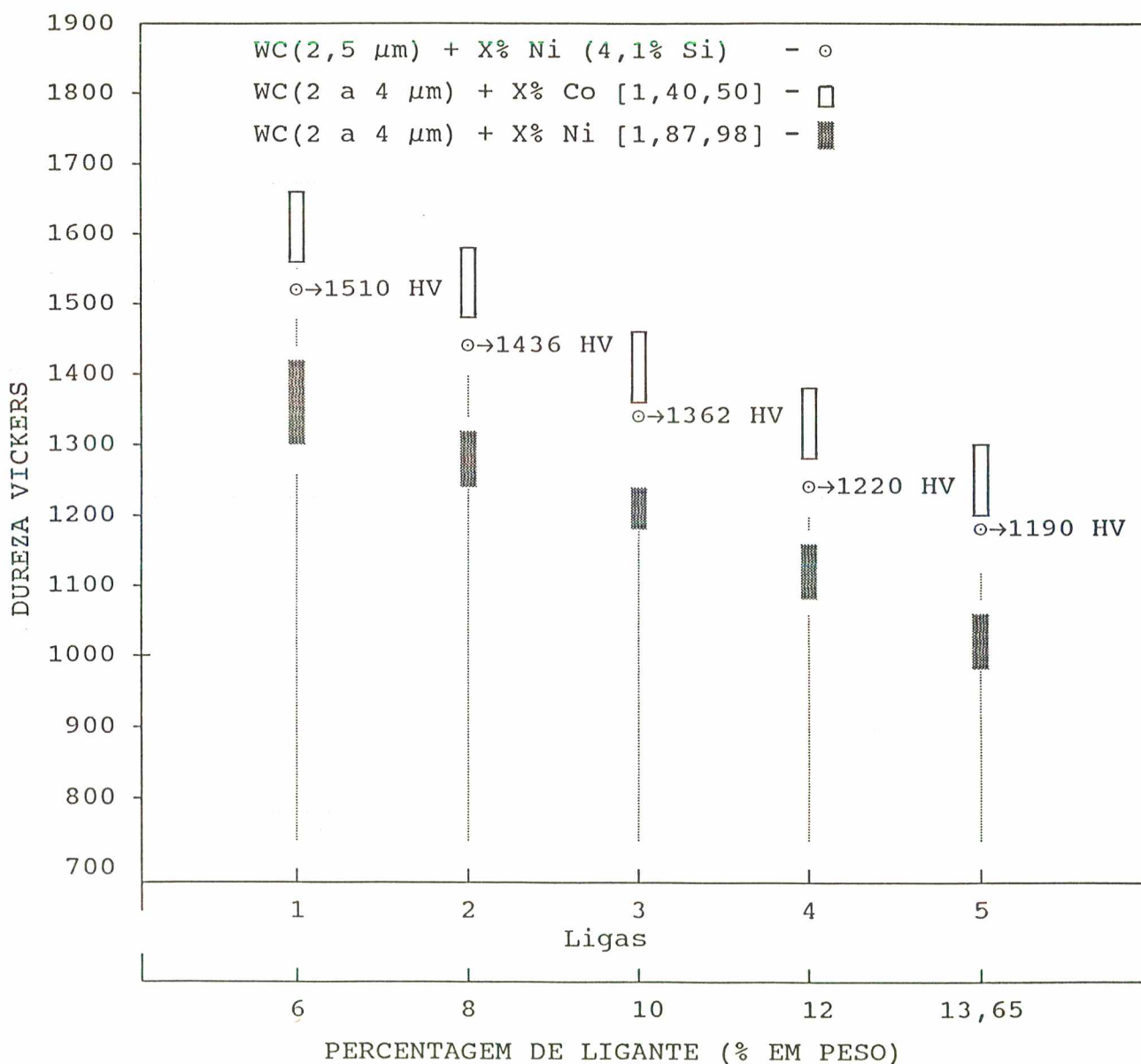


Fig. 61. Comparação gráfica entre os valores de dureza para amostras de metal duro com ligante à base de Ni com 4,1% de Si e valores de dureza para metais duros com ligantes à base de WC-Co e WC-Ni.

Resistência à ruptura por flexão

Os ensaios de flexão, feitos segundo os critérios já mencionados para outras misturas, apresentaram as seguintes faixas de valores para a resistência à ruptura por flexão:

Liga Nr	Resistência à flexão MPa	% WC	% Ligante	Composição Ligante		
				% Ni	% Si	% C
1	1510 a 1890	94,00	6,0	94,10	4,1	1,8
2	1592 a 2156	92,00	8,0	94,10	4,1	1,8
3	1786 a 2260	90,00	10,00	94,10	4,1	1,8
4	2468 a 3192	88,00	12,00	94,10	4,1	1,8
5	2335 a 2810	86,35	13,65	94,10	4,1	1,8

A figura 62 mostra uma comparação gráfica entre os valores de resistência à ruptura por flexão para os vários teores de ligante a base de níquel com 4,1% silício e os valores para essa propriedade encontrados na literatura para metais duros a base de WC-Co e WC-Ni correspondentes.

Observa-se que ocorre uma relativa otimização do livre caminho médio (para a granulometria de $2,5\mu\text{m}$), quando o teor de ligante se situa entre 10 e 13,65% em peso.

Os valores numéricos obtidos para a resistência à ruptura por flexão, para os metais duros com teores variáveis de ligante à base de níquel endurecido com 4,1% silício, são igualmente superiores aos similares à base de WC-Co e WC-Ni.

Esses resultados permitem afirmar que essas ligas terão por certo aplicações garantidas. Esta alta tenacidade recomenda por exemplo, o uso de tais associações nos mais diversos tipos de matrizes de conformação.

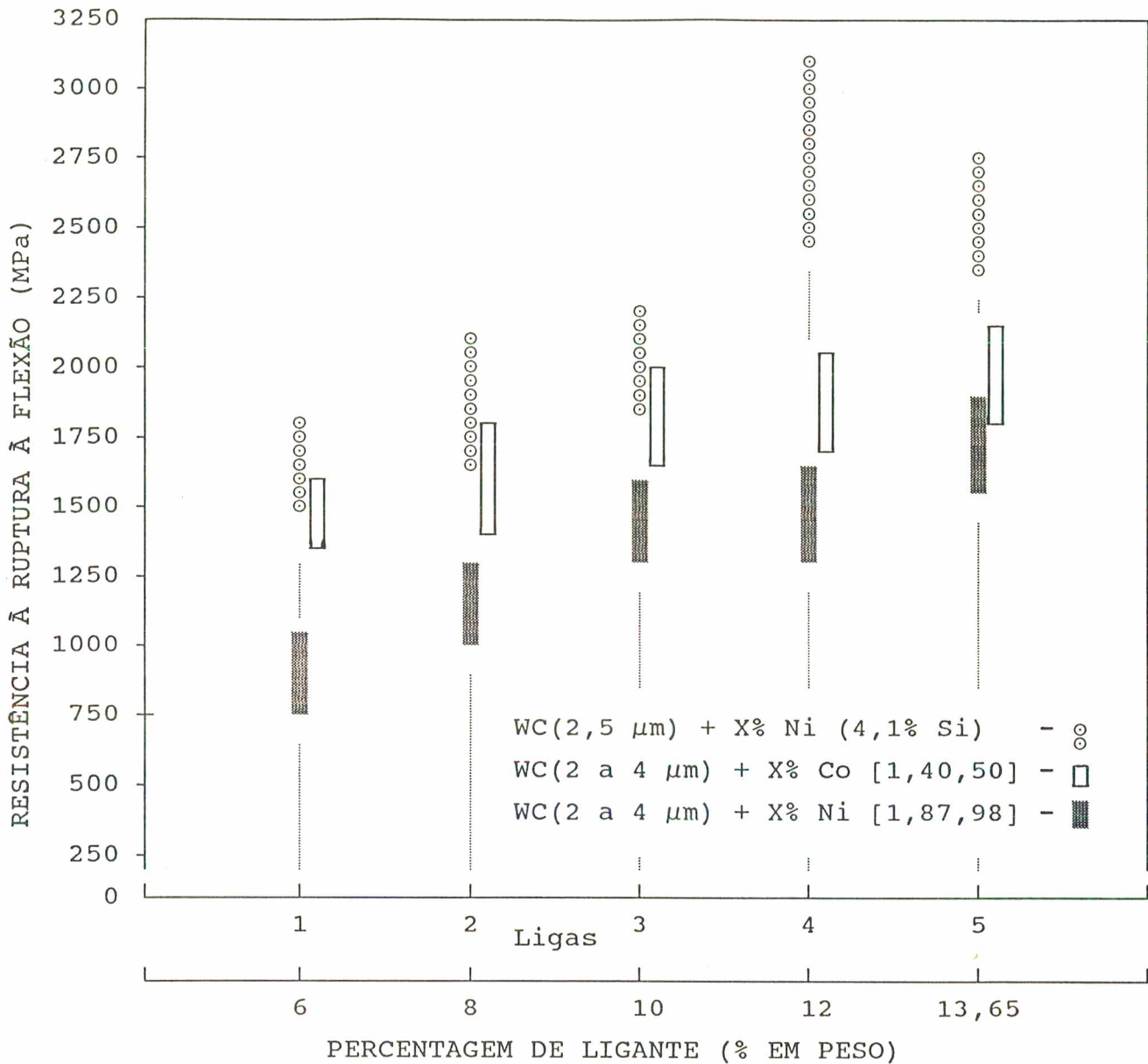


Fig. 62. Gráfico comparativo mostrando as faixas de resistência à ruptura por flexão para amostras de metal duro com ligante à base de níquel com 4,1% silício e amostras correspondentes com ligante a base de WC-Co e WC-Ni.

8.2.4. Discussão dos resultados obtidos usando ligante à base de níquel em teores variáveis, endurecidos com 4,1% de silício:

As fractografias relativas às amostras com 6% e 8% de ligante, mostradas nas figuras 59 e 60 indicam uma boa distribuição da fase ligante e a porosidade se apresenta bem distribuída.

Pela investigação sistemática de outras regiões das

fraturas, não ficou evidenciado qualquer crescimento exagerado e localizado da fase dura.

As micrografias das figuras 57 e 58 mostram uma porosidade remanescente ligeiramente superior às associações WC + 6% Co e WC + 8% Co respectivamente, possivelmente porque a temperatura de sinterização foi insuficiente.

Na figura 61 se observa que os valores de dureza para as associações WC + X% Ni (4,1% Si), se situam um pouco abaixo dos valores encontrados para amostras similares à base de WC-Co, porém acima das associações correspondentes à base de WC + Ni. Esta ligeira inferioridade na dureza pode ser explicada pela porosidade maior e pelo fato de que o ligante (aqui expresso em % em peso) a base de níquel entra em frações volumétricas maiores, uma vez que tem densidade menor que o cobalto. Além desta variação ser tolerável em muitos casos (principalmente em aplicações a frio do metal duro), esse inconveniente pode ser minimizado se for usada uma menor granulometria da fase dura (além de se sinterizar em tempos e temperaturas maiores).

Pode-se ver na figura 62 que, para todos os teores de ligante, a faixa de resistência à ruptura por flexão é sempre maior do que para as respectivas associações à base de WC + X% Co e WC + X% Ni. Percebe-se ainda que, quando o teor de ligante é 12%, há uma melhora sensível nesta propriedade. Isto deve ser entendido baseando-se no fato de que houve, neste caso, uma conjugação mais adequada entre a fração volumétrica do ligante e a granulometria utilizada. Isto leva a um livre caminho médio mais otimizado (ver figura 20) e faz supor que esta propriedade poderá ser ainda melhorada, usando-se carbonetos de granulometria menor, associados a um teor de ligante maior.

8.3. LIGANTE À BASE DE NÍQUEL ENDURECIDO POR ALUMÍNIO E SILÍCIO SIMULTANEAMENTE

Em função dos resultados obtidos com alumínio e principalmente com silício, foram produzidas amostras utilizando esses elementos, simultaneamente. Segundo os diagramas de fase binários Ni-Al e Ni-Si, o Ni e o Si apresentam na temperatura ambiente uma solubilidade de $\approx 5\%$. Visando adicionar teores totalmente

solúveis, prepararam-se amostras contendo 3% de silício e 3% de alumínio simultaneamente. Desta vez utilizou-se siliceto de níquel (NiSi_2) como portador de liga do silício.

As misturas foram preparadas com WC de granulometria média $2,5 \mu\text{m}$. As sinterizações foram feitas em forno de alto vácuo em temperaturas de 1460°C .

Os resultados obtidos são apresentados a seguir, para amostras contendo 10% de ligante.

8.3.1. Avaliação da microestrutura das amostras:

A análise metalográfica mostrou, também neste caso, que as amostras apresentam uma baixa porosidade, cuja forma e distribuição são bastante razoáveis, se comparadas àquelas obtidas para metais duros à base de WC-Co similares. A figura 63 representa uma amostra típica, atacada com reativo de Murakami. Não se observam "ilhas" de ligante, havendo uma boa distribuição do livre caminho médio. Também não foram observadas regiões com fase intermetálica (apesar de não ser introduzido carbono extra) ou resíduos dos componentes adicionados. Isto leva a pensar, que a fase ligante assim formada tenha uma boa molhabilidade, fato este que garante às partículas duras um bom rearranjo.



Fig. 63. Micrografia da amostra 90% WC($2,5\mu\text{m}$) + 10% (94%Ni + 3%Si + 3% Al), sinterizada sob alto vácuo a 1460°C , durante 1 hora. Aumento de 1600 X e reativo de Murakami.

Observando-se os vértices das impressões de dureza nessas amostras, pode-se notar que o ligante tem uma relativa plasticidade (surgem pequenas saliências ao redor das impressões de dureza por escoamento de regiões adjacentes), não aparecendo trincas exageradas nos mesmos.

8.3.2. Dureza:

A dureza média das amostras é de 1362 HV_{20} . Esse valor é compatível com os metais duros à base de WC-Co, situando-se na parte inferior da faixa correspondente. A figura 64 (a) mostra

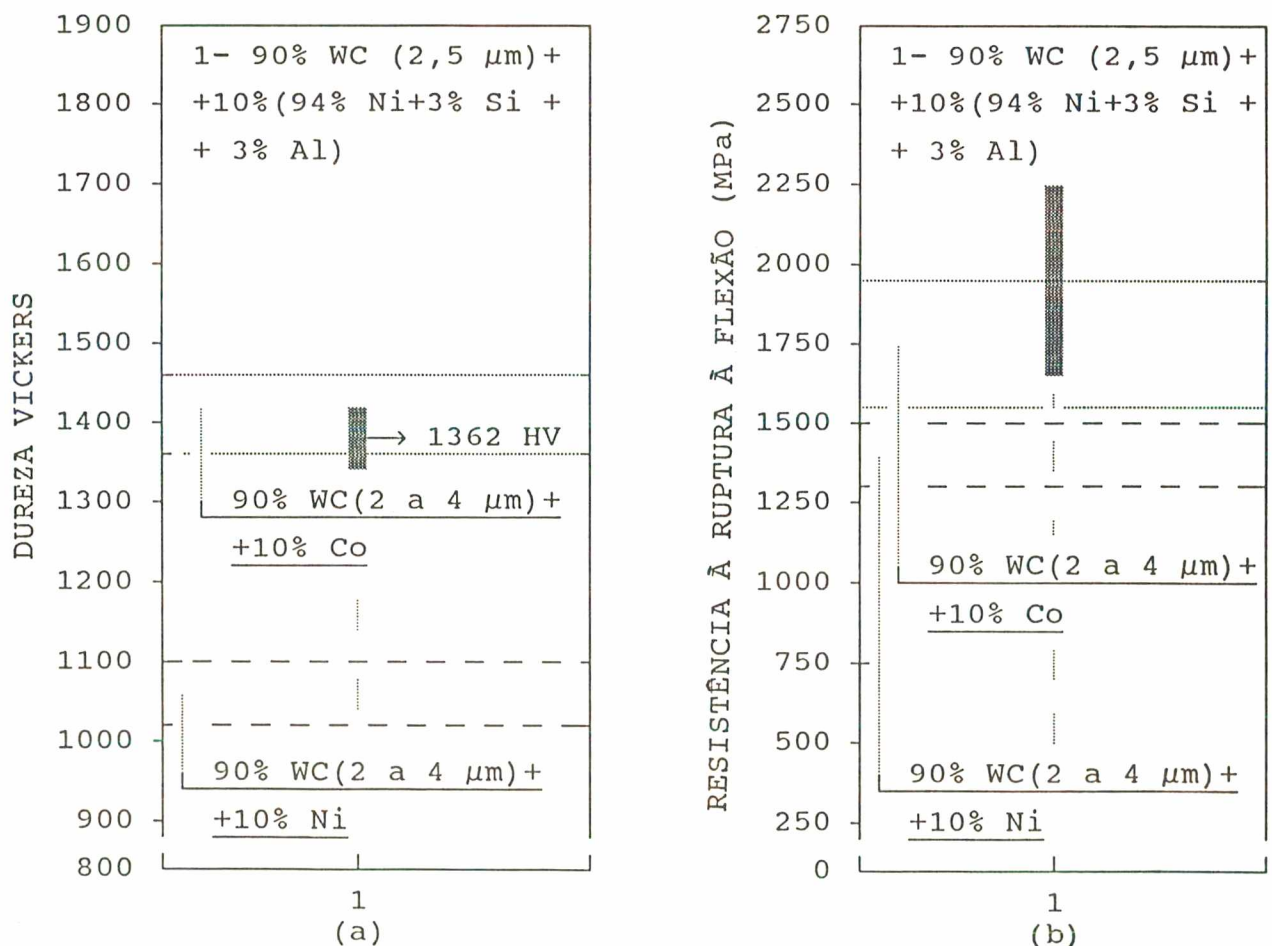


Fig. 64. Comparação gráfica entre os valores médios de dureza para as amostras usando ligante à base de níquel endurecido com 3% Si + 3% Al e amostras similares à base de WC-Co e WC-Ni(a). Idem para os valores relativos à propriedade de resistência à flexão estática(b).

este aspecto de forma gráfica, comparando os valores obtidos com os metais duros similares à base de WC-Co e WC-Ni.

8.3.3. Resistência à ruptura por flexão:

Os ensaios de flexão estática apresentaram resultados entre 1640 e 2231 MPa.

Estes valores são compatíveis com os metais duros convencionais WC-Co com mesmo teor de ligante. A figura 64 (b) compara de forma gráfica os valores obtidos com os valores indicados na literatura. Assim pode-se afirmar que os metais duros obtidos podem ter aplicações práticas mais ou menos específicas dentro dos campos de aplicação normais.

8.3.4. Discussão dos resultados obtidos usando o ligante à base de níquel endurecido com alumínio e silício:

Pelos bons resultados encontrados, observa-se que o ligante testado apresenta propriedades que podem viabilizar esta liga em muitas aplicações. Nota-se também que uma variação sistemática no teor de carbono da liga poderia levar a um melhor desempenho do produto.

Através dessas experiências, pode-se dizer que a introdução do silício na forma de NiSi_2 não acarreta qualquer problema de oxidação, de restos não solubilizados ou outros inconvenientes de natureza metalúrgica.

CAPÍTULO 9

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

9.1. ASPECTOS GERAIS

Encontrar um metal ou liga metálica que substitua adequadamente o cobalto, tradicionalmente usado nos metais duros como fase ligante, é uma tarefa bastante complexa e requer um estudo experimental bastante amplo. Tendo em vista o grande número de exigências impostas à fase ligante e o grande número de tipos distintos destes materiais (que surgiram em função dos campos de aplicação específicos), isto torna-se ainda mais difícil. Desta forma, o presente trabalho deve ser visto apenas como uma contribuição a esse desenvolvimento, não se esgotando de forma alguma o assunto.

O grande número de propriedades exigidas do composto, como resistência ao impacto, ao desgaste, à corrosão e à oxidação, dureza elevada a frio e a quente, etc., reduzem drasticamente o número de ligas teoricamente utilizáveis como fase ligante. Além disso, as características particulares requeridas do metal ligante, relacionadas com o processo de sinterização com fase líquida, restringem ainda mais esse número.

Teoricamente, além do cobalto, só o ferro e o níquel e ligas destes, apresentam perspectivas. Contudo a maioria das ligas ferrosas não apresentaria a resistência à oxidação e corrosão necessárias.

As ligas conhecidas por "aços inoxidáveis dos pobres", utilizadas como fase ligante na presente pesquisa, levam a um metal duro com excelente dureza, porém com tenacidade insuficiente, principalmente devido ao excesso de poros remanescentes. Uma redução substancial da porosidade só será possível por recompactação isostática a quente (processo HIP). A utilização do processo HIP poderá, por redução da porosidade, levar a um metal duro com tenacidade adequada para algumas aplicações.

Tais ensaios não foram realizados no âmbito do presente trabalho, devido à falta de equipamento.

As ligas de níquel, obtidas por formação "in situ", durante a sinterização levaram a resultados mais promissores, principalmente para aplicações onde se requer elevada resistência ao impacto. Contudo, dada a complexidade do fenômeno de desgaste, não é possível prever o comportamento destas ligas em serviço, baseando-se apenas nas propriedades de dureza e resistência à flexão, determinadas no âmbito da presente pesquisa. Ainda deverão ser realizados testes específicos visando conhecer a resistência ao desgaste dos novos tipos de metal duro aqui desenvolvidos.

Em função dos bons resultados obtidos com os ligantes à base de Ni, a presente discussão se concentrará predominantemente nestas ligas.

Devido ao pequeno livre caminho médio do ligante nos metais duros, a análise da composição química deste fica dificultada.

Análises de microsonda (microanálise de raios-X por comprimento de onda e por energia dispersiva - WDS e EDS) não levaram a informações precisas a respeito da composição química da fase ligante, uma vez que o feixe de elétrons primário apresenta um diâmetro maior que a espessura das lamelas da fase ligante. Pela mesma razão, não foi possível quantificar a difusão de alumínio e silício no carboneto de tungstênio.

A utilização de difração de raios-X não revela a presença de carbonetos mistos, uma vez que esta técnica de medida não identifica a presença de fases em quantidades muito pequenas.

A utilização de microscopia Auger não foi possível no presente desenvolvimento, devido à falta de acesso a tal equipamento no país.

9.2. DISCUSSÃO DE ASPECTOS METALÚRGICOS ENVOLVIDOS NOS LIGANTES À BASE DE NÍQUEL

Visando analisar e esclarecer o bom desempenho dos ligantes à base de níquel formulados no presente trabalho, pode-se fazer a seguinte pergunta:

Por que o cobalto é a matéria prima essencial na obtenção de uma boa fase ligante em metais duros?

A resposta a esta questão é ampla, mas um dos fatores mais importantes e que diferenciam o cobalto do níquel é a possibilidade de uma maior dissolução de tungstênio no cobalto a partir do WC, sendo o limite de solubilidade altamente dependente da temperatura. Rüdiger e Kolaska [27] fizeram investigações e constataram que os teores de tungstênio presentes no cobalto são dependentes do teor de carbono presente neste.

Na temperatura ambiente, esta solubilidade varia de 20,2% a 1% (W no ligante), quando os teores de carbono se situam entre 0,12% e 1,3%. Já numa mistura WC-Ni, a solubilidade do tungstênio no níquel é de aproximadamente 6,7% , isto para um teor de carbono no ligante de 0,18%. Assim sendo, o melhor desempenho quando da adição de alumínio e/ou silício, se deve à dissolução destes no níquel, além do carbono e tungstênio.

A formação de uma solução sólida com átomos de elementos diferentes aumenta o percentual de carbono permissível nesta, uma vez que este é um átomo intersticial e como tal se aproveita de defeitos inerentes à rede cristalina.

É certo também que soluções desse tipo podem manter em solução níveis maiores de tungstênio. Isto está mostrado logo adiante onde são discriminados os valores de tungstênio presentes no ligante contendo 4,1% silício, na temperatura ambiente (aproximadamente 12% contra 6,7% no caso de níquel puro).

Deve-se ainda lembrar que outros fatores podem interferir e influenciar a formação de soluções sólidas. Entre esses fatores pode-se citar: o tamanho dos raios atômicos, o tipo de estrutura cristalina, o ponto de fusão, a densidade, etc..

A complexidade do assunto acaba por levar a uma experimentação um tanto quanto empírica, contribuindo para isso a existência de diagramas de fase ternários em número restrito e a impossibilidade de fazer tais diagramas para 4 ou mais elementos.

Nos casos onde há o endurecimento do níquel por dois elementos simultaneamente (além, é lógico, do tungstênio e carbono), considerou-se as suas solubilidades relativas, tentando-se avaliar os efeitos de superposição dos mesmos. Deve-se, além desses aspectos, considerar de que forma esses elementos devem ser introduzidos na mistura , pois disso dependem:

- a resistência à oxidação do elemento adicionado
- as temperaturas de dissociação das moléculas que contém os elementos de liga e suas possíveis interações com as outras fases presentes
- a compatibilidade das velocidades de difusão desses elementos no ligante e a fase dura
- a compatibilidade das temperaturas de dissolução com as de redução e sinterização
- a ausência de fases intermetálicas
- a boa molhabilidade, etc...

Considerando-se todos os aspectos citados, o ligante é constituído então de uma solução sólida homogênea, formada "in situ" por todos os elementos presentes, e que deve ter propriedades superiores à solução sólida obtida simplesmente pelo endurecimento do níquel puro por tungstênio e carbono.

O caso específico do ligante à base de níquel, endurecido por efeito da adição de 4,1% de silício, merece uma discussão à parte pelas suas excelentes propriedades e relativa simplicidade.

9.3. DISCUSSÃO DE ASPECTOS METALÚRGICOS ENVOLVENDO O LIGANTE À BASE DE NÍQUEL ENDURECIDO COM 4,1% DE SILÍCIO

Como foi comentado no parágrafo 8.2 e 8.3, o ligante que apresentou o melhor compromisso entre custo e desempenho foi aquela à base de níquel endurecido por 4,1% de silício.

Como pode ser visto na figura 65, o diagrama Ni-Si [99], apresenta a possibilidade de se obter uma solução sólida à base de Ni-Si, que na temperatura ambiente pode conter até 5% de silício em peso. Pelos resultados obtidos das experiências feitas (tendo-se em conta que o níquel absorverá tungstênio em teores apreciáveis, além de uma pequena percentagem de carbono), no parágrafo 8.2 considerou-se que o teor de silício de 4,1% está relativamente otimizado.

É sabido também que o SiC é o carboneto mais estável em altas temperaturas [1] e que este é completamente dissolvido em presença de níquel líquido [99]. Desta forma, admite-se que durante a etapa de sinterização o SiC seja dissolvido pelo níquel líquido (Ni(Si) que tem ponto de fusão ligeiramente menor).

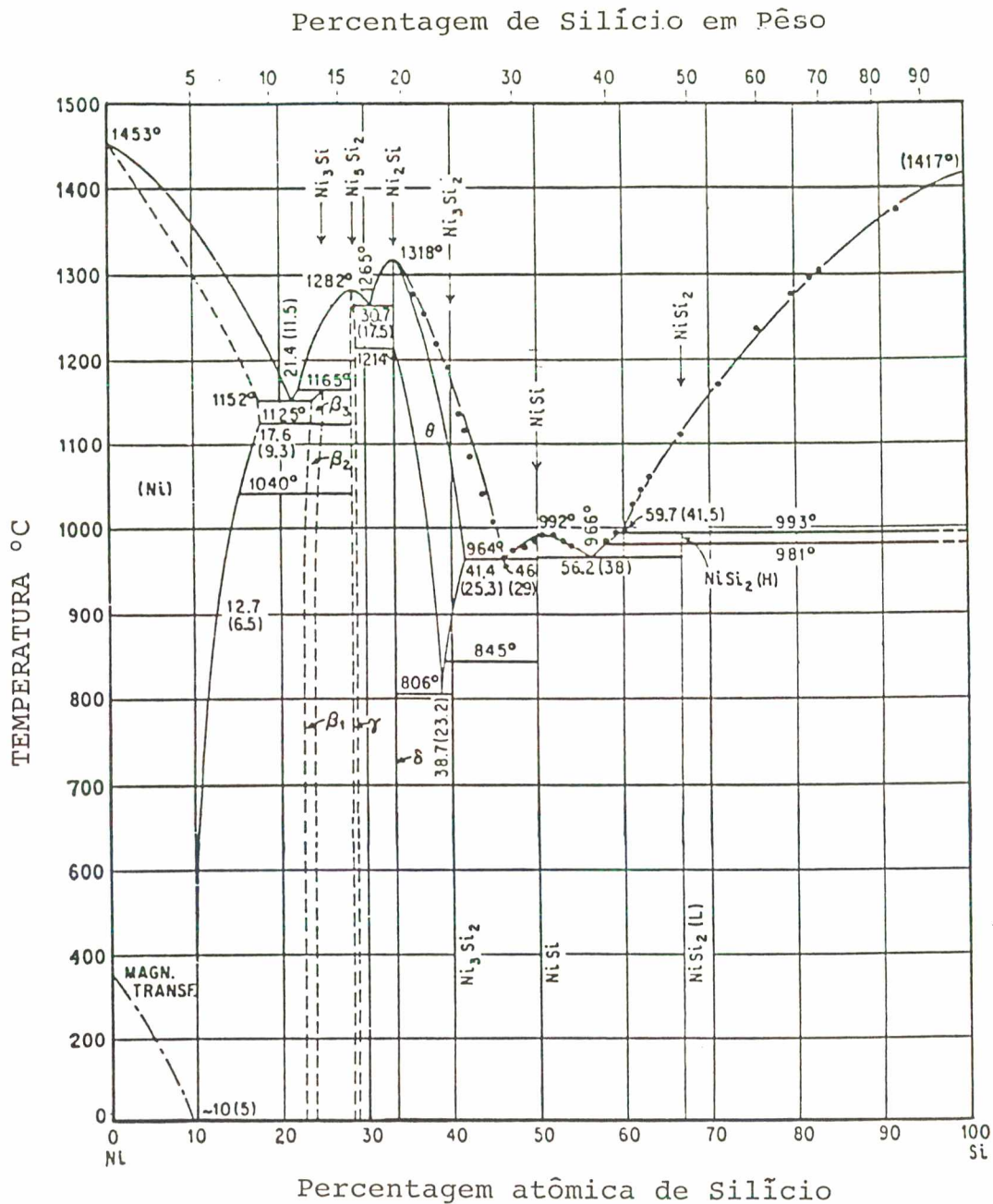


Fig. 65. Diagrama de equilíbrio binário Ni-Si [99].

Considerando-se que as experiências foram feitas com níquel obtido a partir do pó de carbonato de níquel, onde, após a etapa de oxidação e redução há a possibilidade de se ter óxidos remanescentes, estes poderão agora ser reduzidos via carbono e em presença de fase líquida.

É de se esperar que a redução se dará às custas de uma diminuição do teor de carbono presente na liga (oriundo do SiC e/ou do WC).

A figura 66 mostra um corte isotérmico a 1300 °C, num diagrama ternário Ni-W-C segundo M.L. Fiedler [101]. Nesta seção isotérmica podem ser vistos os vários campos levantados, os quais contêm as fases indicadas. Os valores indicados representam as percentagens atômicas. Sabe-se que o níquel puro tem dureza de aproximadamente 200 HV.

Segundo as experiências feitas por M.L. Fiedler e H.H. Stadelmaier [101] é possível obter uma liga com a seguinte composição atômica:

87,1% Ni + 12,90% W + C (traços - não avaliado).

Segundo estes autores, a referida liga apresenta uma dureza de aproximadamente 770 HV. Análises de microsonda feitas nas amostras contendo 4,1% de silício, indicaram a seguinte composição química média do ligante:

89,51% Ni + 6,6% W + 3,98% Si + C (traços - não avaliado).

Esta composição média foi avaliada em uma liga obtida por fusão em atmosfera controlada, onde foram incorporados ao níquel o WC, o SiC e o carbono, nos níveis de solubilidade previstos neste ligante.

Não foi possível avaliar a dureza do ligante "in situ" mas, pelos valores das amostras obtidas por M.L. Fiedler [101] e pelo efeito endurecedor do silício, a dureza deve ser da mesma ordem de grandeza ou até maior, se aproximando do valor máximo de 875 HV ("in situ"), avaliado por outros autores [28, 29] para os metais duros a base de WC-Co e já comentado no parágrafo 3.3.

Estes valores indicam que, comparativamente aos ligantes a base de cobalto, ao se utilizar ligantes à base de níquel com adição de 4,1% de silício, tanto a dureza como o compromisso entre o teor de carbono e de tungstênio dissolvidos nestes, apresentam uma certa otimização, resultando daí as excelentes propriedades.

Analisando a figura 66 pode-se inferir que no caso das ligas W-Ni-C, quando o teor de carbono cai, a relação entre os outros elementos faz aparecer uma tendência de se caminhar na direção do campo contendo a fase η . Essa fase η foi investigada por alguns autores [101,102,103] que constataram algumas pequenas variações em sua composição, mas que de forma consensual aceitam ser esta fase do tipo Ni_5W_6C (ou M_6C - fase η).

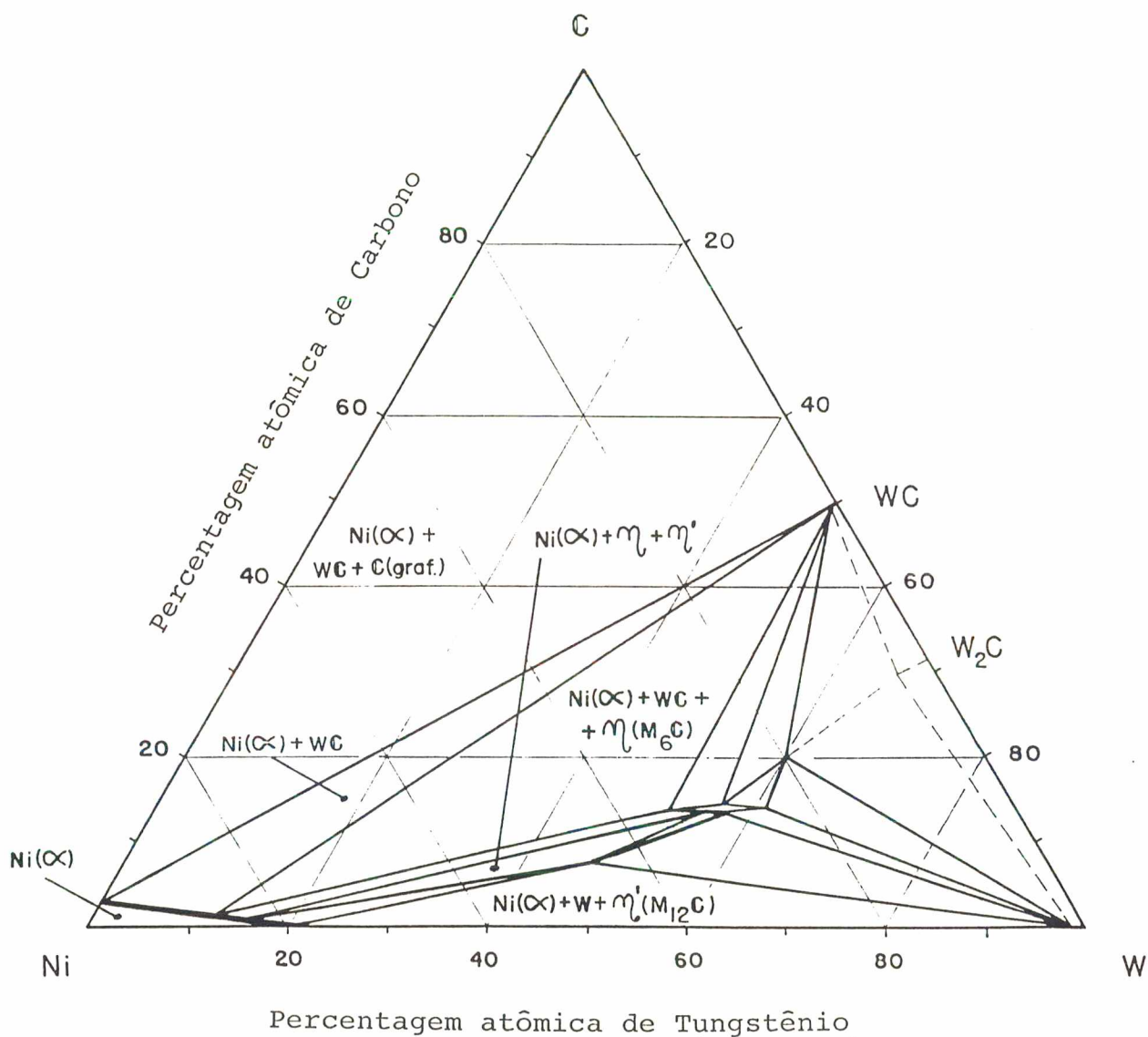


Fig. 66. Corte isostérmico a 1300 °C num diagrama ternário Ni-W-C, (segundo M.L. Fiedler [101]).

Em algumas amostras analisadas, apareceram superficialmente tais fases frágeis, conforme já discutido na secção 3.3.2.

Para esclarecer a ocorrência de tais fases frágeis, deve-se considerar o próprio diagrama de equilíbrio ternário da figura 66. A partir deste, pode-se traçar o mesmo diagrama ternário considerando-se agora as percentagens em peso.

A figura 67 mostra a região deste diagrama mais rica em níquel, onde se indicam as composições em percentagem atômica e em peso, permitindo uma comparação mais rápida entre a composição do ligante e as ligas indicadas no diagrama Ni-W-C.

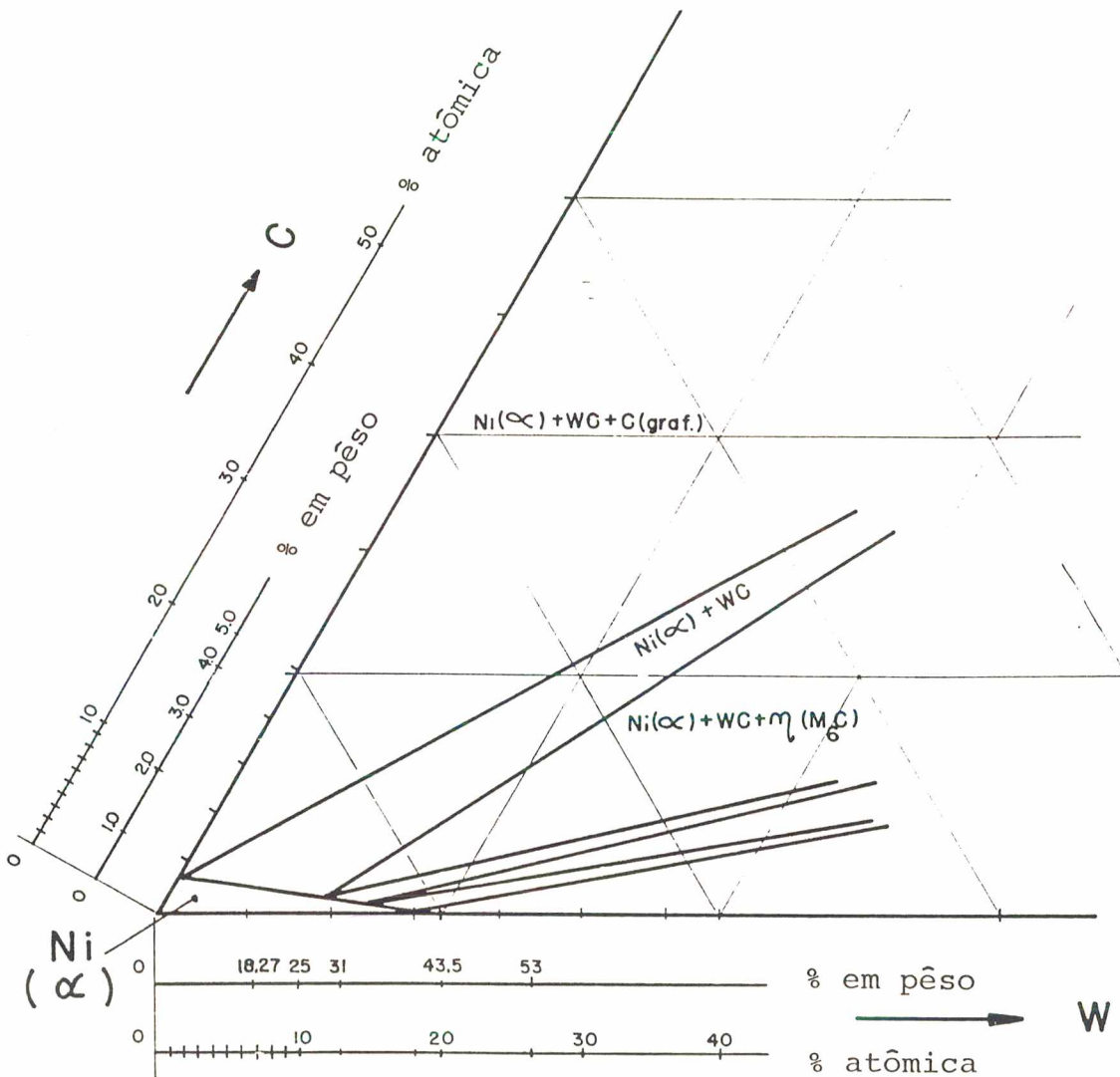


Fig. 67. Corte isotérmico a 1300°C, feito no diagrama Ni-W-C [102], indicando percentagens atômicas e em peso.

A região considerada como própria para a existência de uma solução sólida à base de níquel é denominada de (α -Ni). Na figura são também indicadas as regiões onde coexistem as fases WC + Ni, WC + Ni + η , etc..

Considerando que os campos são similares para soluções homogêneas onde o teor de silício é de 4,1%, a região (α -Ni) pode ser caracterizada como [α -Ni(4,1%Si)], o mesmo ocorrendo com os outros campos onde a fase à base de níquel passa a ter agora 4,1% de silício (teoricamente, a menos de alguma evaporação). Isto está mostrado na figura 68.

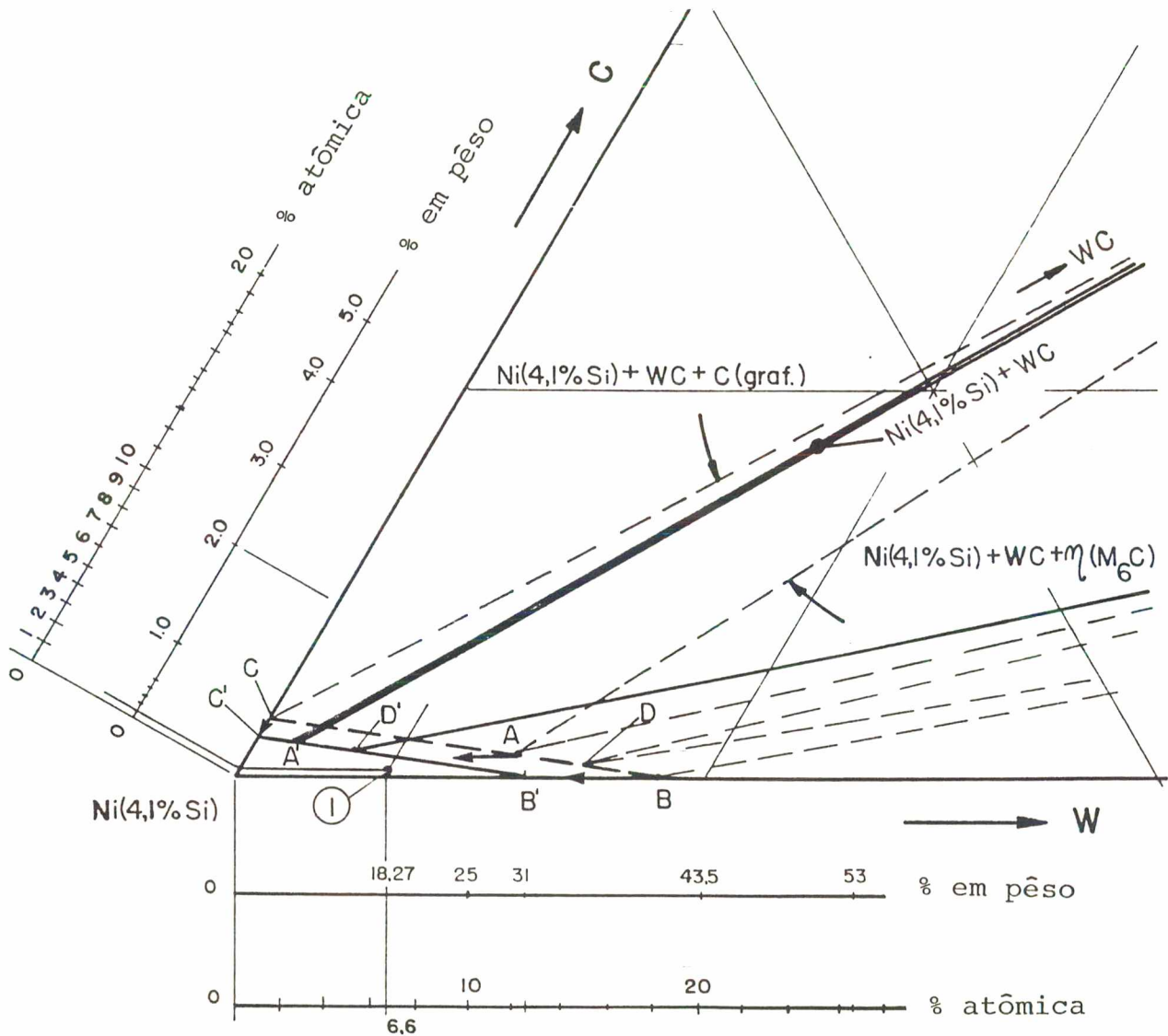


Fig. 68. Corte isostérmico no diagrama ternário Ni-W-C a 1300°C [102] (linhas tracejadas) e situação esperada na temperatura ambiente para o ligante à base de níquel endurecido com 4,1% de silício (linhas cheias).

À medida que a temperatura vai diminuindo, o campo de coexistência de WC e de níquel vai se estreitando, até que na temperatura ambiente resta apenas a linha que une a composição

relativa ao WC e ao níquel. Em tal situação, o campo da fase η aumenta ao se baixar a temperatura e se houver pouco carbono na amostra considerada, esta fatalmente apresentará a fase η na temperatura ambiente.

Um outro aspecto conhecido e muito importante é que, com o abaixamento da temperatura, a solubilidade do tungstênio no níquel cai (sendo de aproximadamente 7% a 1250^oC para o níquel puro, tal como indicado na tabela 2).

No presente caso, o efeito de endurecimento é maior em relação ao níquel puro, uma vez que na temperatura ambiente foi medida no ligante "in situ", uma percentagem atômica de 6,6% de tungstênio (\approx 18,27% em peso) e uma percentagem atômica de 7% de silício (\approx 3,98% em peso), estando este último em solução sólida homogênea.

O teor de carbono do ligante "in situ" não foi determinado por dificuldades técnicas, mas é de se esperar que seja bastante baixo. Este pode no entanto ser ligeiramente superior ao que se encontraria em soluções de níquel e tungstênio, devido à distensão da rede cristalina relativa à entrada de silício.

Se for adotado este teor como sendo de aproximadamente 0,1% em peso (\approx 0,4% em percentagem atômica), como é o caso em metais duros WC-Ni, pode-se indicar na figura 69 o ponto (1) como sendo a composição da solução sólida à base de níquel endurecida por tungstênio e silício.

Na figura 68 o ponto B representa o limite de solubilidade do W no Ni a 1300^oC e o ponto B' representa essa mesma solubilidade na temperatura ambiente. De forma análoga, os pontos A, C e D representam a situação a 1300^oC segundo dados da bibliografia [101,102,103], sendo os pontos A', C' e D' a situação esperada na temperatura ambiente (as linhas tracejadas indicam a situação a 1300^o, as setas indicam a possível movimentação sugerida e as linhas cheias mostram as fronteiras dos vários campos na temperatura ambiente).

Nas associações em que o teor de ligante era propositalmente maior (peças para utilização como matrizes e punções), notou-se em uma amostra a ocorrência de fase η . Nestes

casos, devido a uma maior fração volumétrica do ligante (misturas com 20% de ligante em peso), ocorrem maiores percentagens de fase líquida durante a sinterização e com isso uma maior dissolução das partículas de WC. Como não foi adicionado qualquer excedente de carbono, quando da mistura dos pós, o ligante liquefeito, apresentando agora uma maior quantidade de superfície livre, faz ocorrer uma maior perda de carbono, saindo este na forma de CO e CO₂, que são arrastados pela bomba de vácuo durante a sinterização. Isso faz que o teor de carbono presente na mistura baixe em alguns pontos, a níveis tais que, durante o resfriamento e reprecipitação do WC (crescimento dos substratos do WC a partir da incorporação de átomos de W e C oriundos do ligante), ocorre nestes, excessivo arredondamento. Desta forma, o teor de tungstênio e carbono no ligante é maior do que o necessário para formar uma solução com a composição do ligante sadio esperado, ocorrendo então a precipitação da fase η ($\approx M_6C$).

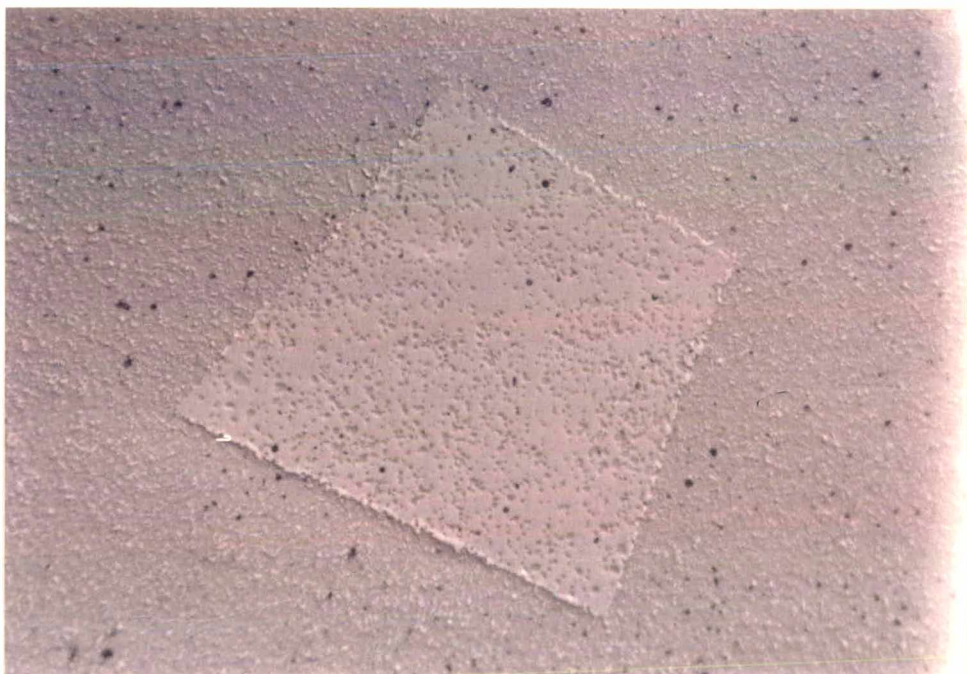


Fig. 69. Micrografia de uma amostra de metal duro contendo 20% em peso de ligante à base de Ni endurecido com 4,1% Si. O baixo teor de C na mistura, faz aparecer fase η e cria pouca reprecipitação do WC. Aumento de 1250 X e reagente de Murakami.

A figura 69 mostra a micrografia de uma amostra de metal duro contendo 20% em peso de ligante à base de níquel, endurecido com 4,1% de silício em peso. Observa-se o aparecimento de fase η em muitos pontos e pouca precipitação do WC. Solucionam-se estes inconvenientes pela adição gradual de C extra de tal forma que não apareça grafita livre em demasia.

9.4. DISCUSSÃO DE ASPECTOS ESTATÍSTICOS ENVOLVIDOS NAS PROPRIEDADES DOS METAIS DUROS OBTIDOS COM LIGANTE À BASE DE NÍQUEL

Os critérios estatísticos aplicados aos valores obtidos se resumem à aplicação da norma ASTM B294-76 para os ensaios de dureza e da norma ASTM B406-76 para os ensaios de ruptura por flexão.

A norma B294-76 prevê para os ensaios de dureza, que estes sejam feitos segundo a escala Rockwell A (carga de 60 kilogramas-força e penetrador de diamante com conicidade de 120° C), sendo suficiente e necessário tomar pelo menos cinco medidas para cada amostra e fazer a respectiva média aritmética. Foram feitas dez medidas para cada amostra na referida escala e em seguida os valores foram transpostos para a escala Vickers. Os valores individuais encontrados para cada amostra estão indicados no apêndice 1.

O tratamento estatístico envolvendo a propriedade de resistência à ruptura por flexão, foi efetivado pela aplicação da norma ASTM B406-76, segundo a qual os corpos devem satisfazer requisitos dimensionais, de acabamento, de velocidade de ensaio, etc.. Estes aspectos já foram comentados no parágrafo 6.3.

Segundo esta norma, devem ser utilizados cinco corpos de prova para cada composição e os resultados devem ser trabalhados na sequência e na forma explicada a seguir:

- a) inicialmente deve-se determinar a resistência à ruptura por flexão de cada corpo de prova
- b) calcula-se a média aritmética entre esses valores
- c) determina-se o desvio entre cada valor encontrado e a média calculada para as cinco amostras

d) um dos corpos de prova, o que apresentar pior resultado, poderá não ser considerado se:

- o desvio existente entre o valor encontrado para o corpo de prova a ser descartado e a média (calculada agora entre os quatro maiores valores), for maior que a soma de todos os desvios existentes entre as outras quatro amostras, com relação a essa mesma média; se isso não ocorrer, o corpo de prova de piores propriedades, não poderá ser desconsiderado, computando-se assim a média para os cinco corpos de prova testados.

Essas considerações estatísticas foram feitas e se apresentam na forma de tabelas no apêndice 2.

Uma tendência mais moderna, aceita e recomendada na previsão de propriedades de falhas para pequenas amostras de materiais frágeis (como é o caso dos metais duros), é enquadrar os resultados segundo uma distribuição de Weibull [88].

O resultado final do enquadramento segundo esta distribuição permitirá afirmar com certa margem de acerto, qual a probabilidade de que uma amostra venha a romper-se por flexão em um certo nível de tensão pré-estabelecido.

9.4.1. Aplicação e discussão do tratamento estatístico previsto para ensaios de flexão segundo a norma ASTM B406-76 e usando a distribuição de Weibull, em associações com 12% de ligante à base de níquel endurecido com 4,1% de silício:

A seguir serão aplicados os critérios estatísticos previstos pela norma ASTM B406-76 e usando a distribuição de Weibull, para a associação que resultou no melhor compromisso entre suas propriedades.

Os valores encontrados nos ensaios de resistência à ruptura por flexão, em ordem crescente, são: 2468 MPa; 2620 MPa; 2730 MPa; 2910 MPa e 3192 MPa. Segundo a teoria da distribuição de Weibull (apêndice 3) pode-se elaborar o seguinte quadro:

Valor da Resistência à ruptura por flexão-MPa	Desvio com relação à média $ \bar{X}_4 $	
2468	395	
2620		243
2730		133
2910		47
3192		329
$\bar{X}_4 = 2863$ $\bar{X}_5 = 2784$	Soma dos desvios dos 4 melhores = 752 > 395	

onde: \bar{X}_4 = média aritmética entre os 4 melhores resultados;

\bar{X}_5 = média aritmética entre os 5 valores encontrados;

Nesse caso o corpo de prova cuja resistência à ruptura por flexão foi 2468 não deve ser descartado e a média segundo a norma é 2784 MPa.

Intervalo de X ($\Delta X = 200$)	$X + \Delta X/2$	Frequência Percentual ($i/n+1$) $n + 1 = 6$	F(X) acumulada da amostra	(Y)	$F_W(X_i)$ - da distribuição de Weibull
2200		0	0	2	0
	2300	0			
2400	<u>2468</u>	1/6=0,1666	0	10	0
	2500				
2600	<u>2620</u>	1/6=0,1666	0,1666666	18	0,15 (15%)
	2700				
2800	<u>2730</u>	1/6=0,1666	0,3333333	26	0,345 (\cong 34,5%)
	2900				
3000	<u>2910</u>	1/6=0,1666	0,5	34	0,54 (54%)
	3100				
3200	<u>3192</u>	1/6=0,1666	0,6666666	42	0,7 (70%)
	3300	0	0,8333333		0,817 (\cong 82%)

Para a aplicação da distribuição de Weibull, usou-se uma escala variando entre 2200 MPa e 3200 MPa. Considerou-se a frequência percentual de ocorrência como sendo: $F(X_i) = i/(n+1)$ (por tratar-se de lotes com menos de cinco amostras).

Será considerado ainda um intervalo variando de 200 em 200 MPa, tomando o termo médio entre dois pontos.

Dentro da faixa adotada, a ocorrência de ruptura da amostra será associada à frequência percentual e o valor $F(X)$, para a percentagem que expressa a probabilidade de ruptura da amostra, com valores menores ou iguais a um determinado valor considerado (função de distribuição acumulada). Isto permite agrupar esses dados como mostrado no quadro anterior.

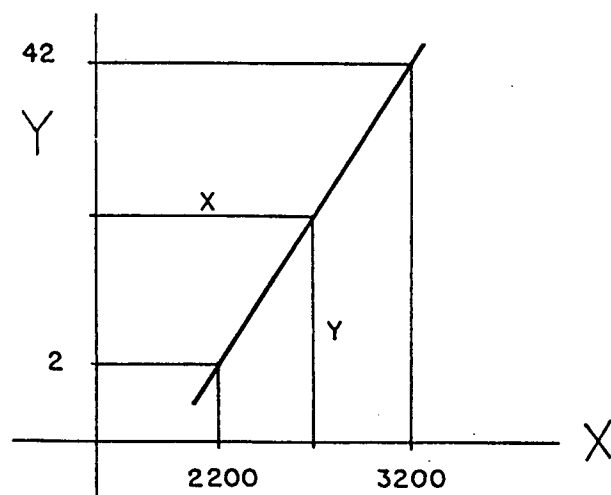
Para completar o quadro nas colunas denominadas de (Y) e $F_W(X_i)$, são feitas as seguintes considerações:

a) Coluna (Y):

Para a obtenção dos valores desta coluna, basta associar aos valores do intervalo compreendido entre 2200 e 3200, valores que sejam correspondentes, dentro das décadas previstas no monograma de Weibull (figura 3.1 - apêndice 3). Isto está mostrado na figura 70.

Arbitrariamente, associa-se o valor mínimo da escala (2200) ao valor 2 e o valor máximo (3200) ao valor 42.

Usando-se agora a semelhança de triângulos ao sistema de eixos cartesianos a seguir, tem-se:



$$\frac{X - 2200}{Y - 2} = \frac{1000}{40}$$

então

$$Y = 0,04 X - 86 \quad (1)$$

Desta forma, aos valores de X associam-se os valores de Y e se preenche a coluna (Y).

b) Coluna $F_W(X)$:

Associando-se os valores de (Y) às frequências percentuais de ocorrência, acaba-se por obter na figura 70 a curva A, que neste caso particular mais se assemelha a uma reta e coincide com a reta B (ver apêndice 3).

Isto quer dizer que neste caso $Y = 0$.

Considerando-se esta distribuição obtém-se da figura 70:

$$D = - 5,6 ; E = 3,4 \longrightarrow \text{então } \beta = 5,6/3,4$$

$$\beta = 1,64 ; \alpha = e^{5,6} = 270,42 ; \gamma = 0$$

Se esses valores forem levados à expressão da função de distribuição de Weibull (ver apêndice 3), obtém-se:

$$F_{\text{Weibull}}(Y) = F_W(Y) = 1 - e^{-\frac{(Y-\gamma)^\beta}{270,42}} = 1 - e^{-\frac{(Y)^{1,64}}{270,42}}$$

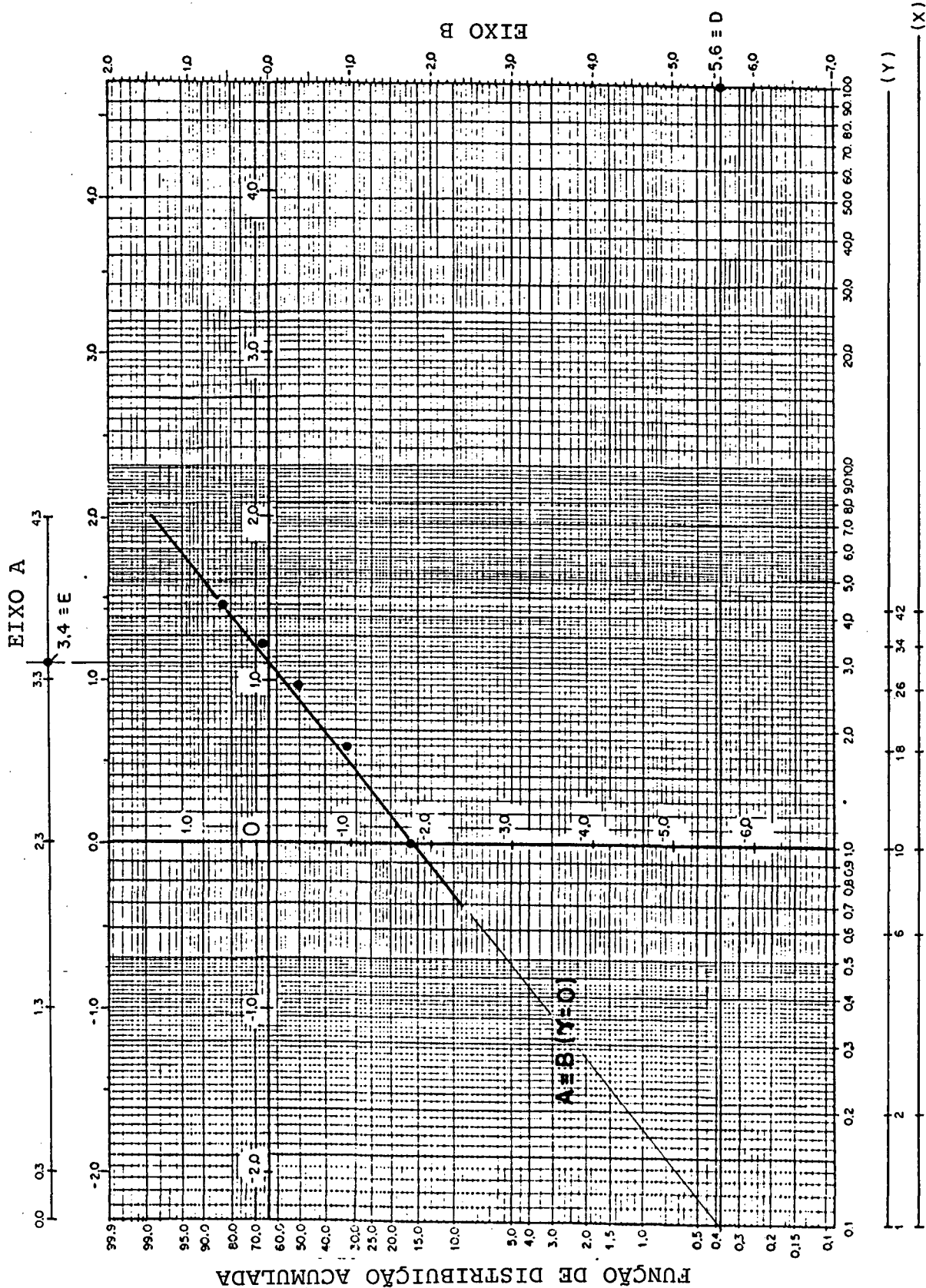
Transpondo-se agora as variáveis, tem-se:

$$F_{\text{Weibull}}(X) = F_W(X) = 1 - e^{-\frac{-(0,04X - 86)^{1,64}}{270,42}}$$

Para a expressão anterior, substituindo-se os valores de X relativos a 2400, 2600, 2800, 3000 e 3200 obtém-se os seguintes valores de $F_W(X)$:

$F_W(2400) \approx 0,15$	($\approx 15\%$)
$F_W(2600) \approx 0,345$	($\approx 34,5\%$)
$F_W(2800) \approx 0,54$	($\approx 54\%$)
$F_W(3000) \approx 0,70$	($\approx 70\%$)
$F_W(3200) \approx 0,817$	($\approx 81,7\%$)

Esses valores estão indicados anteriormente na forma da coluna $F_W(X_i)$. Como se pode observar, as diferenças entre a probabilidade de ocorrer uma determinada resistência à ruptura por flexão, considerando-se a amostragem tomada e aquelas



VARIÁVEL ASSOCIADA ÀS FALHAS

Fig. 70. Representação da função de distribuição acumulada $F(X)$ em função de X . Amostra com cinco corpos de prova, com 12% de ligante à base de níquel endurecido com 4,1% silício.

esperadas estatisticamente pelo enquadramento das amostras à distribuição de Weibull, são bastante parecidas. Isto significa que a amostra ensaiada com cinco corpos de prova pode ser modelada por este tipo de distribuição, sendo pequenos os erros (grande confiabilidade). Os resultados dessa modelação, permitem associar a resistência à ruptura por flexão à probabilidade de que isto ocorra nesse nível de tensão. Isto está mostrado na figura 71.

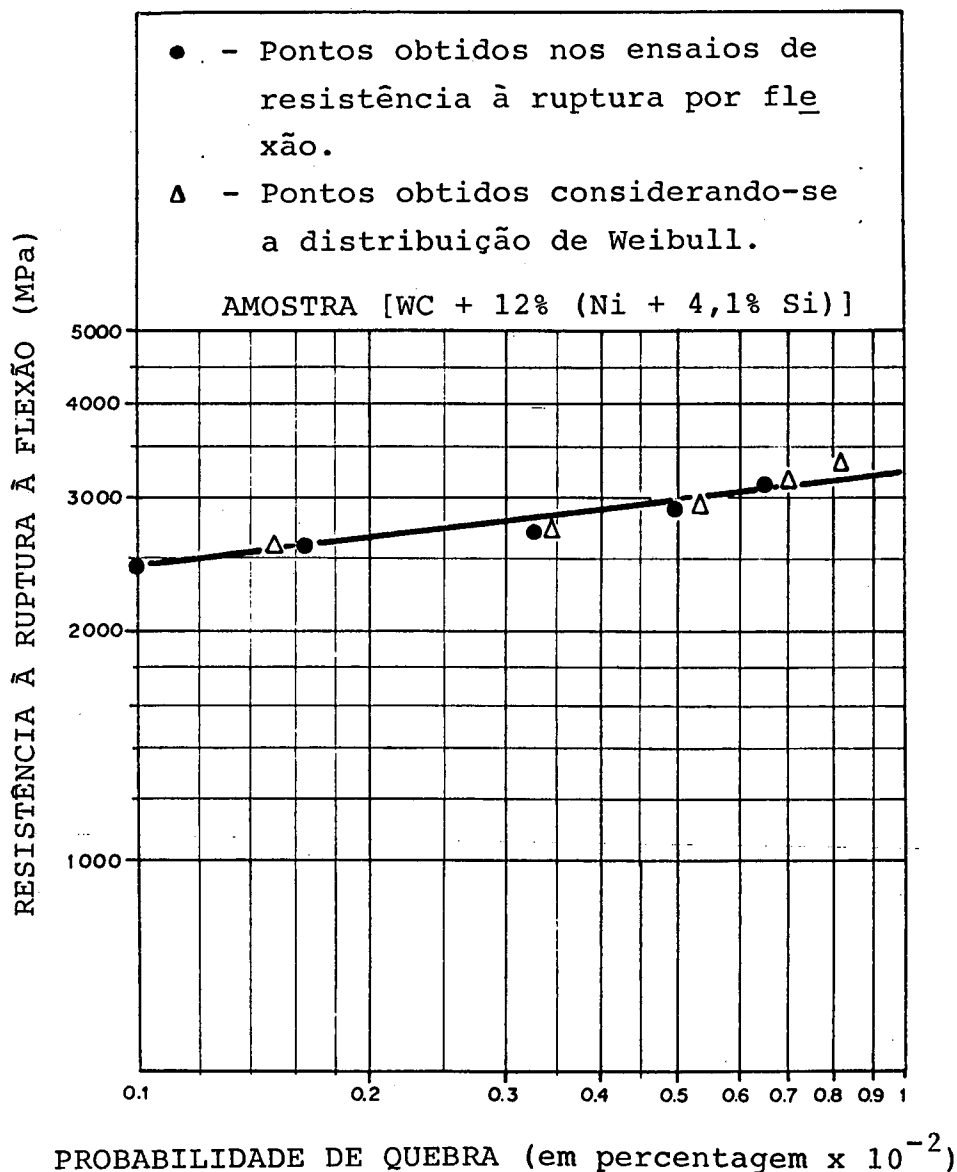


Fig. 71. Resistência à ruptura por flexão em função da probabilidade associada, segundo a distribuição de Weibull, para a amostra usando 12% de ligante à base de níquel endurecido com 4,1% silício.

CAPÍTULO 10

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho foram produzidos e analisados vários tipos de metal duro usando ligas ferrosas e ligas de níquel como fase ligante, objetivando encontrar um possível substituto do cobalto na fabricação do metal duro. Em todas as ligas produzidas usou-se como fase dura exclusivamente o WC.

Os principais resultados encontrados são:

- 1 - A utilização da liga à base de Fe-Mn-Al-Si-C levou à obtenção de metal duro com elevada dureza, porém com resistência à ruptura por flexão insuficiente, devido à elevada porosidade após a sinterização ($\approx 6\%$). A microestrutura desses metais duros apresenta uma fase ligante bifásica. A densificação é prejudicada pela molhabilidade insuficiente da liga. A produção de pó da liga Fe-Ni-Al-Si-C, no tamanho de partícula necessário ($\approx 3 \mu\text{m}$), apresenta algumas dificuldades dada a elevada tenacidade e a grande tendência à oxidação da liga.
- 2 - Metais duros com ligantes à base de ligas de níquel endurecido com alumínio em teores de 5% em peso, apresentam dureza e resistência à flexão superiores ao metal duro WC-Ni, porém inferiores ao WC-Co com mesma percentagem de fase ligante no composto. Além do alumínio, o níquel contém tungstênio e carbono em solução, oriundo da dissolução de WC durante a sinterização. O alumínio foi adicionado à mistura dos pós na forma de nitreto de alumínio. O metal duro obtido não apresenta defeitos em sua microestrutura quando se acrescentam pequenos percentuais de carbono à mistura, para compensar as perdas ocorridas durante a sinterização em vácuo. O teor ótimo de alumínio parece estar em torno de 5% em peso. A fase ligante é monofásica.
- 3 - Metais duros utilizando ligas de níquel endurecidas com silício como fase ligante apresentam dureza semelhante aos metais duros WC-Co e resistência à flexão inclusive superior, dependendo do teor de silício e de carbono. O silício foi

adicionado à mistura na forma de carboneto de silício. Teores de silício entre 4 e 5% em peso apresentam os melhores resultados. Com teores superiores ocorre um excesso de carbono no metal duro que se precipita na forma de grafita livre e restam partículas de carboneto de silício não dissolvidas na microestrutura do composto.

- 4 - A utilização de ligante à base de níquel endurecido simultaneamente com silício e alumínio aumenta levemente a dureza do metal duro, porém reduz um pouco sua resistência à ruptura por flexão. A microestrutura não apresenta defeitos.
- 5 - A introdução dos elementos alumínio e silício, respectivamente na forma de nitreto de alumínio e carboneto de silício, protege esses elementos contra oxidação durante o aquecimento da mistura, até a sua dissolução na temperatura de sinterização.
- 6 - A temperatura de sinterização dos metais duros sem cobalto à base de ligas de níquel é aproximadamente a mesma do que para metais duros WC-Co, para os mesmos teores de fase ligante.

Em função dos resultados obtidos e da experiência acumulada durante a execução deste trabalho pode-se sugerir os seguintes temas para a continuação do desenvolvimento de metais duros sem cobalto:

- a - Produção da liga à base de Fe-Mn-Al-Si-C "in situ" durante a sinterização a partir dos componentes ferro-manganês, nitreto de alumínio e carboneto de silício.
- b - Utilização do processo HIP para a densificação dos metais duros com fase ligante à base de "aço inoxidável dos pobres".
- c - Testar a influência de outros elementos de liga no níquel (como por exemplo a introdução de cromo, titânio e/ou molibdênio na forma de nitretos).
- d - Medir a resistência ao desgaste e avaliar o desempenho na usinagem dos metais duros aqui desenvolvidos.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Valores de dureza e respectivos valores médios obtidos para as diversas composições dos metais duros, segundo a norma ASTM B294-76, e posterior transformação para a escala Vickers (os valores estão indicados na mesma ordem sequencial com que são apresentados no texto).

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
90% WC (2,5 μ m) + 10% (94% Ni + 3% Si + 3% Al)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1365	1370	1360	1400	1365
1330	1355	1350	1370	1355
MÉDIA ARITMÉTICA = 1362 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
90% WC (2,5 μ m) + 9,7% Ni + 0,3% Al				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1055	1110	1100	1070	1065
1075	1095	1085	1095	1070
MÉDIA ARITMÉTICA = 1082 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
90% WC (2,5 μ m) + 9,5% Ni + 0,5% Al				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1285	1250	1310	1275	1290
1275	1265	1285	1295	1270
MÉDIA ARITMÉTICA = 1280 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
89,98% WC(2,5 μ m) + 9,5% Ni + 0,5% Al + 0,02% C				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1255	1250	1255	1290	1240
1275	1265	1245	1260	1235
MÉDIA ARITMÉTICA = 1257 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
90% WC (2,5 μ m) + 9,3% Ni + 0,7% Al				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1425	1405	1410	1425	1375
1400	1385	1430	1380	1360
MÉDIA ARITMÉTICA = 1400 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (5 μ m) + 13,65% Ni (3,33% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1035	1005	1005	1000	1010
1015	1025	1035	1000	1030
MÉDIA ARITMÉTICA = 1016 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65 Ni (3,33% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1145	1125	1175	1115	1150
1160	1140	1155	1135	1140
MÉDIA ARITMÉTICA = 1144 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65% Ni (4,32% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1220	1180	1170	1220	1195
1200	1175	1175	1225	1210
MÉDIA ARITMÉTICA = 1197 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65% Ni (5,27% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1115	1140	1150	1145	1170
1155	1140	1130	1135	1160
MÉDIA ARITMÉTICA = 1144 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (5 μ m) + 13,65% Ni (7,0% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1035	1060	1040	1015	1015
1050	1045	1055	1025	1030
MÉDIA ARITMÉTICA = 1037 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
94% WC (2,5 μ m) + 6% (95,9% Ni + 4,1% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1500	1520	1500	1525	1500
1510	1510	1505	1520	1510
MÉDIA ARITMÉTICA = 1510 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
92% WC (2,5 μ m) + 8% (95,9% Ni + 4,1% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1435	1420	1455	1415	1440
1450	1410	1465	1410	1460
MÉDIA ARITMÉTICA = 1436 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
90% WC (2,5 μ m) + 10% (95,9% Ni + 4,1% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1365	1330	1370	1345	1365
1360	1355	1380	1355	1395
MÉDIA ARITMÉTICA = 1362 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
88% WC (2,5 μ m) + 12% (95,9% Ni + 4,1% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1240	1200	1210	1200	1250
1215	1225	1235	1205	1220
MÉDIA ARITMÉTICA = 1220 HV				

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)				
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65% (95,9% Ni + 4,1% Si)				
VALORES DE DUREZA MEDIDOS (ESCALA VICKERS)				
CORPOS DE PROVA				
1	2	3	4	5
1210	1185	1175	1205	1180
1195	1165	1160	1215	1215
MÉDIA ARITMÉTICA = 1190 HV				

APÊNDICE 2

Valores obtidos para a Resistência à Ruptura por Flexão, para as diversas composições dos metais duros e respectivos valores médios (grifados, usando os critérios previstos na norma ASTM B406-76). Os valores estão indicados na mesma ordem sequencial com que foram apresentados no texto.

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
90% WC (2,5 μ m) + 10% (94% Ni + 3% Si + 3% Al)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1640		383
2	1768	255	577 > 383
3	1989	34	
4	2103	80	
5	2231	208	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2023		577 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>1946</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

90% WC (2,5 μ m) + 9,7% Ni + 0,3% Al			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1611		391
2	1827	175	422 > 391
3	1965	37	
4	2073	71	
5	2141	139	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2002		422 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>1923</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
90% WC (2,5 μ m) + 9,5% Ni + 0,5% Al			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1770		347
2	1812	305	655 > 347
3	2095	22	
4	2203	86	
5	2359	242	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2117		655 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) 2048		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

89,98% WC(2,5 μ m)+ 9,5% Ni + 0,5% Al + 0,02% C			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1423		485
2	1671	237	640 > 485
3	1824	84	
4	1966	58	
5	2169	261	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 1908		640 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) 1811		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
90% WC (2,5 μ m) + 9,3% Ni + 0,7% Al			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1020		278
2	1104	194	457 > 278
3	1263	35	
4	1379	81	
5	1445	147	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 1298		457 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) 1242		INCLUIR O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
86,35% WC(5 μ m) + 13,65% Ni (3,33% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	2133		452
2	2262	323	1003 > 452
3	2407	178	
4	2787	202	
5	2885	300	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2585		1003 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) 2495		INCLUIR O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
86,35% WC(2,5 μ m) + 13,65% Ni (4,32% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	2335		344
2	2482	197	410 > 344
3	2671	8	
4	2753	74	
5	2810	131	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2679		410 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2610</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65% Ni (5,27% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	2507		396
2	2622	281	596 > 396
3	2886	17	
4	2994	91	
5	3110	207	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2903		596 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2824</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
86,35% WC (5 μ m) + 13,65% Ni (7% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1910		398
2	2014	294	902 > 398
3	2151	157	
4	2343	35	
5	2724	416	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2308		902 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2228</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
94% WC (2,5 μ m) + 6% (95,9% Ni + 4,1% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1510		235
2	1593	152	479 > 235
3	1657	88	
4	1839	94	
5	1890	145	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 1745		479 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>1698</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
88% WC (2,5 μ m) + 12% (95,9% Ni + 4,1% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	2468		395
2	2620	243	752 > 395
3	2730	133	
4	2910	47	
5	3192	329	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2863		752 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2784</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
86,35% WC (2,5 μ m) + 13,65% (95,9% Ni + 4,1% Al)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	2335		344
2	2482	197	401 > 344
3	2675	4	
4	2748	69	
5	2810	131	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2679		401 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2610</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
92% WC (2,5 μ m) + 8% (95,9% Ni + 4,1% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1592		372
2	1780	184	551 > 372
3	1873	91	
4	2048	84	
5	2156	192	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 1964		551 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>1890</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

COMPOSIÇÃO DA MISTURA (% EM PESO)			
90% WC (2,5 μ m) + 10% (95,9% Ni + 4,1% Si)			
RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO (MPa)		DESVIOS COM RELAÇÃO À MÉDIA \bar{X}_4 (MÓDULO)	
C.P. Nr.	VALOR CRESC.		
1	1786		290
2	1863	213	625 > 290
3	1977	99	
4	2205	129	
5	2260	184	
MÉDIA C/ QUATRO MELHORES RESULTADOS (X_4) 2076		625 = SOMA DOS DESVIOS DOS 4 MELHORES	
MÉDIA USANDO TODOS RESULTADOS (X_5) <u>2018</u>		<u>INCLUIR</u> O PIOR CORPO DE PROVA	

APÊNDICE 3

A DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL.

A função de distribuição acumulada ou frequência acumulada para distribuição de Weibull $F(X)$ é dada por:

$$F(X) = 1 - \exp - \frac{(X-\gamma)^\beta}{\alpha} \quad (1) \quad [105]$$

onde: γ = número real; α, β = números reais positivos;
 $X \geq \gamma$. e sendo:

α fator de escala;
 β fator de forma;
 γ fator de localização.

Segundo esta distribuição, para um dado X (que representa a ocorrência de um evento ao qual se atribuem valores), o valor $F(X)$ é a quantidade de valores que são menores ou iguais a X .

Numa amostra composta por n itens, $F(X_i)$ será igual a i/n onde i é o número de itens de valor menor ou igual a X_i e os itens são ordenados de tal forma que o item X_i seja menor que o item $X_{(i+1)}$, sendo $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

Para essa distribuição é feita geralmente a ressalva que, se a amostra for menor que 15, o valor $F(X_i) = i/(n+1)$, será a média no intervalo (para que a amostra não seja viciada).

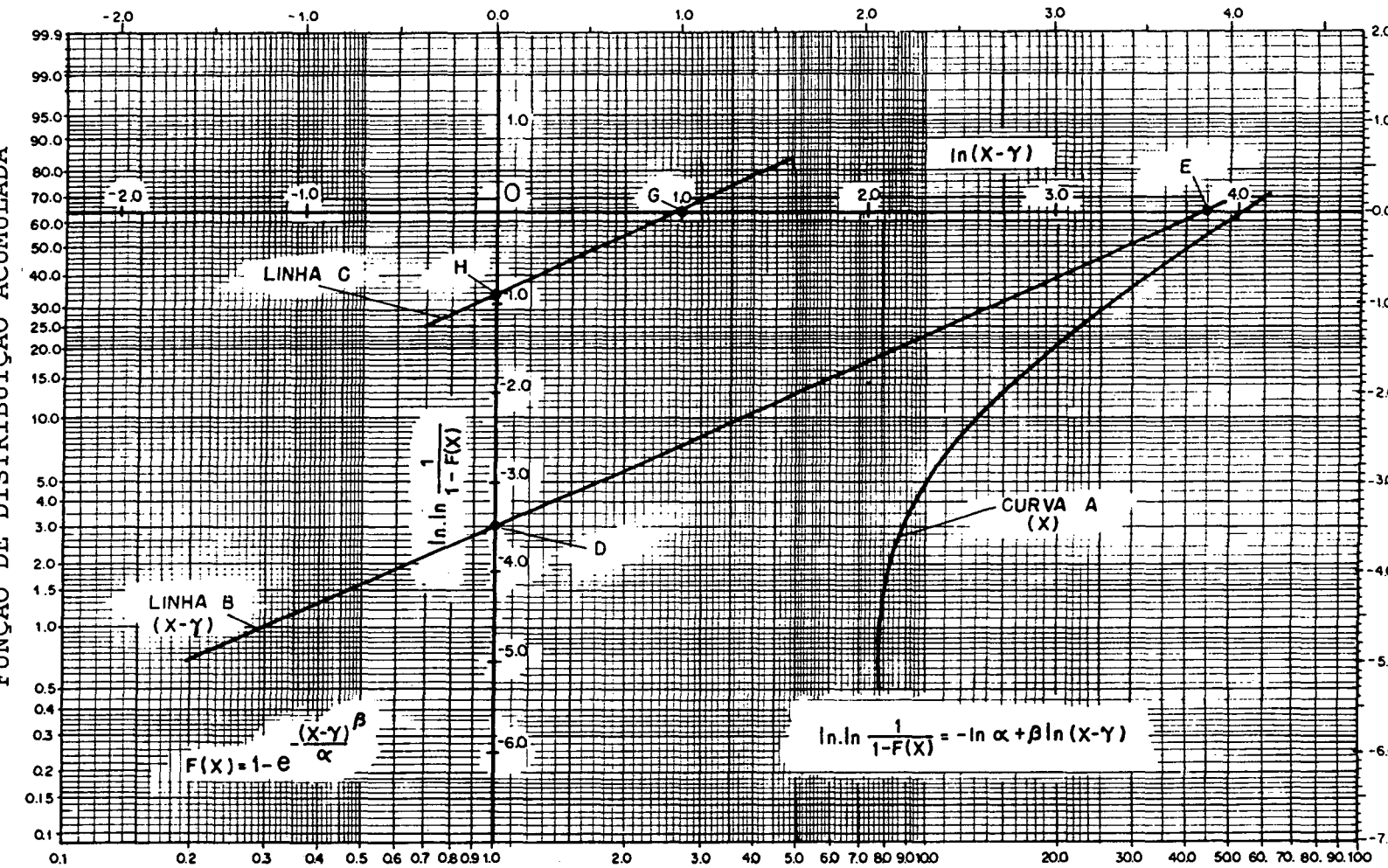
A função de distribuição acumulada de Weibull se reduzirá a uma linha reta, se usada uma dupla logaritmação.

Nesse caso tem-se:

$$\ln \ln \frac{1}{1-F(X)} = - \ln \alpha + \beta \ln (X-\gamma) \quad (2)$$

Reportando-se às variáveis da expressão anterior (2), vê-se que esta representa a equação de uma reta, de tal forma que se colocadas em um gráfico as variáveis envolvidas (figura 3.1), observa-se que a reta em questão intercepta o eixo das ordenadas em $(0, -\ln \beta)$, sendo a inclinação da reta dada pela variável β .

EIXO A



VARIÁVEL ASSOCIADA ÀS FALHAS X, (X-γ)

A construção de um gráfico especial, que possibilite a marcação de uma reta em função das variáveis mostradas na expressão (2), é denominado de nomograma de probabilidade de Weibull (Weibull Probability Paper - WPP). Este nomograma está mostrado na figura 3.1, onde são indicados:

- $F(X)$ ordenada normal
- $(X-\gamma)$ abscissa normal (escala dos eventos devidamente adaptados)
- $\ln(X-\gamma)$ - abscissa principal
- $\ln \ln [1/(1-F(X))]$ - ordenada principal

O problema se resume agora em obter os valores $F(X)$ em função dos valores obtidos nos ensaios, para a propriedade genérica a ser avaliada (X).

Na realidade, há quase sempre a necessidade de se adaptar a variável X , para que o nomograma de Weibull possa ser utilizado. Isto é feito associando-se a variável X a um fator γ (fator de localização), passando a ser esta a variável associada às falhas ($X-\gamma$).

Para possibilitar a adaptação dos resultados medidos à distribuição de Weibull, se fazem então mudanças nas variáveis, de tal forma que seja possível associá-las às décadas disponíveis no nomograma de Weibull [106].

Para facilitar o entendimento, mostra-se na figura 3.1, numa sequência lógica, o que deve ser feito graficamente para adaptar este tratamento estatístico aos valores medidos.

Inicialmente deve-se colocar no gráfico uma curva (curva A), que represente a frequência de ocorrência da falha em função do valor numérico obtido durante um determinado ensaio e que está nesse caso associada ao gráfico através da variável γ . Desta forma se obtém a curva A. Subtraindo-se da variável X um certo valor constante (γ), consegue-se, através do uso da escala logarítima, encontrar agora, uma linha reta (linha B). Na prática, várias tentativas devem ser feitas para se obter a linha reta B, sendo utilizado o valor de β que mais convier.

O valor β representa a inclinação da reta B.

Da figura 3.1 observa-se que, quando $\ln(X-\gamma) = 0$, então $\ln\alpha = -\ln \ln [1/(1-F(X))]$ (ou seja, $\alpha = 1/\ln [(1-F(X))]$). Desta forma localiza-se o ponto D, correspondendo à ordenada $-\ln \ln [1/(1-F(X))]$, quando se tiver $\ln(X-\gamma) = 0$.

Também na figura 3.1 vê-se que, quando $\ln \ln [1/(1-F(X))] = 0$, então $\ln(X-\gamma) = \ln\alpha/\beta$, o que permite localizar o ponto E.

Assim sendo,

$$\beta = \frac{-\ln \ln [1/(1-F(X))] \Big|_{\ln(X-\gamma) = 0}}{\ln(X-\gamma) \Big|_{\ln \ln [1/(1-F(X))] = 0}} \quad (3)$$

ou seja $\beta = -\frac{D}{E}$ e $\alpha = e^{-D}$.

Deslocando a reta que passa pelos pontos D e E paralelamente a si mesma, até passar pelo ponto G, correspondente a $\ln(X-\gamma)=1$, determina-se, sobre o eixo das ordenadas o valor H que, por semelhança de triângulos, representa, portanto, o fator β .

Por outro lado, conhecidos β e $(X-\gamma)$, é ainda possível escrever:

$$\alpha = e^{\beta \ln(X-\gamma)}$$

Com todos esses valores conhecidos, pode-se agora substituí-los na equação (1) de tal forma que se obtém a função de distribuição acumulada $F(X)$ em função dos valores $(X-\gamma)$ ao se utilizar a reta B, ou em função de X ao utilizar a curva A (feitas as devidas considerações de adaptação de escalas).

BIBLIOGRAFIA

- [1] KIEFFER, R. & BENESOVSKY, F. Hartmetalle. Springer Verlag, Viena, 1965.
- [2] L.RAMQVIST. Preparation, Properties and Electronic Structure of Refractory Carbides and Related Compounds. Jernkontorets Annaler n^o 153, p.159-179, 1969.
- [3] TIKKANEN, M.H.; YLÄSAARI, S. & BLOMSTER, K..Wetting Problems in Connection with Sintering. Physics of Sintering, v. 3, n^o 1,p.1-28, 1971.
- [4] WARREN, R. & WALDRON, M.B.. Micro structural Development During the Liquid-Phase Sintering of Cemented Carbides. Powder Metallurgy, v.15, n^o 30, p.166-201, 1972.
- [5] LIVEY, D.T. & MURRAY, P..Mechanisms and Microstructural Aspects of Liquid Phase Sintering. Anais do Plansee Seminar,p.175, Reutte 1956.
- [6] SAMSONOV, G.V..The Chemical Bonding, Electronnic Structure and Certain Physical Properties of Refractory Compounds.Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, v.1, n^o 10 p.1803-1810, outubro 1965.
- [7] RÖEBUCK, B..The Availability of Tungsten. The Metallurgist and Materials Technologist, n^o 1,v.30, p.31-35, janeiro 1981.
- [8] GURLAND, J.. Temperature Stresses in two Phase Alloys WC-Co. Trans. ASM, p. 1063-1071, 1958.
- [9] WESTBROOK, J.H..Microhardness Testing at High Temperatures. Proc. American Society of Testing Materials, v.57, p.873-895, 1957.

- [10] DAWIHL, W. & MAL, M. K.. Zur Kenntnis des Verformungsverhaltens und der Gerüststruktur von Legierungen auf Wolframcarbid-Titancarbid-Tantalcarbid-Kobalt Grundlage. Kobalt n^o 26, p.22-31, 1965.
- [11] KIEFFER, R. & F. BENESOVSKY. Hartstoffe. Springer Verlag, Viena, 1963.
- [12] BARTOLUCCI, S. & SCHLÖSSIN, H.H.. Plastic Deformation Preceding Fracture in Tungsten Carbide - Cobalt Alloys. Acta Metallurgica, v.14, p. 337-339, março 1966.
- [13] NISHIMATSU, C. & GURLAND, J.. Experimental Survey of the Deformation of the Hard-Ductile Two-Phase Alloy System WC-Co. Transactions of the ASM, v. 52, p. 469-484, novembro 1959.
- [14] FRENCH, D.N. & THOMAS, D.A.. The Nature and Effects of Excess Carbon Defects in Tungsten Carbide-Cobalt Alloys on Mechanical Properties. International Journal of Powder Metallurgy n^o 3, p.7-14, 1967.
- [15] TAKAHASHI, E. & FRIESE, J.. Determination of the Slip Systems in Single Crystals of Tungsten Monocarbide. Phil. Mag., n^o 12, p.1-8, 1965.
- [16] LEE, H.C. & GURLAND, J.. Hardness and Deformation of cemented Tungsten Carbides. Materials Science and Engineering, n^o 33, p.125-132, 1978.
- [17] BARTOLUCCI, S. & LUYCKX, S.. Slip Systems on Crystals at Room Temperature, Acta Metallurgica n^o 18, p.223-236, 1970
- [18] ARNDT, R.. Plastizität von Hartmetallen auf WC-Co Basis. Z. Metallkunde n^o 63, p. 274-279, 1972.

- [19] JOHANNESSON, T.. & LEHTINEN, B. On the plasticity of Tungsten Carbide. Phys. Stat. Sol. n^o 16, p.615-622, 1973.
- [20] COBALT MONOGRAPH, livro preparado pelo Battelle Memorial Institute (USA) e editado pelo Centre d'Information du Cobalt (Bruxelas), p.76, 1960.
- [21] KALMUS, H.T. & HARPER, C.. Physical Properties of the Metal Cobalt, J. Ind. Eng. Chem. n^o 7, p.6-17, 1961.
- [22] McSKIMIN, H. J.. Measurements of the Elastic Constants of Single-Crystal Cobalt. J. Applied Physics n^o 26, p.406-409, 1955.
- [23] CHUBB, W.. Contribution of Crystal Structure to the Hardness of Metals, Trans.Amer.Inst.Min.Met. Eng. n^o 203, p.189-192, 1955.
- [24] ADKINS, E.F.; SIMS, C.T. & JAFFEE, R. I.. Nonmetallic Dispersions in Cobalt. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. n^o 215, p. 344-352, 1959.
- [25] BROOKES, K.J.. The Manufacture of Sintered Carbides. Engineers Digest n^o 6, v. 33, p. 52-55, junho 1972.
- [26] JUNG, O.; KOHLHAAS, E.; PETER, W. & DAWIHL, W.. Sintervorgänge in Cobalt und Legierungen mit 90% Cobalt und 10% Karbiden. Kobalt n^o 53, p.176-184, 1971.
- [27] RÜDIGER, O.; HIRSCHFELD, D.; HOFFMANN, A.; KOLASKA, J.; OSTERMANN, G. & WILLBRAND, J.. Zusammensetzung und Eigenschaften des Bindermetalls in Wc-Co Legierungen. Techn. Mitt. KRUPP N^o 29, p.1-14, 1971.
- [28] DAWIHL, W. & FRISCH, F.. Zur Kenntnis der Mechanischen Eigenschaften der Cobaltphase in WC-Co Hartmetall Legierungen. Kobalt n^o22, p. 16-23, 1964.

- [29] GURLAND, J. & NORTON, J.T.. Role of the Binderphase in Cemented Tungsten Carbide Cobalt Alloys. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. n^o 194, p. 1051-1056, 1952.
- [30] GURLAND, J.. Current Views on the Structure and Properties of Cemented Carbides. Jernkontorets Annaler n^o 147, p. 4-21, 1963.
- [31] CAVE, J.A.. Superalloy - Bonded Hardmetal. Proceedings of 11th International PLANSEE SEMINAR, v.1, p. 887-987, 1985.
- [32] PERROTT, C.M. & ROBINSON, P.M.. Mechanisms of Wear of Tungsten Carbide - Cobalt Tools. Journal of the Australian Institute of Metals n^o 4, v. 19, p. 229-240, dezembro 1974.
- [33] KALISH, H. S. & AUGUST, J.S.. How Composition Affects the Properties and Performance of Cemented Carbide Cutting Tools. Metal PROGRESS, p. 73-80, 1979.
- [34] EXNER, H. E. & GURLAND, J..A Review of Parameters Influencing some Mechanical Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys. Powder Metallurgy n^o 25, v. 13, p. 13-31, 1970.
- [35] KRAJEWSKI, W.;- KRUGER, J. & WINTERHAGER, H.. Allotrope Umwandlung und thermisches Ausdehnungsverhalten binärer Kobaltlegierungen im Temperaturbereich 100-800 °C. Kobalt n^o 48, p. 108-115, 1970.
- [36] GURLAND, J.. A Study of the Effect of Carbon Content on the Structure and Properties of Sintered WC-Co Alloys. Journal of Metals, p. 285-289, fevereiro 1954.
- [37] EXNER, H.E.. The Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides. International Metals Reviews N^o4, p. 149-173, 1979.

- [38] SUZUKI, H. & KUBOTA, H.. The influence of Binderphase Composition on the Properties of WC-Co Cemented Carbides. Planseeber. Pulvermet. n^o 14, p.96-109, 1966.
- [39] GURLAND, J.. The Strength of Cemented Carbides as Related to their Constitution. Proceedings of 1st International Cemented Carbide Conference, v.1, p.71-82, fevereiro 1971.
- [40] SUZUKI, H.. Variations in some Properties of Sintered WC-Co Alloys with Variable Particle Size and Binder Composition. Transactions of Japan Institute of Metals, n^o 7, p.112-117, 1966.
- [41] REES, G. J. & YOUNG, B.. A Study of the Factors Controlling Grain Size in Sintered Hard-Metal. Powder Metallurgy, V.14, n^o 27, p.161-170, 1971.
- [42] NELSON, R.J. & MILNER, D.R.. Densification Processes in the Tungsten Carbide - Cobalt System. Powder Metallurgy, v.15, n^o 30, p.346-363, 1972..
- [43] BERNARD, R. Physikalische Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. New Hutte n^o 2, p.757-761, 1957.
- [44] DOI, H.; FUJIWARA, Y.; MIYAKE, K. OSAWA, Y.. A Systematic Investigation of Elastic Moduli of WC-Co Alloys. Met. Transactions n^o 1, p. 1417-1425, 1970.
- [45] PETERS, C.T. & COOPER, R.. Effects of Eta Phase Precipitation on the Structure and Mechanical Properties of WC-5% Co Hardmetal. Proceedings of the 5th European Symposium on Powder Metallurgy, v.II, p.111-117, junho 1978.
- [46] GURLAND, J.. Observation on the Structure and Sintering Mechanism of Cemented Carbides. Trans. AIME n^o 215, p.601-608, 1959.

- [47] AMBERG, S. & DOXNER, H.. Porosity in Cemented Carbides. Powder Metallurgy n^o 20, p.1-10, 1977.
- [48] GREWE, H. & KOLASKA, J.. Vorgänge und Eigenschaftsänderungen beim Heiisostatischen Nachverdichten von Hartmetallen. Metall n^o 10, p.989-995, 1978.
- [49] ROMANOVA, N. J.; KREIMER, G.S. & TUMANOV, V.J.. Effects of Residual Porosity on the Properties of WC-Co Hard Alloys. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics n^o 13, p.670-673, 1974.
- [50] SUZUKI, H. & TANASE, T.. Effects of Carbide Grain Size and Binder Content on the Strength of WC-Co Cemented Carbides Relating to Structural Defects. Planseeberichte für Pulvermetallurgie n^o 24, p.271-279, 1976.
- [51] CHERMANT, J. L.; DESCHANVRES, A. & OSTERSTOCK, F.. Factors Influencing the Rupture Stress of Hardmetals. Powder Metallurgy n^o 20, v.2, p.63-69, 1977.
- [52] GURLAND, J.. The Fracture Strength of Sintered Tungsten Carbide - Cobalt Alloys in Relation to Composition and Particle Spacing. Trans. Met. Soc. AIME n^o 227, p.1146-1150, 1963.
- [53] GREWE, H. & KOLASKA, J.. Entwicklung und Eigenschaften Feinkörniger Hartmetalle. Metall n^o 33, p. 23-27, 1979.
- [54] ALMOND, E.A.. Strength of Hardmetals. Metal Science n^o 12, p. 587-592, 1978.
- [55] GURLAND, J. & BARDZIL, P.. Relation of Strength, Composition and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys. Transactions AIME, Journal of Metals n^o 1, p. 311-315, fevereiro 1955

- [56] FISCHMEISTER, H. F. & EXNER, H. E.. Gefügeabhängigkeit der Eigenschaften von WC-Co Hartlegierungen. Archiv Eisenhüttenwesen n^o 37, p. 499-510, 1966.
- [57] SHCHETILINA, E.A.. An Examination of the Interphase Surface on WC-Co Alloys. Soviet Journal of Non-Ferrous Metals n^o 12, p. 91-94, 1971.
- [58] EXNER, H. E. & FISCHMEISTER, H. F.. Gefügeausbildung von Gesinterten WC-Co - Hartlegierungen. Archiv Eisenhüttenwesen n^o 37, p. 417-426, 1966.
- [59] JONSSON, H.. Studies of the Binder Phase in WC-Co Cemented Carbides Heat-Treated at 650°C. Powder Metallurgy n^o 15, p. 1-11, 1972.
- [60] GURLAND, J.. The Measurement of Distribution, Spacing, Contact and Continuity of Particles in a Matrix. Proceedings of 4th Plansee Seminar, p.507-518, 1962.
- [61] ÖHMANN, S.; PÄRNAMA, E. & PALMQVIST, S.. Studies on Residual Stresses in WC-Co Systems. Jernkontorets Annaler n^o 151, p. 126-159, 1967.
- [62] JAENSSON, B. O.. Residual Stresses and Stress-Strain Behaviour of the WC-Co Composite Material. Materials Science Engineering n^o 8, p. 41-53, 1971.
- [63] FRENCH, D. N.. Residual Stresses and Cracking in WC-Co Alloys. Trans. Met. Soc. AIME n^o 245, p. 2351-2352, 1969.
- [64] EXNER, H.E. & GURLAND, J.. The Effect of Small Plastic Deformations on the Strength and Hardness of a WC-Co Alloy. Journal of Materials n^o 5, p. 75-85, 1970.

- [65] TU, K. N. & GURLAND, J.. A Study of the Mechanical Properties of High Cobalt Cemented Tungsten Carbides. Proceedings of the 2nd International Powder Metallurgy Conference, p. 509-518, Praga 1967.
- [66] PETERS, C.T.. Martensitaushärtende 15Ni-15Co Stähle mit einer Günstigeren Kombination der Mechanischen und Magnetischen Eigenschaften. Kobalt n^o 52, p.113-119, 1971.
- [67] EXNER, H. E.. Structur und Eigenschaften der Hartmetallegerung WC-10% Co. Tese de doutorado, Montan Hochschule Loeben, Alemanha, 1964.
- [68] FRENCH, D.N.. X-Ray Stress Analysis of WC-Co Cermets. Journal of American Ceramic Society n^o 52, p. 267-275, 1969.
- [69] HARA, A.; MEGATA, M. & YAZU, S.. X-Ray Study of Residual Stresses in Ground Cemented Carbides. Powder Metallurgy International n^o 2, p. 43-47, 1970.
- [70] CHERMANT, J.L. & OSTERSTOCK, F.. Fracture Toughness and Fracture of WC-Co Composites. Journal of Materials Science n^o 11, p. 1939-1951, 1976.
- [71] SMITH, J. T. & WOOD, J.D.. Dispersed Particle Deformation in WC-Co Alloys. Transactions Soc. AIME n^o 242, p. 1181-1182, 1968.
- [72] SARIN, V.K. & JOHANNESON, T.. On the Deformation of WC-Co Cemented Carbides. Revista Metal Science n^o 9, p. 472-476, 1975.
- [73] JUNG, O.; DAWIHL, W. & ALTMAYER, G.. Einfluß von Spannungen auf die Koerzitivfeldstärke, die Rißbildungsarbeit nach Palmqvist und das Verschleißverhalten von Hartmetallen. Z. Metallkunde n^o 61, p. 898-905, 1970.

- [74] KREIMER, G.S. & ALEKSEJEVA, N.A.. Mechanism of Fracture in Sintered WC-Co Alloys. *Physic. Metals Metallography* n^o 13, p. 117-121, 1962.
- [75] GURLAND, J..The Measurement of Grain Contiguity in Two Phase Alloys. *Trans. Met. Soc. AIME* n^o 212, p.452-455, 1958.
- [76] CHERMANT, J. L.; COSTER, M. & FISCHMEISTER, H .F.. Einsatz der Quantitativen Metallographie und der Stereologie zur Untersuchung von Kompositmaterialien. *Metallography* n^o 9, p. 503-523, 1976.
- [77] PERSSON, G.. Examinations of Thin Foils of WC-Co Hartmetals. *Nature* n^o 218, p. 159-160, 1968.
- [78] BENGTSSON, B.; JOHANNESSON, T. & LINDAU, L.. The Effect of Milling on the Sintering of a WC + 6% Co Powder. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* n^o 22, p.285-291, p. 285-291, 1974.
- [79] HARA, A.; NISHIKAWA, T. & YAZU, S.. The Observation of the Fracture Path in WC-Co Cemented Carbides Using a Newly Developed Replica Method with an Electron Microscope. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* n^o18, p. 28-43, 1970.
- [80] GRATHWOHL, G. & WARREN, R.. The Effect of Cobalt Content of the Microstructure of Liquid Phase Sintered TaC-Co Alloys. *Materials Science and Engineering* n^o 14, p.55-65, p.55-65, 1974.
- [81] BOCK, H.. Untersuchungen zum Verformungs und Bruchverhalten von WC-Co Legierungen. Tese de Doutorado Universidade de Magdeburg, Alemanha, 1973.
- [82] NABARRO, F.R.N. & BARTOLUCCI, S.. The Theory of the Strength of WC-Co Compacts. *Transactions of Japan Institute of Metals* n^o 9, p. 610-615, 1968.

- [83] SUNDSTRÖM, B. O.. Elastic-Plastic Behaviour of WC-Co Analysed by Continuum Mechanics. Materials Science Engineering n^o 12, p. 265-276, 1973.
- [84] GURLAND, J. & PARIKH, N. M.. Microstructural Aspects of the Fracture of two Phase Alloys. Fracture n^o7, p. 841-877, 1972.
- [85] LINDE, P.J.. Cobalt: A Critical Material? Proceedings of International Conference on Cobalt, v.1, p. 21-24, Bruxelles 1981.
- [86] SCHEIDWEILLER, P.. Cobalt Resources: Reserves and Availability. Proceedings of International Conference on Cobalt, v.1, p. 11-16, Bruxelles 1981.
- [87] PRAKASH, L. J.. Weiterentwicklung von Wolframcarbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen - Basis - Bindelegierungen. Tese de Doutorado Universidade de Karlsruhe, Alemanha, 1980.
- [88] GREWE, H. & KOLASKA, J.. Cobalt - Substitution in Technischen Hartmetallen. Proceedings of 11th International Plansee Seminar, v. 1, p. 845-876, 1985.
- [89] SCHMATZ, D. J.. Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon. Transactions ASM, v. 52, p. 898-913, 1960.
- [90] BANERJI, S.K.. An Austenitic Stainless Steel without Nickel and Chromium. Metal Progress, p. 59-62, abril 1978.
- [91] CHARLES, J.; BERGHEZAN, A.; LUTTS, A. & DANCOISNE, P.L.. NewCryogenic Materials: Fe-Mn-Al Alloys. Metal Progress, p.71-74, maio 1981.

- [92] ROSAS, N.; GARCIA, J.C. & RIOJA, R.J..Development of Oxidation Resistant Fe-Mn-Al Alloys. Metal Progress, p. 47-50, agosto 1982.
- [93] TOSCANO, E. H.. Superplasticity in an Austenitic Stainless Steel Containing Aluminum and Manganese. Scripta Metallurgica, v. 17, n^o 3, p. 309-312, 1983.
- [94] BROWNRIGG, A.. Structure and Properties of Low-Carbon Bainitic Fe-Mn-Si Alloys. Metal Science, v.9, 313-318, 1975.
- [95] COLDREN, A. P.; CRYDERMAN, R. L. & SEMCHYSHEN, M.. Steel Strenghtening Mechanisms. Symposium of Climax Molibdenum Company, p. 17-24, Zurich 1969.
- [96] RIOJA, R.; GARCIA, J. C. & ROSAS, N.. Desarrollo de Aleaciones Inoxidables Base Fe-Al-Mn-C-Si. Metall. Transactions 13 A, p. 181-184, 1982.
- [97] PETERS, C. T.. Properties of Nickel Substituted Hardmetals and their Performance in Hard Rock Drill Bits. Proceedings of the 11th International Plansee Seminar, v. 1, p. 877-885, 1985.
- [98] SUGIYAMA, M. & SUZUKI, H.. Development of Cemented Carbides with Ni-Cr-Mo Alloys as Binder Phases. Journal of Japan Powder Metallurgy n^o 8, p. 152-155, 1961.
- [99] HANSEN, M. & ANDERKO, K.. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book Company, 1958.
- [100] STONEHOUSE, J. J.; PAINE, R. M. & BEAVER, W. W.. Mechanical Properties of Intermetallic Compounds. John Wiley and Sons, New York, 1960.
- [101] FIEDLER, M. L. & STADELMAIER, H. H.. The ternary System Nickel-Tungsten-Carbon. Z. Metallkunde, n^o67, H7, p.402-404, 1975.

- [102] American Society for Metals, Metals Handbook, v. 8, Cleveland, 1973.
- [103] RAUTALA, P. & NORTON, T. J.. Journal of Metals n^o 4, p. 1045-1050, 1952.
- [104] STORMS, E. K.. Refractory Carbides. Academic Press, New York, 1967.
- [105] PLAIT, A.. The Weibull Distribution. Industrial Quality Control, p. 17-26, 1962.
- [106] BERRETTONI, J. N.. Practical Applications of the Weibull Distribution. Industrial Quality Control, p.71-79, 1964.