

Sinterização do compósito metal duro WC-Co

C. S. Torres^{1*}, L. Schaeffer¹

¹Laboratório de Transformação Mecânica - Departamento de Metalurgia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre – RS

(Recebido em 11/08/2009; revisado em 23/11/2009; aceito em 15/12/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O metal duro é um compósito de matriz metálica de grande importância devido as suas propriedades, que aliam alta dureza e resistência ao desgaste à tenacidade. O metal duro WC-Co é composto por diferentes fases: a fase frágil (carbeto de tungstênio) e a fase ligante (cobalto). As partículas de WC oferecem resistência ao desgaste e o Co confere elevada tenacidade e resistência ao impacto. A sinterização do metal duro esta baseada nos mecanismos associados ao surgimento da fase líquida, mas significativas mudanças microestruturais ocorrem no estado sólido. Neste trabalho a sinterização em fase sólida do metal duro foi estudada. Para obtenção de uma mistura homogênea foi utilizada moagem de alta energia. As amostras foram compactadas e sinterizadas em forno resistivo com atmosfera de hidrogênio. O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a sinterização do material a uma temperatura inferior a usual, para o conhecimento sobre sinterização e sua contribuição na formação da microestrutura e propriedades. Os valores de densidade mostram que uma parte do processo de densificação ocorre no estágio inicial de sinterização. Isto é explicado pela formação de aglomerados de WC e Co. Inicialmente a fase ligante se espalha sobre as partículas de WC, formando então os aglomerados, resultando na contração e densificação do material.

Palavras-chave: Metal duro; sinterização no estado sólido; moagem de alta energia

Abstract:

The hard metal is a composite material of great importance because of its properties, which combine high hardness and wear resistance with toughness. The hard metal WC-Co is compound of different phases: the brittle phase (tungsten carbide) and binder phase (cobalt). The particles of WC offer wear resistance and Co gives high impact resistance and toughness. The sintering of hard metal is based on the mechanisms associated with the appearance of liquid phase, but a significant microstructural change occurs in solid state. In this work the sintering of hard metal in the solid state is studied. Mechanical alloying was used to obtain a homogeneous mixture. The samples were compacted and sintered in resistive furnace with hydrogen atmosphere. The sintering of hard metal in the solid phase indicated how the microstructural of the material is developing and the values of density show that part of the densification process occurs in the initial stage of sintering. This is explained by the formation of agglomerates of WC and Co. Originally the binder phase spreads over the particles of WC, and then the agglomerates are formed, resulting in shrinkage and densification of the material.

Keywords: Hard metal; solid state sintering; mechanical alloying

*E-mail: camila.torres@ufrgs.br (C. S. Torres)

1. Introdução

Metal duro é o nome dado a um compósito de carbetos de tungstênio desenvolvido na Alemanha em 1923 por Karl Schröter, frente a necessidade na época de materiais com alta resistência ao desgaste, alta dureza e boa tenacidade. Este material que possui como carbetos principal o WC foi usado primeiramente como matriz para processamento de filamento de lâmpadas incandescentes, porém seu potencial como ferramenta de corte foi logo reconhecido [1].

O metal duro é um compósito que consiste em uma fase dura, que possui alta dureza, resistência mecânica e uma fase ligante que confere tenacidade e plasticidade ao material. A fase dura consiste em grãos de carbetos de tungstênio (WC), elemento principal, mas em algumas aplicações são adicionadas pequena quantidade de carbetos refratários, tais como: TaC, MoC, NbC ou TiC para melhorar a dureza a quente e a resistência ao desgaste. A fase ligante consiste de cobalto ou níquel, mas também pode ser substituída por ferro [2].

A produção do metal duro consiste na mistura dos pós (carbetos e metal ligante) e na moagem em moinhos que podem ser de baixa ou de alta energia. A moagem normalmente é feita em meio líquido orgânico, para evitar a oxidação. Após a moagem o líquido é retirado por secagem. Em seguida a mistura segue a rota convencional da metalurgia do pó na qual os pós são compactados e sinterizados [3].

A moagem de alta energia vem sendo estudada desde os anos 60 e apresenta uma vasta aplicação no que se refere à produção de compósitos e ligas comerciais importantes, tais como: carbetos, silicetos, nitretos, boretos de metais de transição; em virtude, principalmente, da eficiência das misturas em nível atômico, por consequência do intenso trabalho mecânico efetuado sobre os materiais constituintes [4].

As propriedades físicas destes compostos dependem de suas características microestruturais, como tamanho de grão, forma do grão e fração de volume da fase dura, também é conhecido que a resistência ao desgaste é de 5 à 10 vezes maior do que ferramentas típicas de aço [5].

As propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização, que por sua vez é influenciada pelas características dos pós

iniciais: WC e Co. A quantidade de cobalto está diretamente relacionada com as propriedades do metal duro, ou seja, quando a quantidade de cobalto é aumentada a dureza do material diminui e a resistência à fratura aumenta [6]. O aumento da dureza sem comprometer a tenacidade e elevada resistência ao desgaste são as principais propriedades mecânicas desejadas na fabricação desses produtos estruturais [7].

Para obtenção do metal duro WC-Co o processo utilizado pela indústria é o da sinterização por fase líquida do pó de carbetos de tungstênio com o pó de cobalto, na temperatura de aproximadamente 1500°C [8]. A Figura 1 mostra um diagrama pseudo-binário do WC-Co, este sistema tem uma reação eutética ternária em 1245°C, onde o cobalto é fundido e difunde entre os grãos de carbetos de tungstênio, isto envolve uma contração linear de 25 a 30% atingindo a densidade desejadas [9].

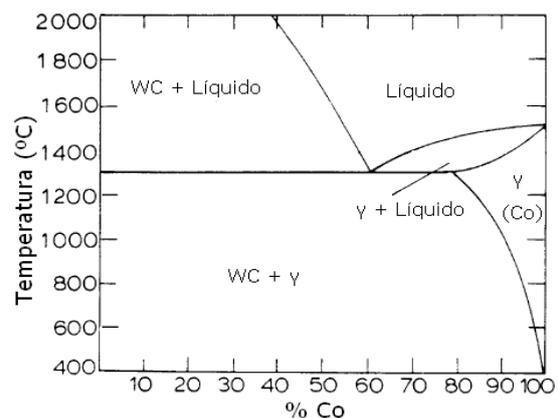


Figura 1. Diagrama de fases WC-Co [9].

Neste estudo foi analisado o comportamento do metal duro durante a sinterização. O processo de densificação, como o cobalto evolui na formação da microestrutura e como a sinterização depende das condições de temperatura foram investigadas. O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a sinterização do material a uma temperatura inferior a usual, para o conhecimento sobre sinterização e sua contribuição na formação da microestrutura e propriedades.

2. Materiais e Métodos

2.1. Matérias-Primas

Os materiais utilizados neste trabalho foram pós de WC e Co adquiridos da Alfa Aesar. Após

a caracterização dos pós de partida, foi preparada uma mistura na proporção de 80% de WC e 20% de Co. As características dos pós utilizados são listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos pós utilizados.

Pó	Grau de Pureza de Partícula	Tamanho de Partícula	Formato
WC	99%	< 37 μm	Irregular
Co	99,5%	< 37 μm	Poroso

2.2. Condições de Moagem

Os pós foram submetidos à moagem de alta energia em um moinho do tipo atritor, para obtenção de uma mistura homogênea. Parafina foi utilizada como lubrificante na etapa de compactação, para diminuir o atrito entre as partículas de pó e, entre o pó e a matriz [11]. A quantidade de parafina usada foi de 1,5 % da massa total. Os pós foram moídos via úmida em heptano, utilizando esferas de alumina e velocidade rotacional de 800 rpm por um período de 5 horas, sob atmosfera de argônio.

2.3. Compactação e Sinterização

Após a moagem, o heptano foi eliminado por secagem em estufa a 60°C. Em seguida os pós foram peneirados e compactados em matriz cilíndrica com diâmetro de 13mm, por prensagem uniaxial a frio a 300 MPa. As amostras foram sinterizadas segundo o perfil de tempo e temperatura apresentado na Figura 2. A sinterização ocorreu em forno resistivo com atmosfera de hidrogênio.

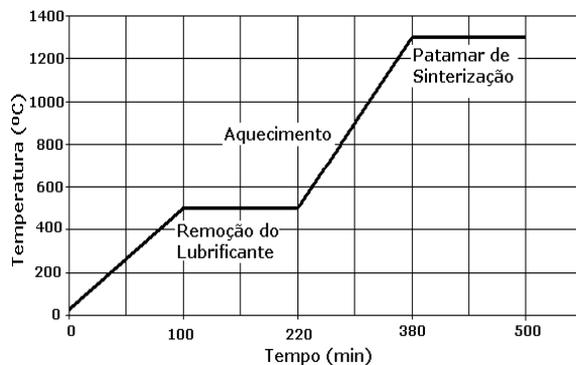


Figura 2 - Gráfico indicando o perfil de temperatura utilizado na sinterização da amostra.

2.4. Técnicas de Caracterização

Os pós de trabalho foram caracterizados quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. A análise microestrutural foi feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu modelo SSX-550. Uma análise química também foi realizada via EDS (*Energy Dispersive System*) que permite determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras sinterizadas, a partir da emissão de raios X característicos [12]. Nas amostras compactadas e sinterizadas foram realizadas medidas de contração volumétrica e medidas de densidade pelo método de Arquimedes.

Para a determinação da compressibilidade foram confeccionados corpos de prova em matriz cilíndrica sendo utilizada uma máquina de ensaios universal marca Kratos com capacidade máxima de 10 tonf. A aquisição dos dados adquiridos pelos sensores (célula de carga e sensor de deslocamento tipo *lvdt*) foi realizada através do sistema Spider 8, da HBM, com o uso do programa Catman Express.

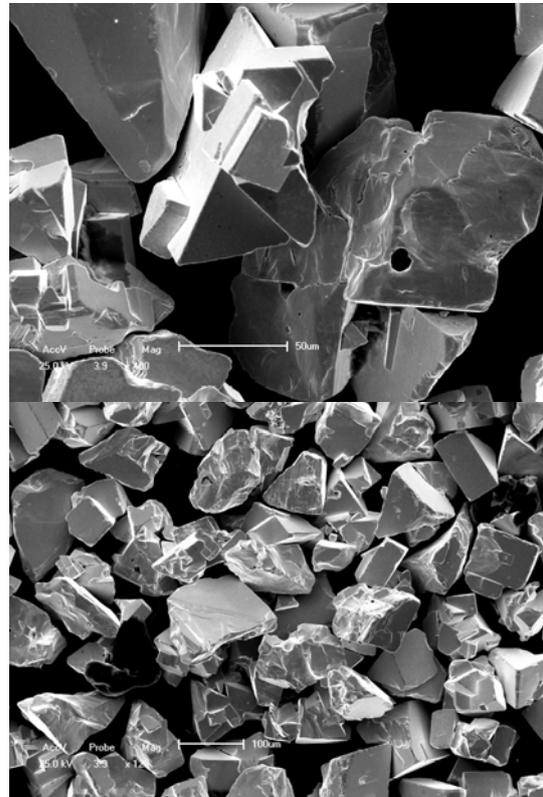


Figura 3 - Micrografia do pó de WC.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos Pós de Partida

A Figura 3 apresenta a micrografia do pó de WC obtida por microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar o estado de aglomeração do material, a morfologia facetada de seus cristais e certa homogeneidade no tamanho de partículas.

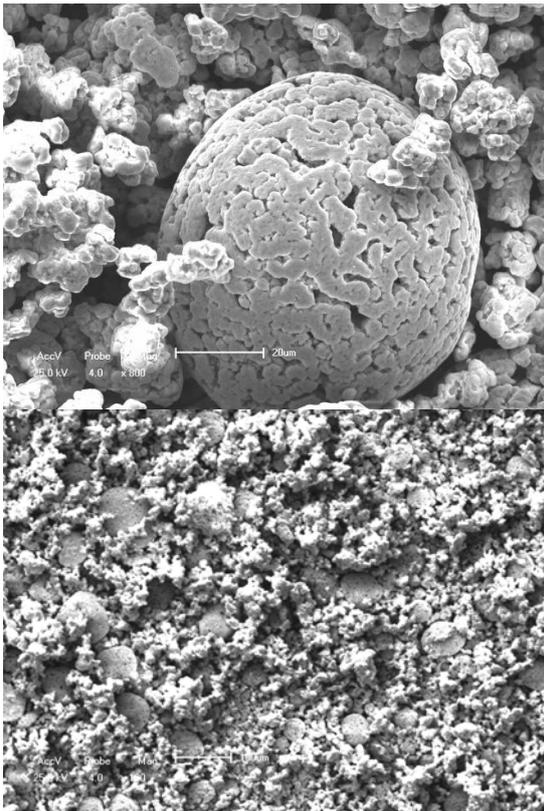


Figura 4 - Micrografia do pó de Co.

A Figura 4 mostra a micrografia do pó de Co obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível observar a forma típica e o estado de aglomeração do material.

Nota-se para o Co, que as partículas possuem morfologia arredondada e porosa com heterogeneidade nos tamanhos de partículas. Além disso, observa-se também partículas agregadas com tamanho maior, de aproximadamente 75 μm .

3.2. Compressibilidade e Densidade

A compressibilidade do pó é uma propriedade inerente a cada material, sendo um método bem usado no controle de qualidade e

no controle de produção do pó metálico, por meio de construção de curvas de compressibilidade.

Na Figura 5 podemos observar o efeito da pressão de compactação na densidade relativa das amostras. A amostra apresentou uma curva típica de compressibilidade, na qual a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação, enquanto que a inclinação da curva diminui com o aumento da pressão.

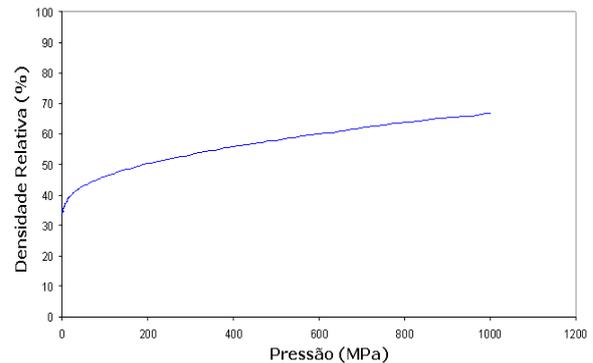


Figura 5 - Curva de compressibilidade da misturas de WC-20Co.

Em pós dúcteis a principal etapa de densificação é a compactação, mas em materiais duros (cerâmica, tungstênio e ligas, compostos particulados) a principal etapa de densificação é a sinterização. Assim, é necessário maior sinterabilidade dos materiais duros, devendo-se adaptar com as elevadas variações dimensionais que ocorrem durante a sinterização [11].

A densificação é um fator importante na produção de materiais obtidos via metalurgia do pó. Os valores de densidade relativa das amostras foram de 56,35% para a amostra compactada e 69,1% para a amostra sintetizada.

3.3. Análise Microestrutural

Como o composto WC-Co tem uma reação eutética ternária em 1275 $^{\circ}\text{C}$, isto nos permite analisar o estágio inicial da sinterização, quando o ligante apenas começa o processo de espalhamento.

A Figura 6 apresenta as micrografias da amostra sinterizada. É possível observar a formação e fluxo de cobalto (parte clara) que molha o carbetto de tungstênio, se espalha e une as partículas por pressão capilar, causando uma densificação parcial.

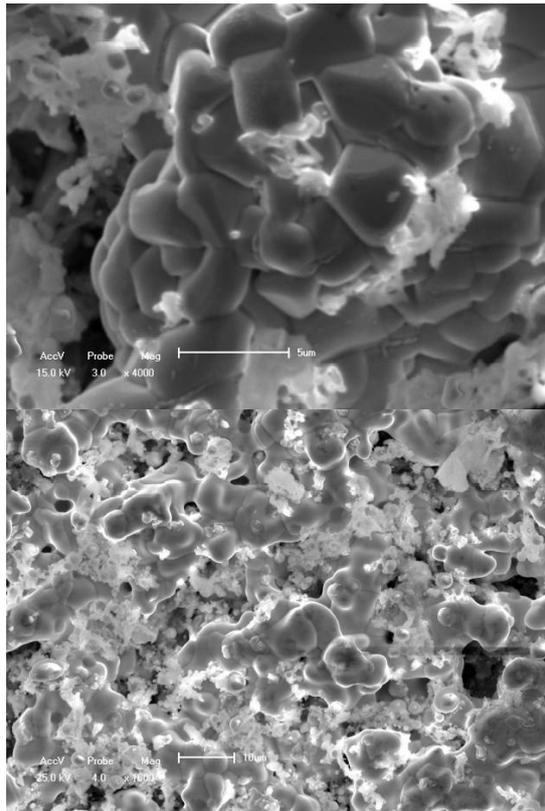


Figura 6 - Micrografia da amostra de WC-10Co sinterizada.

A Figura 7 mostra o EDS, no qual é possível visualizar o pico de alumínio, isso é explicado pela contaminação da amostra pelas partículas de alumina proveniente dos corpos de moagem. Essa contaminação ocorre devido ao desgaste das esferas durante as colisões de alta energia. Com o desgaste o material que compõe os corpos de moagem passa para os pós [8]. Sempre que possível é desejável que o material dos corpos de moagem seja o mesmo dos pós, para evitar contaminações.

3.4. Modificações Dimensionais

Na sinterização ocorre, normalmente, uma deformação do compactado, que se contrai. A retração volumétrica sofrida pela amostra sinterizada foi de 38,16%. A mudança dimensional decorrente da sinterização esta ligada ao processo de diminuição da área superficial do sistema. Quando os poros existentes no interior do material são eliminados, ocasionando uma densificação, para isto, a contração da estrutura deve ocorrer.

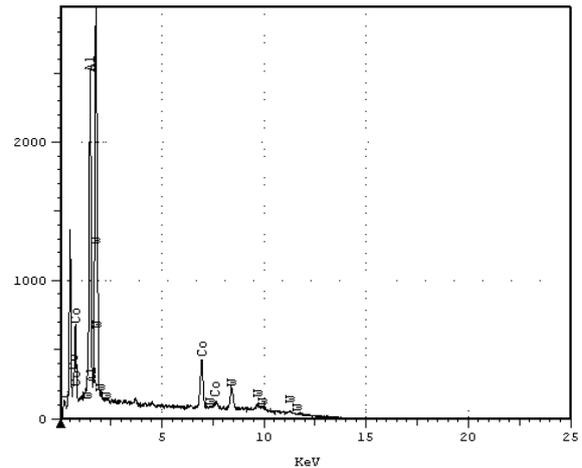


Figura 7. EDS da amostra sinterizada.

4. Conclusões

Este experimento revelou detalhes sobre a microestrutura do metal duro durante a sinterização, como as partículas de cobalto se espalham ao redor do carbeto de tungstênio e como parte da densificação pode ocorrer em temperaturas inferiores a de fusão do ligante.

As amostras sofreram contaminação pelos corpos de moagem de alumina, sendo necessária a modificação por outro material.

Os valores de densidade relativa das amostras, foram de 56,35% para a amostra compactada e 69,1% para a amostra sinterizada.

De acordo com a curva de compressibilidade do material, foi confirmado que a principal etapa de densificação do metal duro é a sinterização. O uso de uma pressão de compactação de 300 MPa permitiu uma boa densificação a verde das amostras, sem comprometer o ferramental utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP, a CAPES e a empresa IMER, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- [1] Rodrigues M., Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.
- [2] Gomes C.M.F., Silva A.G.P., GOMES U.U. e HOLANDA J.N.F., Carbeto Cementado Dopado com Óxido de

- Lântanio Sinterizado à Vácuo, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 26, No. 3, pp. 127-130, 2007.
- [3] Rodrigues, M.F., Bobrovnichii, G.S., Quintanilha, R., Cândido, R., Silva, G. e Filgueira, M., Sinterização da Liga WC/10Co Por Altas Pressões. Revista Matéria, Vol. 11, No. 3, pp. 174 – 180, 2006.
- [4] Guedes B. C. F., Silva A. S. S., Martinelli, A. E., Nascimento, R. M., Melo, D. M. A., Gomes, U. U. Moagem De Pós Compósitos Para Sinterização De Aços Reforçados Por Adição De Carbetos. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
- [5] Kim C., Microstructural-Mechanical Property Relationships in WC-Co Composites. Ph.D Tesis, University Pittsburgh., USA, 2004.
- [6] Edwards, E. R. Estudo da Formação de Interface de Boreto para a Deposição de Diamante CVD sobre Carboneto de Tungstênio. Tese. INPE, São José dos Campos, 2008.
- [7] Zhang, F. L., Wang C. Y. E Zhum M., Nanostructured WC/Co composite Powder Prepared By high energy Ball Milling. Scripta Materialia, Vol.49, pp. 1123-1128, 2003.
- [8] Milheiro F., Produção e Caracterização de Pós Compósitos Nanoestruturados do Metal Duro WC-10Co por Moagem de Alta Energia, Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.
- [9] Sands, R.L. E Shakespeare, C.R., Powder Metallurgy: Practice and Applications. CRC Press, Cleveland, 1966.
- [10] Pinto, G. B., Análise do Efeito do Tempo de Moagem de Alta Energia no Tamanho do Cristalito e Microdeformação da Rede Cristalina do WC-Co. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [11] Galiotto A., Estudo da Sinterabilidade de Materiais Ferrosos Contendo Elevados Teores de Sulfetos como Aditivos. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [12] Duarte L. C., Juchem P. L., Pulz G. M., Brum T. M., Chodur N., Liccardo A., Fischer A. C. E Acauan R. B., Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. Pesquisa em Geociências, Vol.30, No. 2, pp.3-15, 2003.