

# ANÁLISE MICROESTRUTURAL E DE FASES DE UM CARBETO CEMENTADO DOPADO COM TERRA-RARA SINTERIZADO POR FASE LÍQUIDA <sup>1</sup>

*Cristiane Maria Fernandes Gomes* <sup>2</sup>

*Angelus Giuseppe Pereira da Silva* <sup>3</sup>

*Uilame Umbelino Gomes* <sup>4</sup>

*José Nilson França de Holanda* <sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho tem como objetivo principal a caracterização microestrutural e de fases de carbeto cementado (WC/10Co) dopado com terras-raras ( $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ ). Este carbeto cementado é largamente utilizado como ferramenta de corte. Foram preparadas diversas misturas de WC/10Co com adições de até 3% em peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  da fase cobalto. Os pós misturados foram submetidos a prensagem uniaxial em 200 MPa numa matriz cilíndrica ( $\phi = 10$  mm). Os compactos foram sinterizados sob vácuo em 1400°C durante 60 min. A densidade relativa das peças foi determinada. As peças sinterizadas foram submetidas a ensaios de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura via elétrons secundários. Os resultados mostraram que para as condições estudadas a adição de elementos de terra-rara influenciou positivamente a densificação do carbeto cementado WC/10Co durante o processo de sinterização. A microestrutura sinterizada das peças não sofreu modificações significativas com a adição dos elementos de terra-rara estudados.

**Palavras-chave:** Carbeto cementado; Terra-rara; Microestrutura; DRX

## MICROSTRUCTURAL AND PHASES ANALYSIS OF CEMENTED CARBIDE DOPED WITH RARE-EARTH SINTERED VIA LIQUID PHASE

## Abstract

The principal aim of this work is the microstructural and phases characterization of the cemented carbide (WC/10Co) doped with rare-earths ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ ). This cemented carbide is widely used as cutting tool. Several WC/10Co mixtures containing up to 3 wt %  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  of the cobalt phase were prepared. The mixed powders were uniaxially pressed at 200 MPa in a cylindrical matrix ( $\phi = 10$  mm). The compacts were sintered under vacuum at 1400°C during 60 min. The relative density of the pastilles was determined. The sintered pieces were submitted to X-ray diffraction and scanning electronic microscopy via secondary electron images. The results showed that to studied conditions the addition of rare-earth elements influenced positively the densification of the WC/10Co cemented carbide during the sintering process. The sintered microstructure of pieces didn't suffer significant modifications with the addition of studied rare-earth elements.

**Key words:** Cemented carbide; Rare-earth; Microstructure, XRD.

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

<sup>2</sup> *MSc. em Engenharia e Ciência dos Materiais, Doutoranda do PPGECEM-UENF.*

<sup>3</sup> *Dr. em Ciência e Engenharia dos Materiais, Professor Associado da UENF.*

<sup>4</sup> *Dr. em Física, Professor Adjunto da UFRN/DFTE.*

<sup>5</sup> *Dr. em Ciência e Engenharia dos Materiais, Professor Associado da UENF.*

## INTRODUÇÃO

Os carbeto cementados são uma classe de materiais muito duros e de alta resistência ao desgaste produzidos pela rota da metalurgia do pó tais como compactação/sinterização, prensagem a quente e sinter/HIP.<sup>(1)</sup> O carbeto cementado consiste de fina partícula de carbeto de tungstênio ligado principalmente com cobalto metálico. Existem várias composições de carbeto de tungstênio/cobalto, sendo que a composição mais usual consiste de 90% WC e 10% Co.<sup>(2)</sup> As principais aplicações deste carbeto cementado são operações de usinagem e ferramentas de corte.

Nos últimos anos, a atenção tem sido voltada para o efeito da adição de elementos de terras-raras ( $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ ) no comportamento de sinterização do carbeto cementado WC/10Co. No presente trabalho o comportamento de sinterização foi analisado em termos de densidade relativa, difração de raios-X e microestrutura. Cabe ressaltar que no Brasil, os principais depósitos de minérios de terras-raras estão localizados nos Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro.<sup>(3)</sup>

## MATERIAIS E MÉTODOS

Diversas misturas de pó de WC/10Co + terras-rara, com adições de até 3% em peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  foram preparadas (Tabela 1). Adicionalmente, foi utilizado negro de fumo com a finalidade de ajustar o teor de carbono. Uma cera parafínica foi utilizada como um lubrificante na etapa de compactação.

**Tabela 1.** Composição das ligas de metal duro contendo terras-raras (% em peso).

Massa	WC/10Co	Terra-rara	
		$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$
M0	100	0,0	0,0
M1	99,5	0,5	---
M2	99	1,0	---
M3	98,7	1,3	---
M4	98	2,0	---
M5	97,7	2,3	---
M6	97	3,0	---
M7	99,5	---	0,5
M8	99	---	1,0
M9	98,7	---	1,3
M10	98	---	2,0
M11	97,7	---	2,3
M12	97	---	3,0

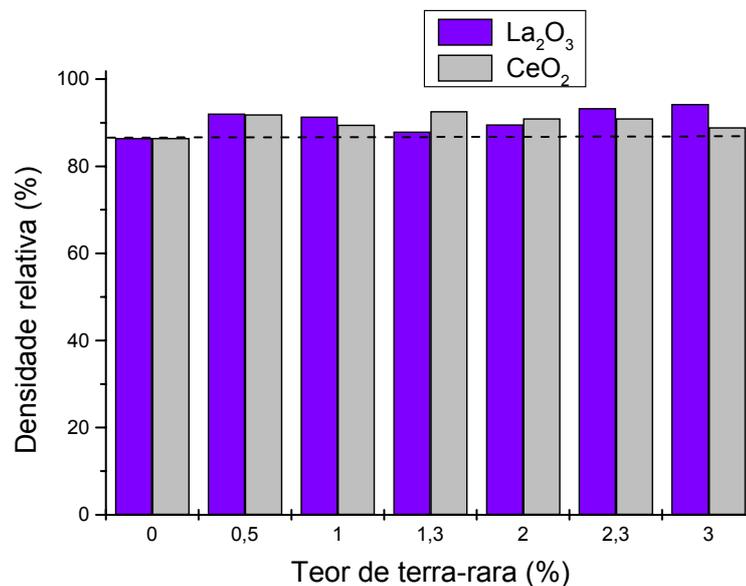
As amostras foram misturadas e homogeneizadas por meio de moagem convencional a úmido durante 72 h usando ciclohexano. Após a etapa de mistura, o ciclohexano foi eliminado por meio de secagem.

As amostras foram prensadas uniaxialmente numa matriz de aço cilíndrica ( $\phi = 10$  mm) em 200 MPa. A etapa de sinterização das amostras foi feita num forno elétrico em  $1400^\circ\text{C}$  durante 60 min. A taxa de aquecimento foi controlada para  $\cong 30^\circ\text{C}/\text{min}$ . A densidade relativa foi determinada. A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi feita através de microscópio eletrônico de varredura e difração de raios-X.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento de densificação do carbetto cementado WC/10Co como uma função da adição dos elementos de terra-rara é mostrado na Figura 1. A densidade teórica do WC/10Co é de  $14,53 \text{ g/cm}^3$ .

Tem sido relatado na literatura<sup>(4)</sup> que os carbetsos cementados são sinterizados por fase líquida. Após ser atingida a temperatura eutética, o cobalto líquido fluirá para molhar e formar um filme ao redor das partículas sólidas (WC). O filme líquido fornece uma tensão superficial, resultando no rearranjo das partículas. Como consequência, uma grande quantidade de porosidade foi eliminada da peça verde. Isto ocorreu na sinterização da amostra M0 (WC/10Co), a qual é isenta de elemento de terra-rara. Esta amostra apresentou uma densificação de 86,48%.

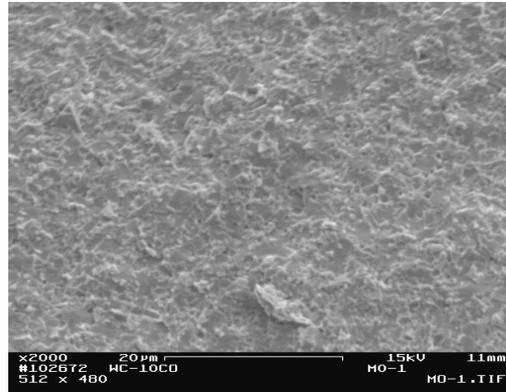


**Figura 1.** Densidade relativa das peças sinterizadas em 1400°C.

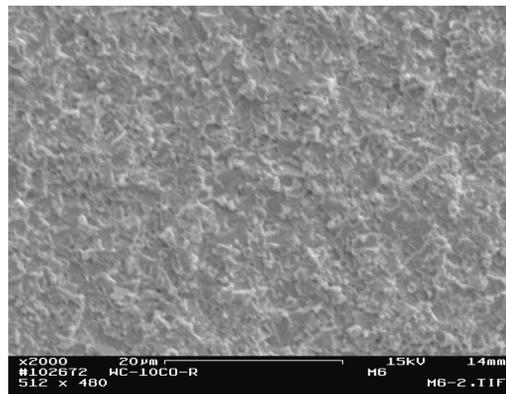
Pode ser observado na Figura 1 que as adições de óxidos de terra-rara (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>) resultam num ganho de densificação nas amostras de carbetto cementado WC/10Co. O ganho de densificação pode até ser da ordem de 8%, dependendo do conteúdo e do tipo de elemento de terra-rara adicionado. A amostra M6 (WC/10Co/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou a maior densificação na condição de sinterização empregada.

Este fato está relacionado à influência do elemento de terra-rara adicionado (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>) na fase cobalto. O elemento de terra-rara diminui o ponto de fusão da fase cobalto.<sup>(5)</sup> Além disso, a adição desses elementos também pode causar diminuição na tensão interfacial com filmes finos sendo formados por meio de adsorção na interface carbetto/cobalto líquido, resultando numa melhor condição de molhamento do cobalto. Como consequência destes processos, a temperatura de sinterização do carbetto cementado foi diminuída.<sup>(6)</sup> Assim, as amostras de terra-rara contendo carbetto cementado permaneceram mais tempo sob sinterização, o que resultou numa densificação mais efetiva.

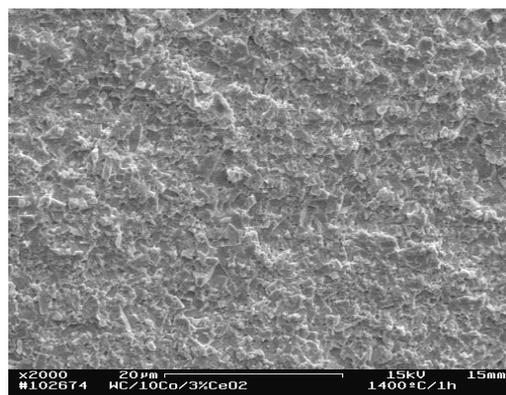
A Figura 2a-c mostra a microestrutura das amostras M0 (WC/10Co), M6 (WC/10Co/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e M12 (WC/10Co/3CeO<sub>2</sub>) sinterizadas em 1400°C/30 min. É observado que os defeitos microestruturais nas amostras de carbeta cementado são principalmente poros. Além disso, a microestrutura das amostras sinterizadas com adição de terra-rara e isenta de terra-rara é muito semelhante.



(a)



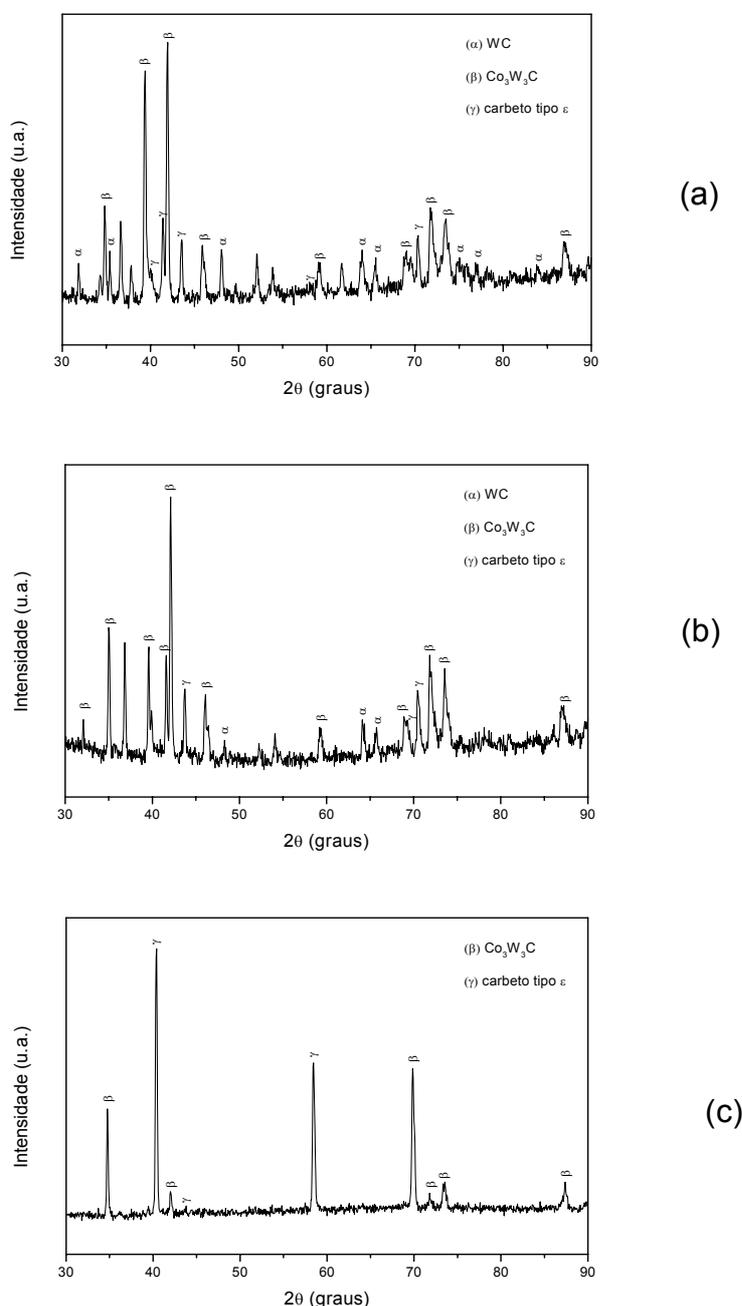
(b)



(c)

**Figura 2.** Micrografia das amostras WC/10Co sinterizadas (a) isenta de terra-rara (M0); (b) WC/10Co/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M6); e (c) WC/10Co/3CeO<sub>2</sub> (M12).

Os difratogramas do material estudado são mostrados na Figura 3. Pode ser observado que as amostras M0 (WC/10Co), M6 (WC/10Co/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e M12 (WC/10Co/3CeO<sub>2</sub>) apresentaram as seguintes fases: WC, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C e  $\gamma$ . Os picos de cobalto não foram observados devido à radiação Cu-K $\alpha$  utilizada.



**Figura 3.** Difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas em 1400°C: (a) M0 (WC/10Co), (b) M6 (WC/10Co/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e (c) M12 (WC/10Co/3CeO<sub>2</sub>).

A formação das fases intermediárias Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C e  $\gamma$  são indesejáveis, porque elas estão associadas à perda de carbono, o que torna o material mais frágil. Além do mais, o surgimento da fase  $\gamma$  pode ser o indício de uma fase do tipo carbeto  $\epsilon$  envolvendo Co e WC. Os resultados obtidos para todas as amostras sinterizadas contendo os óxidos de terra-rara são muito parecidos com os da amostra isenta de terra-rara. Assim, a formação das fases intermediárias não está associada aos elementos de terra-rara adicionados.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste estudo podem ser destacadas as seguintes conclusões:

O comportamento de sinterização do carbeto cementado (WC/10Co) foi positivamente influenciado pela adição dos elementos de terra-rara ( $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ ), sendo a adição de 3% em peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  mais efetiva. Foi observado um aumento de densificação em torno de 6-8%, dependendo dos elementos de terra-rara.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e CT-Petro/CNPQ pelo apoio dado a este trabalho. Os autores também agradecem ao Prof. Kurt Strecker (FAENQUIL/DEMAR) pelo apoio na etapa de sinterização.

## REFERÊNCIAS

- 1 White, C. Metal Powder Industries Federation and APMI International, "History of Powder Metallurgy", **Handbook of Powder Metal Technologies and Applications**, V. 7 (1998), p. 3 – 7.
- 2 Thümmler, F.; Oberacher, R. "Introduction to Powder Metallurgy", Series Editors I. Jenkins and J. V. Wood – The Institute of Materials, British Library Cataloguing – Publication Data, **Hard Metals (Cemented Carbides)**, p. 280 – 289, 1993.
- 3 Xu, C., Ai, X.; Huang, C. Research and development of rare-earth cemented carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 19, p. 159 – 168, may, 2001.
- 4 Arbilla, G., Corrêa, S.M.; Carvalho, M.S. **Ciência Hoje**, v. 21, nº 122, 1996.
- 5 Greenfield, M.; Wolfe, G. Sintering of Cemented Carbides, Carbon Control, **Powder Metal Technologies and Applications Handbook**, V.7, p.495, 1998.
- 6 Chenguang, L. Composition Morphology and Distribution of RE Element Containing Phases in Cemented Carbide, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 11, p. 295 – 302, 1992.