

SINTERIZAÇÃO DA LIGA WC/10Co POR ALTAS PRESSÕES¹

Márcio Ferreira Rodrigues²
Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii³
Ronaldo Quintanilha⁴
Rodolfo Cândido⁵
Gilbert Silva⁶
Marcello Filgueira⁷

Resumo

Ligas de metal duro (WC/Co) são geralmente processadas pelas técnicas da metalurgia do pó, que compreende mistura dos pós elementares, compactação e sinterização por fase líquida, com ou sem a posterior prensagem isostática a quente (HIP). Uma nova rota de processamento de metal duro é aqui apresentada – chamada de altas pressões e altas temperaturas (HPHT). Neste trabalho foi estudada a sinterização da liga WC/10%pesoCo a 5GPa, nas temperaturas de 1200-1300-1400°C, para os tempos de 1-2 minutos. Os melhores resultados obtidos foram densidade =95,6%, dureza HV45 =10GPa e tenacidade à fratura $K_{Ic} = 11\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Palavras-chave: Sinterização HPHT; Metal duro; Dureza; Tenacidade à fratura.

HIGH PRESSURE SINTERING OF THE WC/10CO ALLOY

Abstract

Hardmetal is usually processed by the conventional powder technology techniques: mix of WC + Co powders, compacting, and liquid phase sintering. A new method to process hardmetal parts are described here. Parts of WC-10%wt Co were processed by using high pressure □ high temperature sintering. It was used the pressure of 5GPa, temperatures of 1200-1300-1400°C, and times of 1-2 minutes of sintering. The best results was density =95,5%, hardness HV45 =10GPa and fracture toughness of $K_{Ic} = 11\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Key words: HPHT sintering; Hardmetal; Hardness; Fracture toughness.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGECM) da UENF

³ Prof. Titular. Chefe do Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/CCT/UENF

⁴ Engenheiro – Técnico do LAMAV/CCT/UENF

⁵ Formando do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UENF

⁶ MSc. Pesquisador do Deptº de Engenharia de Materiais - DEMAR/FAENQUIL

⁷ Prof. Associado. Coordenador do PPGECM

1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta do tungstênio (W), em 1781, por Scheele, levou cerca de cem anos para que a primeira síntese de carbeto de tungstênio (WC) fosse realizada, por Moissan. Foram feitas várias tentativas de produzir materiais à base de WC via a rota de fusão, embora todas sem sucesso, devido à elevada fragilidade do material. Após isto, foi verificado que a rota adequada seria através da mistura de pós de WC e de Co (cobalto), produzindo um compósito, chamado carbeto cementado, de elevada dureza combinada com uma satisfatória tenacidade. Este novo material apresentou elevada resistência à abrasão, e usinava aços rapidamente, sendo, portanto, alvo de rápido desenvolvimento.^[1] Após isto, o WC e ligas WC/Co foram utilizados em vários materiais e aplicações, e mais recentemente em coberturas e filmes.^[2]

As ligas de metal duro são processadas via sinterização por fase líquida, as quais consistem de um carbeto refratário de elevada dureza, embebido numa matriz tenaz de Co.^[3,4] Estas ligas são extensivamente utilizadas em aplicações que demandem resistência à abrasão (por exemplo: ferramentas de corte, matrizes de conformação, equipamentos de perfuração, dentre outros).

O Co é o ligante mais utilizado em metal duro devido às suas elevadas molhabilidade e solubilidade para com o WC, aliada a boas propriedades mecânicas.^[5] O teor de Co no metal duro pode variar, dependendo da aplicação, mas é em geral inferior a 15% em peso.^[6]

Como dito, o processamento de ligas de metal duro se dá pelas rotas convencionais da metalurgia do pó, onde os pós elementares são cominuídos, misturados e granulados, compactados e sinterizados. A sinterização é normalmente realizada a vácuo ou a baixa pressão de gás inerte ou redutor (em torno de 0,1MPa), mas recentemente vem sendo largamente empregado a HIP (em torno de 100MPa) – após a sinterização convencional, ou o ciclo único de sinterização a média pressão de gás (1,5 a 10MPa). Através da aplicação de pressão em alta temperatura, estes dois processos citados assistem na remoção parcial ou total de poros na microestrutura.^[7]

Este trabalho apresenta uma tentativa exploratória de processar a liga WC-10%pesoCo, de agora em diante chamada WC/10Co, através de uma rota alternativa, denominada HPHT – altas pressões e altas temperaturas, onde a sinterização ocorre em intervalos tempos muito curtos. Neste processo original, nenhum agente lubrificante ou aglomerante orgânico é utilizado (em contraste com as demais técnicas de processamento de metal duro), e nenhum outro tratamento pós-sinterização é necessário, tal qual o HIP.

2 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura1 mostra a rota empregada para processar a liga WC/10Co. Os pós de grau comercial de WC (formato prismático convencional) e Co (forma de esponja e irregular), ambos de tamanho médio de partícula de 5 μ m, foram adquiridos da Derivata Ind. Com. – o que caracteriza os materiais de partida do metal duro na classe grosso. Estes pós foram misturados manualmente na estequiometria desejada. A densidade teórica desta liga é de 14,6g/cm³. A mistura (cada amostra de 1g) foi posta dentro de um cilindro vazado, de grafite, o qual atua como aquecedor (passagem de corrente direta), e então montado dentro de uma cápsula de calcita –

responsável pela formação da gaxeta, que garante a distribuição homogênea da alta pressão nas amostras. As sinterizações foram realizadas em prensa a quente especial (Ryazantypressmash - O138B - 2500tons) – escala industrial, normalmente utilizada na síntese de diamantes. Foram obtidos sinterizados cilíndricos, de diâmetro e altura de aprox. 4mm. A Tabela 1 mostra os parâmetros da sinterização assistida por alta pressão.

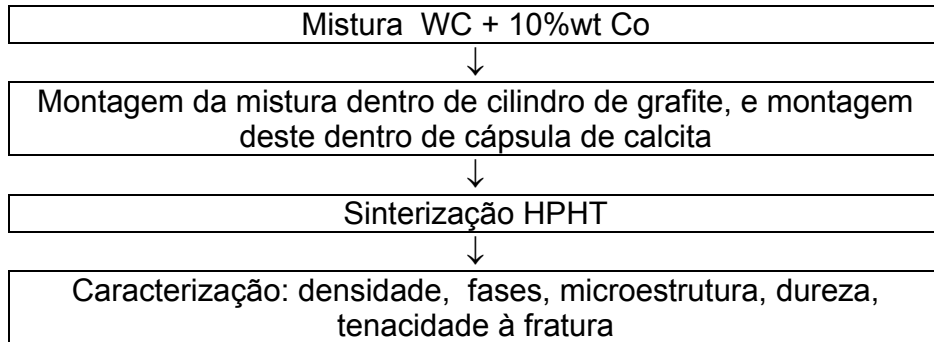


Figura 1. Rota experimental adotada no presente trabalho.

Tabela 1. Parâmetros das sinterizações HPHT.

Número de amostras	P/T/t	Número de amostras	P/T/t
4	A: 5GPa/1200°C/1min.	4	D: 5GPa/1200°C/2min.
4	B: 5GPa/1300°C/1min.	4	E: 5GPa/1300°C/2min.
4	C: 5GPa/1400°C/1min.	4	F: 5GPa/1400°C/2min.

As densidades dos sinterizados foram determinadas pelo método de Arquimedes, medindo-se as massas das amostras em balança Scaltec SBC 31 – 0,0001g. Os ensaios de dureza Vickers (HV) foram conduzidos em durômetro PANTEC RBS, aplicando uma carga (P) de 45kgf, e usando a equação 1. Este procedimento foi realizado 5 vezes em cada amostra, para fins de confiabilidade dos resultados obtidos. A tenacidade à fratura (K_{1c}) foi determinada de acordo com o método proposto por Shetty e colaboradores [8], via uso da equação 2.

$$HV = 0,189 \cdot \frac{P}{d^2} \quad \text{eq.1}$$

Onde d é o comprimento médio da diagonal de impressão (mm).

$$K_{1c} = 0,0889 \times \sqrt{\frac{HV \times P}{4l}} \quad \text{eq.2}$$

Onde l é o comprimento da trinca formada no plano superficial (m).

Para verificar se houve dissolução do grafite do cilindro aquecedor nas amostras, ou a formação de fases durante a sinterização, foram feitas difração de raios-X (DRX) em cada amostra (difratômetro Seifert URD 65, rad. $\text{CuK}\alpha$ – 0,03°/s). Aspectos microestruturais foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Zeiss DSM 962), para tanto, as amostras foram lixadas e polidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Estrutural

A Figura 2 mostra os difractogramas obtidos para as amostras sinterizadas nas 6 condições descritas. Claramente observa-se que não há qualquer diferença entre os perfis de cada amostra. São observados os picos relativos ao WC e ao Co, apenas. Entretanto, quando analisamos os difractogramas de cada amostra em separado, para melhor resolução (Figura 3 - DRX da amostra F, sinterizada a 5GPa/1400°C/2min.), observamos que durante a sinterização ocorreu a formação, mesmo que em pequenas quantidades (picos de baixa intensidade), da fase Co_3W para as amostras sinterizadas por 2 minutos, a 1300 e 1400°C, a qual é deletéria às propriedades mecânicas do metal duro.

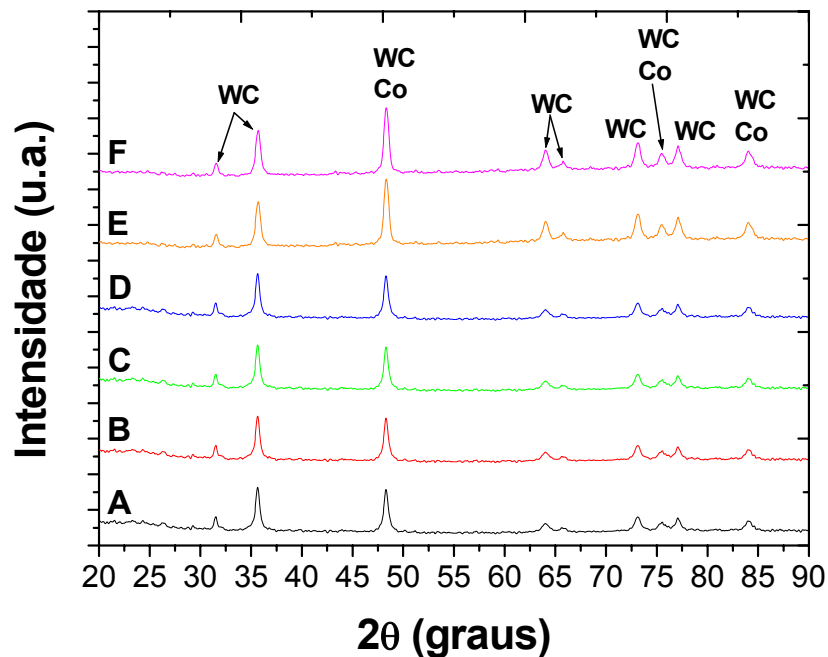


Figura 2. Difractogramas de raios-X das amostras de WC/10Co sinterizadas via HPHT.

parte, solubiliza-se nos grãos de WC, formando novos compostos (no caso Co_3W), deixando em seus locais originais uma porosidade residual.

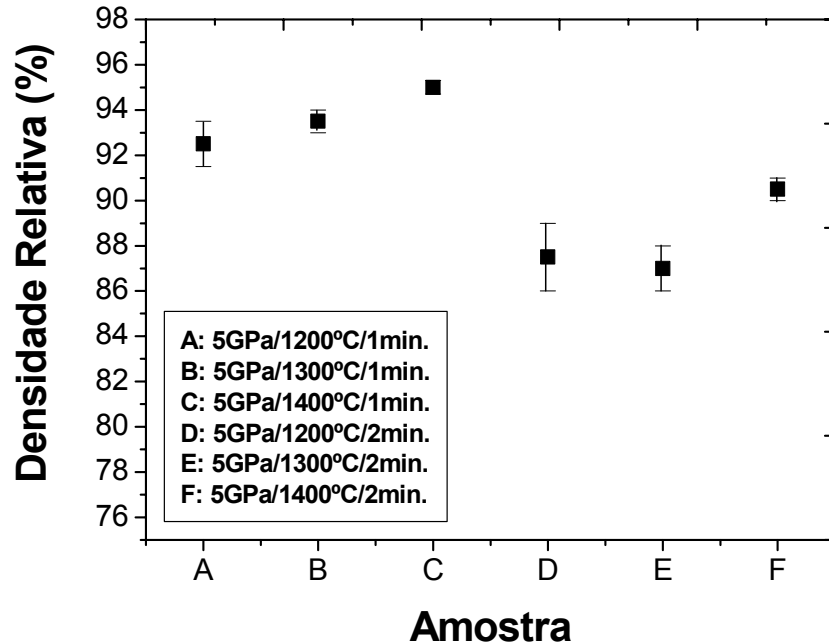


Figura 4. Densidades relativas das amostras de WC/10Co sinterizadas via HPHT.

3.3 Dureza e Tenacidade à Fratura

A Figura 5 mostra que os melhores resultados de dureza foram encontrados para as amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. e 5GPa/1200°C/2min., correspondendo a $\text{HV}_{45}=10\text{GPa}$.

Conforme visto no item 3.1, as amostras sinterizadas durante 1 minuto não apresentaram a fase Co_3W , pois o tempo foi curto para a difusão. Por outro lado, para conseguir propriedades mecânicas satisfatórias, se fez necessário o uso da temperatura mais elevada – 1400°C, para o tempo de 1 minuto. Já para a sinterização durante 2 minutos ocorre o oposto, onde temperaturas mais elevadas propiciaram a formação da fase Co_3W , reduzindo drasticamente a dureza, aliada à densificação insatisfatória destas amostras. Assim sendo, para o tempo de 2 minutos, a melhor temperatura de sinterização foi de 1200°C, pois nestas condições não houve a formação da fase Co_3W .

O mais elevado resultado de tenacidade à fratura, $K_{\text{IC}}=11\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, foi encontrado para as amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. Entretanto pode-se observar que os resultados de K_{IC} não foram marcadamente influenciados pelas condições de sinterização, a despeito da densidade e da dureza, o que sugere que a mesma é governada pelo teor de cobalto e sua distribuição no sinterizado, ao invés do WC e demais fases tenham sido formadas durante a sinterização.

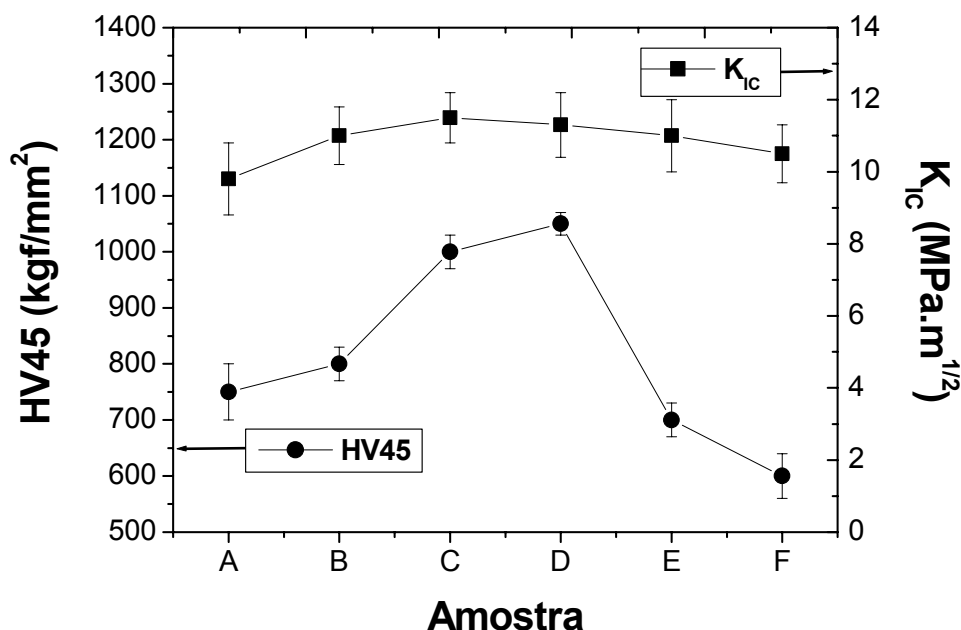


Figura 5. Dureza e tenacidade à fratura das amostras de WC/10Co.

Assim, neste estudo, as amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. foram as que apresentaram globalmente os melhores resultados, pois empata nos resultados de dureza e tenacidade com as amostras sinterizadas a 5GPa/1200°C/2min., e apresentaram maior densificação, da ordem de 95,5%. Para efeito comparativo, ao analisarmos o trabalho feito por Scieszka,^[10] onde foram sinterizadas convencionalmente amostras de metal duro, as mesmas apresentaram dureza HV=11GPa e tenacidade à fratura K_{IC}=12,8MPa.m^{1/2}, indicando que neste trabalho conseguiu-se amostras sinterizadas via HPHT com propriedades mecânicas satisfatórias.

3.4 Microestrutura

As Figuras 6 e 7 ilustram, respectivamente, o aspecto microestrutural das amostras sinterizadas a 5GPa/1400°C/1min. e 5GPa/1400°C/2min. Pode-se observar a microestrutura típica do metal duro, com o coalescimento de algumas partículas de WC (partículas claras), pequena porosidade (preto), e distribuição do cobalto (cinza escuro). Nota-se uma microestrutura mais homogênea na Figura 7, a qual apresenta uma maior distribuição do cobalto, e com lagos de Co da ordem de 5 a 15µm, quando comparada à microestrutura apresentada pela Figura 6, onde os lagos de Co são da ordem de 10 a 25µm. Entretanto, observa-se na Figura 7 a presença de uma fase cinza clara (com a aparência de manchas), uniformemente distribuída. Atribuímos ser esta a fase Co₃W, identificada no difractograma da Figura 3.

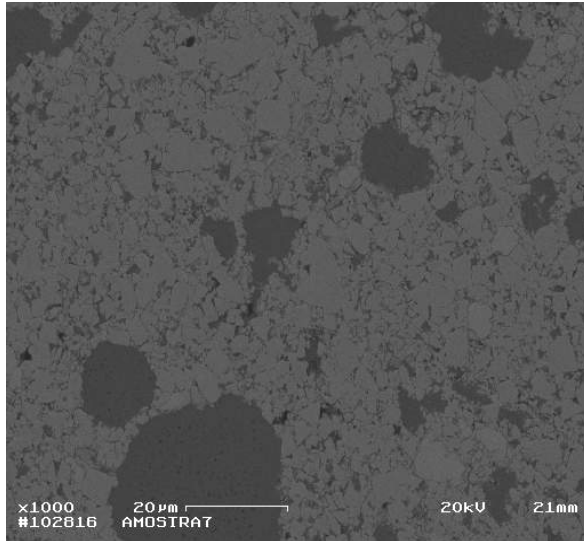


Figura 6. Micrografia da amostra de WC/10Co sinterizada a 5GPa/1400°C/1min.

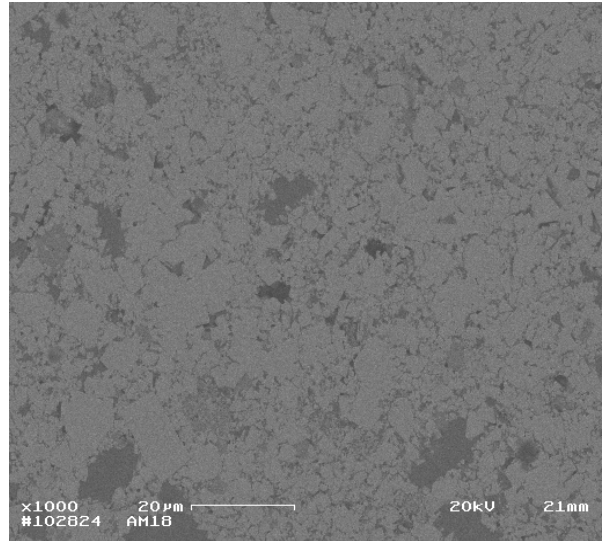


Figura 7. Micrografia da amostra de WC/10Co sinterizada a 5GPa/1400°C/2min.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se neste trabalho que é possível sinterizar metal duro via altas pressões, considerando os seguintes pontos:

1. A fase Co_3W surge para maiores tempo e temperaturas de sinterização termobárica;
2. Tempos maiores de sinterização promovem maior difusão do Co, o qual se solubiliza no WC, resultando em porosidade residual, e em formação de Co_3W ;
3. Os lagos de cobalto reduzem as propriedades mecânicas;
4. A melhor condição de sinterização estudada foi de 5GPa/1400°C/1min., promovendo a densificação de 95,5%, $\text{HV}_{45}=10\text{GPa}$, e $K_{\text{IC}}=11\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, compatíveis com a literatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, processo nº E-26/170.571/2004, e ao TECNORTE.

REFERÊNCIAS

- 1 Exner, H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev.* 4 (1979) 194.
- 2 Hugosson, H.W.; Engqvist, H. The connection between the electronic structure and the properties of binderless tungsten carbides. *Int. J. Ref. Met. H. Mater.* 21 (2003) 55-61.
- 3 McColm, I.J. *Ceramic science for materials technologists*. New York: Chapman and Hall. 1983. 321p.
- 4 Schwarzkopf, P.; Kieffer, R. *Cemented carbides*. New York: MacMillan. 1986.
- 5 Hanyaloglu, C.; Aksakal, B.; Bolton, J.D. Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt bonded hardmetals. *Mater. Characterization.* 47 (2001) 315-322.
- 6 Frykholm, R.; Jansson, B.; Andrén, H.-O. The influence of carbon content on formation of carbo-nitride free surface layers in cemented carbides. *Int. J. Ref. Met. H. Mater.* 20 (2002) 345-353.
- 7 North, B.; Pfouts, W.R.; Greenfield, M.S. Pressure sinter and HIP on cemented carbides. *Metal Powder Report. PM Special Feature.* (1991) 40-45.
- 8 Shetty, D.K. et al. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1973-1982.
- 9 Shi, X.L. et al. Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 392 (2005) 335-339.
- 10 Scieszka, S.F. The wear transition as means for hardmetal fracture toughness evaluation. *Int. J. Ref. Met. H. Mater.* 19 (2001) 101-108.