

APROVEITAMENTO DA RECICLAGEM DAS BIGORNAS DE METAL DURO DANIFICADAS SOB AÇÃO DE ALTA PRESSÃO ⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovnitchii ⁽²⁾
Alan M. Ramalho ⁽³⁾
Marcello Filgueira ⁽⁴⁾
Apóstolos Jean Sideris Jr. ⁽⁵⁾

Resumo

No momento atual, o tungstênio e o cobalto são os materiais que determinam o nível industrial de qualquer país. Estes metais são encontrados na natureza em quantidades não muito grandes. O aproveitamento da reciclagem do metal duro (WC+Co) de elementos da força dos dispositivos de alta pressão (DAP) é uma tarefa de elevada importância, pois o gasto do metal duro durante a fabricação de diamantes nas condições de altas pressões (até 8,0 GPa) e temperaturas (até 2000⁰C) é bastante elevado devido a curta vida útil dos elementos da força. Apesar de existirem alguns métodos já desenvolvidos de reciclagem dos metais duros a partir de elementos quebrados, o aperfeiçoamento da tecnologia de reciclagem está em foco. No presente trabalho foi proposto o método de reciclagem do metal duro a partir de elementos quebrados dos DAP tipo bigorna com concavidade central que se baseia em oxidação e posterior carbonetação do W e extração do Co, usado o meio gasoso de metano-hidrogênio sob as temperaturas até 900⁰C em forno especial. Os pós de WC e Co reciclados foram sinterizados e testados, usando os métodos comuns. As propriedades das amostras de metal duro obtidas apresentam os valores pouco baixos (3-5%) do que o metal duro inicial e podem ser reutilizados como elementos de força nos DAP.

Palavras-chave: Bigorna; Alta pressão; Reciclagem; Metal duro.

¹ 60^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia - 25 a 28 de junho de 2005 em Belo Horizonte

² Eng. Mecânico. PhD. Professor Titular LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: guerold@uenf.br

³ Eng. Mecânico. DCs. Técnico de nível superior LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: alan@uenf.br

⁴ Eng. DCs Professor LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: marcello@uenf.br

⁵ Mestrando em Engenharia de Ciências dos Materiais no Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual Norte Fluminense. E-mail: apostolosjr@aol.com.

1 INTRODUÇÃO

O tungstênio (W) e o cobalto (Co) são os metais estratégicos de alta demanda que raramente encontram-se na natureza. Nem todos os países são ricos em tungstênio e cobalto. As questões econômicas e de reciclagem ou retorno desses metais para as indústrias possuem uma grande importância atualmente.

Uma das fontes de renovação de uso é a extração de W e Co a partir de resíduos dos elementos de metal duro, formados durante a fabricação e exploração da qualquer ferramenta a base da composição WC+Co. Os países desenvolvidos alcançaram um alto nível de utilização da matéria secundária.

A quantidade de metal duro que se deve retornar para a regeneração depende da construção da ferramenta e das condições de trabalho, e o mais importante: da organização rígida da coleta de resíduos com o objetivo de não misturar as marcas de metais duros, pois pode impossibilitar a reciclagem.

De acordo com a experiência obtida para uso secundário, mais perspectivas têm os elementos de força dos dispositivos de alta pressão (DAP) destinados para produção de materiais superduros via altas pressões de 4,0 até 8,0 GPa e temperaturas até 2000 °C (Spain, 1977, p. 395-444; Bundy, 1988, p. 135-176). Por causa das condições severas de funcionamento, a vida útil dos elementos mais carregados dos DAP não supera 150 operações para peças fabricadas de WC+6%Co e 2000 operações para as peças obtidas de WC+15%Co. É importante ressaltar que o gasto do metal duro para a produção de 1000 quilates de diamante varia de 0,6 kg até 2.0 kg, dependendo da construção do DAP. Estes elementos de metal duro têm grande volume e massa, sendo mais fácil organizar a coleta sem erros e uma posterior regeneração a partir de materiais de mesmas marcas.

Entre os métodos conhecidos de retratamento de resíduos de metal duro, três são mais utilizados: “oxidante – renovante”; “de zinco” e “hidrometalúrgico” (E. Lassner, W-D. Schubert, 1999, p 377-385). Os primeiros dois métodos são utilizados somente para a recuperação de algumas marcas de metal duro (empregado em ferramentas) que possuem partes quebradas muito limpas. (Priit et al., 2000, p. 41-51; Bondarenko, 2000, p. 41).

Mas, do ponto de vista racional, o método “hidrometalúrgico” do retratamento dos resíduos em pedaços e em pó de metal duro é mais eficaz. Este método é complicado e permite reciclar os resíduos que contém até 50 % do W, mas serve somente para as ferramentas de corte e não para peças de massa elevada.

Os demais métodos de reciclagem de resíduos de metais duros (Venkateswaran, 1996, P. 263-270; Palant, 1998, p. 83-90) baseados em fusão com sais, na aplicação de cloro, na extração de Co em fusão com Zn (com destilação posterior do Zn) e em eletroquímica, são bem mais complicados. Estes possuem muitas etapas e pequena produtividade, além de serem trabalhosos, pouco econômicos e de algumas vezes não poderem ser aplicados por motivos particulares variados (ecologia, complexidade de equipamentos, utilização de reagentes raros, etc) (Decesare, 1982, p. 169-178; Toeniskoetter, 1966, p. 2205-2208).

Em conformidade com resultados de muitos trabalhos publicados, o meio gasoso mais adequado para carbonetação do W é o metano-hidrogênio. Mas, a análise destes trabalhos está mostrando que as composições utilizadas não garantem a regulação segura do teor de carbono nos pós regenerados.

Provavelmente sem a solução deste problema, não será possível obter as vantagens da aplicação dos meios gasosos para carbonetação. Possivelmente por esta razão, as questões do desenvolvimento tecnológico e da utilização, na prática,

da reciclagem dos resíduos dos metais duros, foram solucionadas somente para a variação clássica que permita a restauração dos produtos da oxidação por hidrogênio e carbonetação por fuligem.

Devido ao desenvolvimento de novas tecnologias mais progressivas e ecologicamente limpas para reciclagem do metal duro usado nos dispositivos de alta pressão, o problema deverá ser resolvido antes da implantação das tecnologias da síntese de diamante e nitreto cúbico de boro no Brasil.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Para o estudo da cinética dos processos da recuperação e carbonetação dos resíduos oxidantes foi utilizada uma instalação termogravimétrica que permitiu controlar ininterruptamente a massa da amostra no processo da reação.

O processamento inclui:

- O controle na entrada de resíduos;
- Seleção de pedaços de marcas diferentes, em nosso caso para WC+6%Co e WC+15%Co (de bigorna e bloco de apoio do dispositivo de alta pressão, respectivamente). Uma fotografia das peças trincadas é apresentada na figura 1 a e b;
- Controle visual para determinação da ausência de ferrugem na superfície, inclusões metálicas de Ni, Cu, grafite, calcita e outras substâncias;
- Limpeza de pedaços, removendo a camada de óleo que sempre atinge o valor de 0,14% da massa do metal duro: em vácuo com aquecimento ou por aplicação de soluções de sais, também com aquecimento;
- Os elementos ou pedaços de metal duro oxidam-se com a queima do carbono no forno especial;
- As particularidades da oxidação no ar do metal duro foram estudadas no intervalo de temperatura de 20^oC a 1100^oC, com utilização de raio- x (difratômetro marca Seifert modelo URD 65, radiação Cu K_α) e análises química, gasocromotografica, eletrono-microscópico, usando microscópio eletrônico CAMSCAN- 4 D v, com assessoria de "Link- 760";
- Análise da cor do produto da oxidação;
- Restabelecimento dos produtos de oxidação por carbono, usando o meio composto de metano e hidrogênio em forno especial (Bondarenko, 1997, p. 205-212);
- Moagem dos produtos obtidos;
- Pré-compactação das amostras com diâmetro e altura de 10 mm;
- Sinterização das amostras com posterior estudo da composição química, densidade, dureza, reflexão, porosidade e tamanho médio de grão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi observado que a particularidade da oxidação dos metais duros é a formação, na sua superfície, de um filme poroso de óxido através do qual realiza-se perfeitamente a difusão do oxigênio na superfície de partículas.

Os componentes da fase dos produtos de oxidação são óxidos de tungstênio WO₃ e CoWO₄. A correlação entre eles depende do teor de Co no metal duro inicial. Para as composições de WC+6%Co e WC+15%Co, o teor de CoWO₄ é de 40% a 60%(em massa) e de WO₃, de 60% a 40%.

A correlação dos volumes de protóxido do Co e trióxido do W é igual 1,86 e 3,35 respectivamente. Por isso, a superfície específica do escumalho formado aumenta em algumas vezes em comparação com o material inicial (Figura 1c).

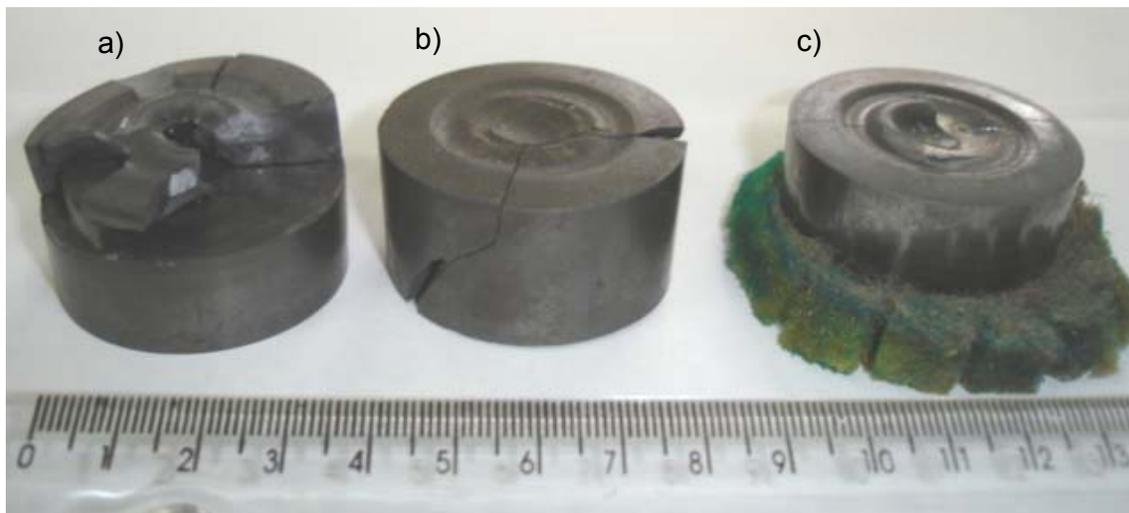


Figura 1. A bigorna com defeito em estado inicial (a,b); A bigorna no processo da oxidação (c). Todas as peças fabricadas de WC+6%Co.

Foi notado que a velocidade da oxidação do metal duro até 600°C é insuficiente, aumentando bruscamente durante o aumento da temperatura. A partir de 1000°C ela praticamente não depende da temperatura (Figura 2).

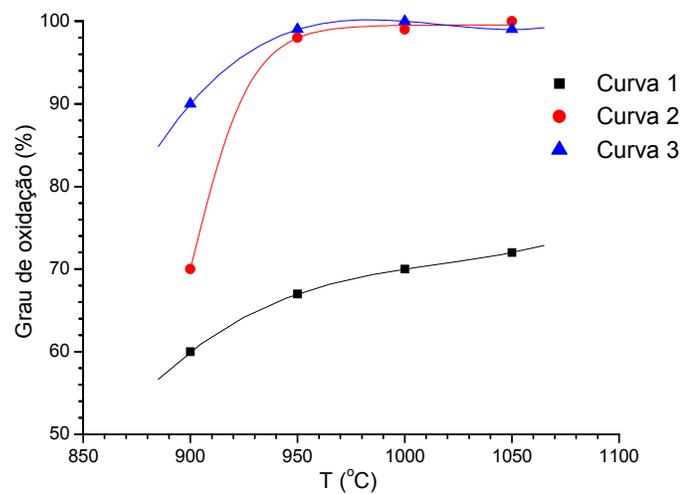


Figura 2. Dependência entre grau de oxidação dos resíduos de metal duro e temperatura sob tratamento sob: 1 hora (1), 2 horas (2) e 2,5 horas de duração do processo.

No intervalo de temperatura de 800 a 1100°C, durante a oxidação do metal duro, pode ser observada uma dependência linear entre o grau de oxidação e a temperatura $\Delta m = f(T)$. O aumento da massa neste processo é de 0.32 mg.s/cm³. Portanto, a temperatura de oxidação do metal duro não pode ser menor que 900°C.

Tentou-se avaliar a cor dos produtos oxidados pelo método de comparação com uma escala padronizada. No resultado da oxidação, a cor varia de azul até

cinzento para WC+6%Co e de azul até azul escuro para WC+15%Co. Possivelmente, isto permite a realização do controle prévio dos produtos de oxidação.

O estudo da morfologia das partículas dos produtos da oxidação mostrou que os cristais de óxidos têm a forma alongada e irregular, sendo consequência do crescimento intenso dos cristais em direção perpendicular à superfície do material (Figura 3).

Figura 3. Morfologia das partículas dos produtos de oxidação do WC+6%Co.

Os produtos de oxidação dos metais duros foram submetidos à restauração pela ação do hidrogênio e carbonetação. No processo, foi utilizada uma atmosfera gasosa de metano-hidrogênio (Bondarenko, 1992, p. 46-51; Iatsenko, 2001, p. 1-5; Toeniskoetter, 1966, p. 2205-2208), com uma pequena alteração no resultado, o qual foi determinado durante a introdução do metano em hidrogênio, em quantidades superáveis a sua concentração equilibrada de WC, mas não superando a equilibrada de grafite. Os W e W_2C podem ser carbonizados sem o perigo de desprendimento de carbono livre. (Iatsenko, 2001, p. 1-5; Palant, 1998, p. 83-90; Bondarenko, 1999, p. 853-854).

Na Figura 4 é apresentada a curva cinética obtida no processo de aquecimento sob a temperatura de 900°C dos produtos de oxidação do metal duro de WC+6%Co em meio de metano-hidrogênio com concentração de metano próximo à concentração de equilíbrio acima do carbono sob a mesma temperatura. A curva foi construída em coordenadas " G/G_i – tempo"; onde G é a massa corrente, G_i é a massa inicial do pó.

De acordo com a curva da figura 4, os resultados de análises química e raios-X, a cinética e mecanismo do processo de recuperação podem ser descritos da seguinte forma:

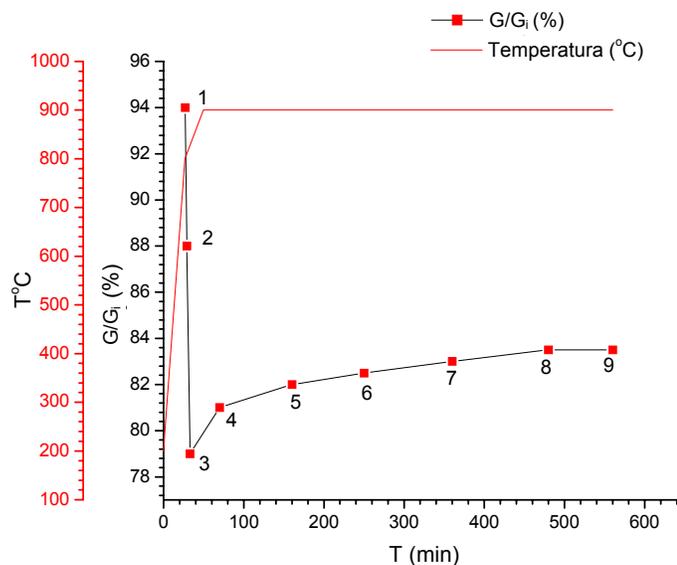


Figura 4. A mudança da densidade relativa dos produtos da oxidação do WC+6% Co durante o processo do aquecimento e exposição sob a temperatura 900° C no meio de metano-hidrogênio gasoso.

O processo de recuperação e carbonetação dos produtos de oxidação (WO_3 e $CoWo_4$) de metais duros ligados à diminuição da massa (pontos 1 e 3) começa sob a temperatura de 600°C e termina entre 800 a 850°C. O processo ocorre dividido em etapas.

Na primeira etapa, ocorre a recuperação (a qual dura pouco tempo) de WO_3 que transforma-se em WO_2 . No ponto 1, todo WO_3 transforma-se em WO_2 . Simultaneamente, inicia-se a etapa de recuperação do $CoWo_4$.

A presença de metano no meio gasoso faz com que nesta etapa, entre os produtos da reação, somente o Co_6W_6C carboniza-se (retira o C) até Co_3W_3C (ponto 2). No ponto 3, finaliza-se o processo da recuperação do $CoWo_4$ com a formação de Co_6W_6C , seguida de transformação em Co_3W_3C .

Simultaneamente finaliza-se o processo da recuperação de Wo_2 em W.

No ponto 4, ocorrem os processos de carbonetação, sendo que a formação do W_2C é muito rápida, provavelmente devido à interação do W com o metano. A formação do WC ocorre lentamente.

Nota-se, que naquele momento ocorre aproximadamente 50% de carbonização. O teor de carbono total em pó correspondente a posição do ponto 4 atingi de 2,8 a 3,2% da massa, o que corresponde ao teor de carbono em carvão W_2C . Posteriormente, a velocidade da carbonetação diminui (pontos 4-8). Este período corresponde à desintegração de fases η_1 e η_2 e à transformação de W_2C em WC.

O aparecimento na curva cinética de uma região horizontal (pontos 3-9) evidencia o fim do processo da carbonetação. As análises de raios-X mostraram a presença de apenas duas fases WC e Co para os pós que correspondem aos pontos 8-9. Para avaliação dos resultados dos estudos acima citados, foi realizada a primeira tentativa de fabricar as amostras somente de pó de WC e Co recuperado. A sinterização foi realizada de modo convencional, obtendo-se o material WC+6%Co.

As propriedades físico-mecânicas das amostras são apresentadas a seguir: $H_c = 7,3 \text{ KA/m}$; densidade = $14,76 \text{ g/cm}^3$; dureza = 88 HRA; tensão de flexão = 1750 MPa; limite de compressão = 3998 MPa; $K_{Ic} = 15,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Os resultados das pesquisas desenvolvidas mostram que existe a possibilidade de recuperação dos materiais dos elementos de metal duro para aplicação no mesmo destino, ou seja, para utilização como elementos de força dos dispositivos de alta pressão destinados à síntese de diamante e outros materiais superduros.

4 CONCLUSÕES

Foram realizados estudos prévios sobre a possibilidade de recuperação do metal duro empregado nos elementos de força (bigornas, matrizes e pistões) dos dispositivos de alta pressão que perderam a sua integridade, sob a ação da pressão até 8,0 GPa e temperaturas até 2000°C.

Foi justificado que o processo da oxidação do metal duro caracteriza-se pela velocidade baixa sob as temperaturas de 600°C, e alta sob temperaturas em torno de 900°C.

A recuperação dos produtos da oxidação do metal duro foi realizada utilizando a variação mista do processo “recuperação- carbonetação” (processo simultâneo).

As amostras de metal duro recuperado têm características pouco inferiores quando comparadas com o metal duro inicial. Isto significa que é possível utilizar o metal duro recuperado para fabricação dos elementos de força dos dispositivos de alta pressão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq pelo o apoio dado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SPAIN I.L., Ultra high pressures apparatus and technology. In: **Ian L. Spain and Pac Pauwe. High pressure technology – Equipment design, Materials and Properties.** Ed. M. Dekker, USA, V. 1, p. 395-449,1977;
- 2 BUNDY F. P., Ultra high pressures apparatus. **Phys. Report.**, v. 163, Nº 3, p. 135-176,1988;
- 3 E. Lassner and W-D. Schubert. Schubert. Tungsten:properties, chemistry, technology of element, alloy and chemical compounds. Ed. Kluwer Academic. Cap 11, p.377-385. 1999
- 4 PRIIT K. AND SERGEI Z., Wear resistance of thermal sprayed coating on the base of recycled hard metal. **Surface and Coatings Technology.** V. 130, N1, , p. 41-51; 2000;
- 5 BONDARENKO V., Recycling of hard metal waste containing tungsten carbide and titanium carbide. **Metal Powder Report.** V. 55, Nº 12, p. 41, , 2000;
- 6 VENKATESWARAN S., SCHUBERT W. D., MEINRAD B. L. AND BERNHARD K., W-Scrap Recycling by the melt bath technique. I. **J. of Refractory Metals an Hard Materials.** V. 14, N4, p. 263-270, 1996;
- 7 PALANT A.A., Solvent extraction of molybdenum (VI) by diisododecylamine from sulphuric acid solution. **Hydrometallurgy**, v. 48, Nº1, p. 83-90, 1998;

- 8 DECESARE R. S., Bureau of mines research in scrap and waste utilization. **Resoures and Conservation**, V.9, p. 169-178, 1982;
- 9 TOENISKOETTER R. N. AND GORTSEMA F.P., Oxidation of tetrafluorohydrazine by salt of oxynanious. **J. of Inorganic and Nuclear Chemistry**. V. 28, N10, p. 2205-2208, 1966;
- 10 BONDARENKO V. P. AND PAVLOTSKAYA E. G., Hydrogen-containing chemically active gas medium for controlling carbon content of tungsten-base hard alloys. **J. of Inorganic and Nuclear Chemistry**. V.22, N2-3, p. 205-212, , 1997;
- 11 BONDARENKO V. P., Fine grained tungsten carbide-cobalt hard metals. **Poroshkovaya Metalurgia**, N°4, 46-51 (in Russian) , 1992;
- 12 IATSENKO N., Solvent extraction of molybdenium (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from lead ligurs. **Hydrometallurgy**, v.60, N1, p. 1-5, 2001;
- 13 BONDARENKO V. P. AND PAVLOTSKAYA E. G., The use of a precisely controlled methane-hydrogen gas medium when regenerative tungsten-base hard alloy waste. I. **J. of Hydrogen Energy**, v. 24, N9, p. 853 – 854, , 1999.

USE OF THE RECYCLING OF HARD METAL DAMAGED ANVILS UNDER HIGH-PRESSURE ACTION ⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovnitchii ⁽²⁾
Alan M. Ramalho ⁽³⁾
Marcello Filgueira ⁽⁴⁾
Apóstolos Jean Sideris Jr. ⁽⁵⁾

Abstract

Recently, the tungsten and cobalt are the materials that determine the industrial level of any country. These metals are found in the nature in few amounts. The use of the recycling hard metal (WC+Co) elements force of high-pressure apparatus (HPA) is a important task, therefore the wear the hard metal during the manufacture diamond in the conditions of high pressures (up to 8,0 GPa) and temperatures (until 2000⁰C) is enough high due the short time life of the elements of the force. Despite of there is some developed methods of hard metals recycling from broken elements, the improvement of the recycling technology is in focus. In the present work the method of hard metal recycling from broken elements of the HPA was realized to anvil with central concavity, that is based at oxidation and carburization of the W and extraction of the Co, using the atmosphere gaseous of methane-hydrogen under temperatures until 9000C in special oven. After of recycled WC and Co they had been sintered and tested, using the common methods. The tests showed that properties of hard metal samples allowed low values (3-5%) and that the initial hard metal and can be reused as elements of force in the HPA.

Key-words: Anvil; High pressure; Recycling; Hard metal.

¹ 60th Annual Congress - International, 25 - 28 July, 2005 – Belo Horizonte – MG – Brazil.

² Head of Department Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten. E-mail: guerold@uenf.br.

³ D.Sc., Engineer of the Department of Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten (UENF). E- mail: alan@uenf.br.

⁴ Prof. of Sector Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten. E-mail: marcello@uenf.br.

⁵ Engineer and Student of Department of Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten. E-mail: apostolosjr@aol.com.