

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE UM METAL DURO DESENVOLVIDO COM LIGANTE A BASE DE NÍQUEL ENDURECIDO COM SILÍCIO¹

Júlio Navarro Santos²
Aloisio Nelmo Klein³
Edmilson Otoni Correa⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho foi caracterizar mecânica e microestruturalmente um metal duro WC-10(Ni-4,1%Si) processado por metalurgia do pó. Observações microestruturais das amostras sinterizadas indicaram a presença de uma porosidade muito baixa bem como, um livre caminho médio estreito e relativamente constante entre as partículas da fase dura. Além disso, a despeito da presença de silício e carbono na composição da liga, não se observou a presença de pequenas frações de carbonetos de silício não dissolvidos ou de grafita livre na microestrutura. Ensaios de dureza e de resistência à flexão indicaram que o metal duro utilizando a liga de níquel endurecido com 4,1% de silício, como ligante, apresenta dureza semelhante à dos metais duros WC-Co, porém, resistência à flexão e tenacidade à fratura superiores.

Palavras-chaves: Metal duro WC-10 (Ni-4,1%Si); Caracterização mecânica; Caracterização microestrutural.

MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A CEMENTED CARBIDE WITH A Ni-Si BINDER

Abstract

The objective of this work was to make a mechanical and microstructural characterization of a cemented carbide with silicium hardened nickel binder WC-10(Ni-4,1% Si) processed by powder metallurgy techniques. Microstructural examinations of the specimens indicated the presence of a very low porosity as well as a narrow and relatively constant free mean path between the WC particles. Furthermore, despite the presence of silicium and carbon in the composite, it was not observed the presence of small fractions of non-dissolved SiC and/or free graphite in the microstructure. Vickers hardness and bending tests indicated that the cemented carbide with Ni-4,1% Si binder presented bulk hardness similar to the conventional WC-Co cemented carbides and superior flexure resistance and fracture toughness.

Key words: Cemented carbide WC-10 (Ni-4,1%Si); Mechanical characterization; Microstructural characterization.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Doutor em Engenharia Mecânica, Prof. Titular da Universidade Federal de Itajubá - Unifei*

³ *PhD em Engenharia de Materiais, Prof. Titular da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC*

⁴ *Doutor em Engenharia de Materiais, Prof. Adjunto da Universidade Federal de Itajubá - Unifei*

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais compósitos obtidos via metalurgia do pó, o metal duro é possivelmente o material que encontrou as mais diversificadas aplicações de engenharia. Dentre estas aplicações podemos destacar as ferramentas para usinagem, matrizes de conformação, brocas de mineração e componentes resistentes ao desgaste.^(1,2) A principal razão para isto é que os metais duros apresentam uma excelente combinação de dureza e tenacidade.

Formado por partículas de carbonetos de alta dureza e resistência à abrasão (WC, TiC, etc.) ligadas entre si por uma fase ligante que confere tenacidade ao conjunto, suas propriedades podem ser facilmente alteradas e ajustadas à aplicação pretendida, pela simples variação destas fases.^(1,2)

A fase ligante, nos metais duros mais utilizados na indústria, é formada principalmente pelo cobalto que, durante a sinterização, dissolve pequenos teores de W, C e outros elementos, dependendo da solubilidade dos carbonetos presentes.^(1,2)

O cobalto é um metal relativamente escasso, caro e prejudicial à saúde humana em várias aplicações de engenharia onde há a formação de seu pó ou vapor (Ex. operações de usinagem). Devido a estes fatores, há uma preocupação crescente em restringir o seu uso a finalidades em que sua presença seja extremamente indispensável. Esse fato tem levado vários pesquisadores a investigar a substituição do cobalto por outros metais, principalmente nas áreas de metalurgia.^(2,3)

Dentre os metais investigados, o níquel tem se mostrado o mais adequado para substituir o cobalto como fase ligante. No entanto, como este elemento, na etapa de sinterização, dissolve quantidades menores de W e C do que o cobalto durante o resfriamento, a liga Ni-W-C apresenta as propriedades de dureza e resistência inferiores às verificadas no metal duro WC-Co. Para melhorar essas propriedades, propôs-se basicamente, adicionar ao níquel outros elementos de liga que, somados ao W e C, viessem a produzir o efeito de endurecimento desejado.

Os diagramas de fase binários indicam que vários elementos podem causar o efeito de endurecimento, por solução sólida, necessário na fase ligante a base de níquel, destacando-se os elementos Si, Al, Mn, Cr, Nb e Fe. Dentre estes, optou-se pela adição do Si, pois o mesmo é solúvel no níquel em teores de até 5% em peso.

Este trabalho, portanto, apresenta a caracterização mecânica e microestrutural de um metal duro desenvolvido com fase ligante de Ni endurecido com Si.

2 MATERIAL E MÉTODO

Foram usados os seguintes pós no desenvolvimento do trabalho:

- pó de carboneto de tungstênio (WC) com tamanho médio de partícula 2,5 µm;
- pó de óxido de níquel (NiO) com teor de níquel de aproximadamente 50%;
- pó de carbono com tamanho de partícula de 2 µm a 3 µm; e
- pó de carboneto de silício com pureza de 99% e tamanho de partícula de 2 µm.

Após serem pesados nas frações desejadas, os pós foram misturados durante 80 horas, sob heptano, em moinho de bolas, revestidos de metal duro. Em seguida, a mistura de pós foi submetida a um tratamento de redução em atmosfera de hidrogênio a 750°C por 1 hora, devido à presença de óxido de níquel. Após a redução, adicionou-se 1,75% de parafina dissolvida em heptano.

A compactação da mistura foi efetuada em matriz de aço tipo flutuante. Em seguida, iniciou-se o ciclo de sinterização. Primeiramente, foi realizada a remoção da parafina através de um aquecimento lento (10°C/min - 20°C/min) até aproximadamente 500°C, em fluxo de hidrogênio. Após 1 hora na temperatura de 500°C, aumentou-se a temperatura para 750°C, a qual foi mantida por 30 minutos para que ocorresse a pré-sinterização.

As amostras, já na geometria desejada, foram finalmente sinterizadas em 1.460°C por 1 hora, em um forno a vácuo (2×10^{-5} bar a 6×10^{-5} bar).

Após serem retificadas, as amostras foram polidas com pasta de diamante.

Foram feitos ensaios de dureza Vickers para determinação da dureza volumétrica e tenacidade à fratura, ensaios de ruptura por flexão de acordo com norma ASTM B-406-76 e análise microestrutural e de fratura utilizando microscopia ótica e eletrônica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química, a dureza Vickers e a resistência à ruptura por flexão das ligas produzidas.

A composição da fase ligante apresentada na tabela refere-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 do silício, acrescentado a mistura através do SiC, a fase ligante também solubiliza uma certa quantidade de carbono do WC.

Tabela 1. Características dos compósitos estudados

Liga	d WC (µm)	%WC	% Ligante	Composição do Ligante			Dureza Vickers	Resist. à ruptura por flexão (N/mm ²)
				%Ni	%Si	%C		
1	2,5	94,00	6,00	94,1	4,1	1,8	1510	1530 a 1890
2	2,5	92,00	8,00	94,1	4,1	1,8	1436	1592 a 2156
3	2,5	90,00	10,00	94,1	4,1	1,8	1362	1786 a 2260
4	2,5	88,00	12,00	94,1	4,1	1,8	1220	2568 a 3192
5	2,5	86,35	13,65	94,1	4,1	1,8	1190	2335 a 2810

Obs. (1) Os valores de dureza são valores médios de 10 medidas; (2) A faixa de valores de resistência à ruptura por flexão foi obtida no ensaio de 5 corpos de prova para cada composição (Norma ASTM B-406-76).

Os resultados apresentados na tabela mostram que, para um tamanho de partícula da fase dura constante, a dureza e a resistência à ruptura por flexão das ligas desenvolvidas dependem fortemente do percentual da fase ligante presente no compósito. Pode-se notar também que a liga com 10% de fase ligante apresentou um melhor compromisso entre dureza e tenacidade.

Para se ter uma visão mais clara do efeito da adição de Si sobre as propriedades do compósito WC-Ni-4,1%Si, a Figura 1 mostra uma comparação desta liga com a liga WC-Co, amplamente utilizado na indústria e com a liga WC-Ni puro.⁽⁴⁾ Todos os compósitos foram produzidos com tamanho médio de partícula de WC de 2,5 µm e percentual de fase ligante igual a 10% em peso.

Pela figura pode-se observar claramente que os compósitos WC-(Ni-Si) com 10% de fase ligante e com a composição de acordo com a Tabela 1 apresentam dureza e resistência à ruptura por flexão, similares às do WC-10%Co e bem superiores às do compósito WC-10%Ni puro.

A dureza ligeiramente menor do metal duro WC-(Ni-4,1%Si) em relação ao metal duro WC-Co pode ser atribuído ao fato de que o ligante a base de níquel entra em frações volumétricas maiores na mistura, uma vez que tem densidade menor que o cobalto. No entanto, este inconveniente pode ser minimizado se for usada uma menor granulometria da fase dura.

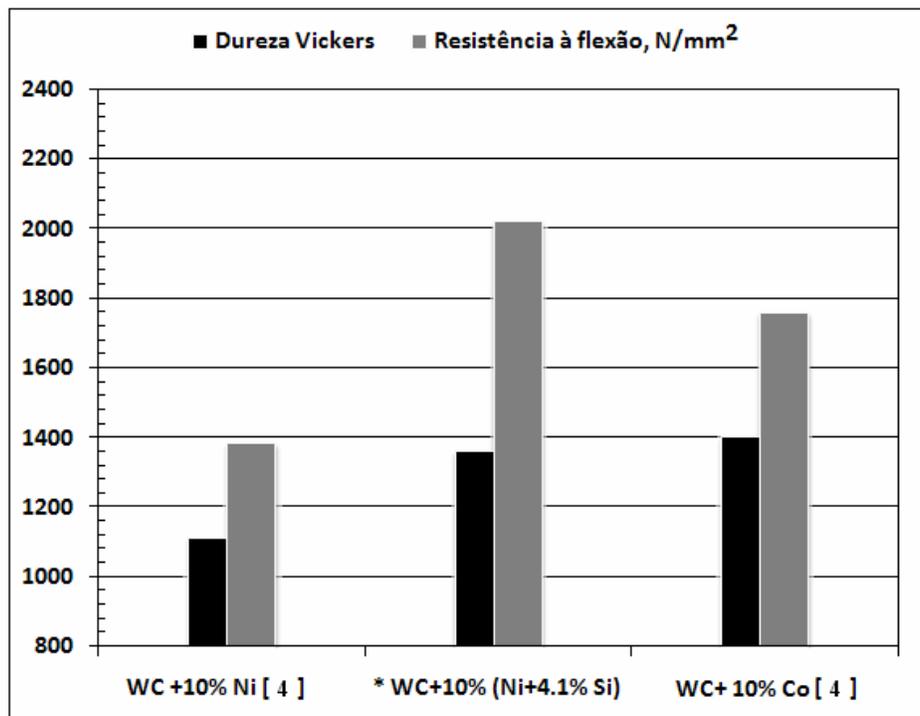


Figura 1. Dureza e resistência à flexão de metais duros com 10% de ligante e tamanho de partícula de WC igual a 2,5 μm .

Além disso, pela figura fica evidente que as propriedades do compósito também dependem da composição química da fase ligante, ou seja, que a adição de elementos que venham a se dissolver na fase ligante altera sensivelmente as propriedades do compósito.

Uma comparação, com o metal duro WC-Co, que mostra mais claramente o potencial destes compósitos desenvolvidos pode ser vista na Figura 2, que registra a resistência à ruptura por flexão em função da dureza, independentemente do teor de ligante, permanecendo constante apenas o tamanho médio das partículas de WC.

Observa-se que, para valores de dureza similares, o metal duro com ligante a base de níquel endurecido por silício apresenta resistência à ruptura por flexão superior à dos metais duros WC-Co tradicionalmente usados na indústria.

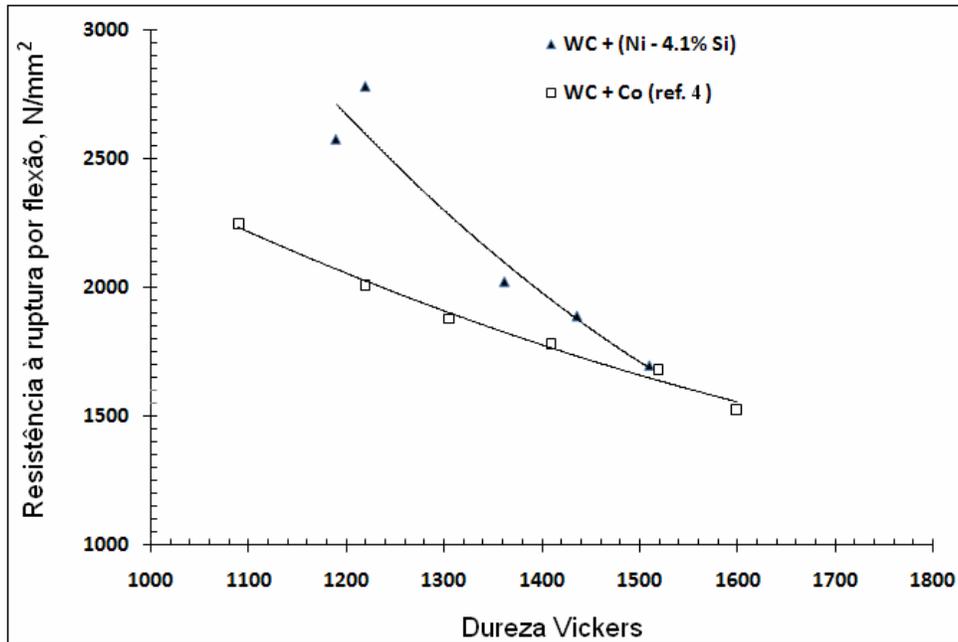


Figura 2. Resistência à ruptura por flexão em função da dureza para metais duros com tamanho de partícula de WC igual a 2,5 μm .

A Tabela 2 mostra o resultado da tenacidade à fratura (K1c) do compósito WC-(Ni-4,1%Si) com 10% de fase ligante determinado através do método de indentação Vickers⁽⁵⁻⁷⁾ e faz uma comparação com o valor obtido para o metal duro WC-10%Co.

Tabela 2 – Resultados de tenacidade a fratura

Liga	Dureza HV	% ligante	K1c (MPa.m ^{1/2})
WC-(Ni-4,1%Si)	~1362	10	14,8 ± 0,5
WC-Co [ref. 7]	~1300	10	11,5 ± 0,5

Como pode ser observado na tabela, embora com dureza volumétrica maior do que o metal duro WC-Co, o compósito WC-(Ni-4,1%Si) apresentou um valor de tenacidade a fratura superior. Esse resultado, juntamente com aqueles mostrados na Figura 2 confirma a maior tenacidade do compósito desenvolvido. Em termos de aplicação industrial, tal combinação dureza/tenacidade pode ser usada nos mais diversos tipos de matrizes de conformação e ferramentas de perfuração.

3.1 Caracterização Microestrutural

As Figuras 3 e 4 mostram a microestrutura do compósito WC + 10% (Ni-4,1%Si), o qual apresentou um melhor compromisso entre dureza e resistência à flexão. Microestruturas muito similares a estas são observadas nos metais duros tradicionais com fase ligante a base de cobalto.

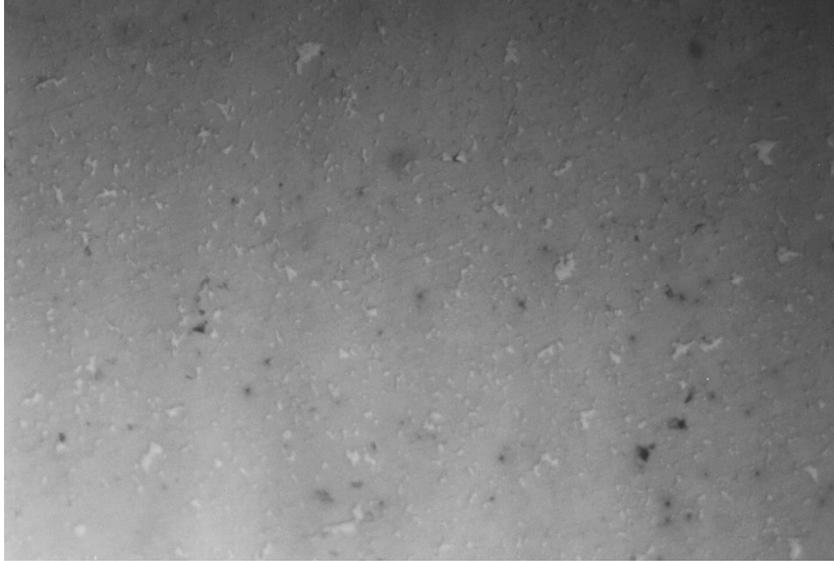


Figura 3. Micrografia do metal duro com 90 WC (2,5 μm) + 10% fase ligante sendo (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), sinterizado sob alto vácuo a 1460°C durante 1 hora. Aumento 800x. Reagente: reativo de Murakami.

As análises microestruturais dos compósitos desenvolvidos mostraram que a porosidade foi muito baixa e se apresentou bem distribuída (Figura 3) e que o livre caminho médio entre as partículas de WC foi pequeno e com dispersão bastante estreita, similarmente ao que ocorre com o metal duro com cobalto. Além disso, as análises mostraram também que a fase ligante é monofásica; indicando que praticamente todo o silício (4,1%) e carbono se dissolveram no níquel; endurecendo-o por solução sólida.

Isto está em linha com o fato de que, durante a análise microestrutural, não foram observados vestígios de SiC não-dissolvidos, nem a presença de pequenos aglomerados de grafita livre na microestrutura e é um indicativo de que houve uma boa sinterabilidade da liga para os teores de silício e de carbono adotados.

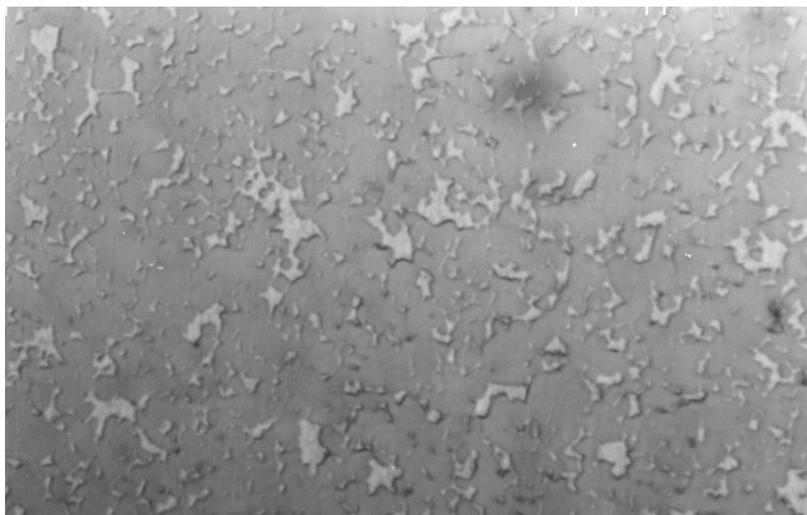


Figura 4 Micrografia do metal duro com 90 WC (2,5 μm) + 10% fase ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C) mostrando com mais detalhe as ilhas de fase ligante. Aumento 2000x. Reagente: reativo de Murakami.

É importante ressaltar também que, se os parâmetros de sinterização adotados (tempo e temperatura) não tivessem produzido uma condição de equilíbrio termodinâmico, poderia ter ocorrido o aparecimento de precipitados SiC não dissolvidos, mesmo estando o teor de silício (4,1%), abaixo do seu limite de solubilidade no níquel que é, de acordo com o diagrama binário Ni-Si, de aproximadamente 5%.

Por outro lado, pode ser observado a partir da figura 4 que o metal duro desenvolvido apresentou ilhas de ligante na microestrutura em quantidade maior do que aquela normalmente observada em metais duros com ligante a base de cobalto. Isto pode ser atribuído ao fato de que no caso do ligante à base de níquel, a molhabilidade e a taxa de dissolução dos carbonetos WC deve ser pior. Com isto, provavelmente, há uma maior dificuldade de espalhamento da fase líquida (ligante de níquel) à medida que esta dissolve WC.

A fractografia da amostra com 10% de ligante é mostrada na figura 5. Podem-se observar as facetas das partículas de WC, indicando a predominância da fratura intercrystalina. A fractografia indica também uma boa distribuição da fase ligante, bem como a presença de pequenos esqueletos contínuos formados por partículas de WC. Pela investigação sistemática de outras regiões da fratura, não ficou evidenciado qualquer crescimento exagerado e localizado da fase dura.

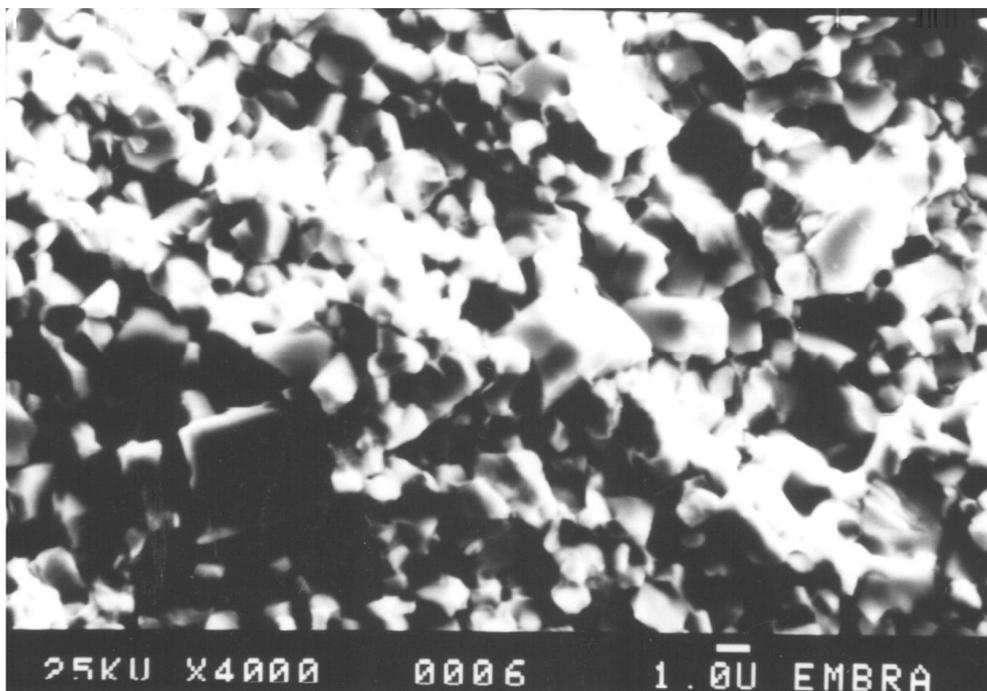


Figura 5. Fractografia da amostra do metal duro WC-(Ni + 4,1%Si) contendo 10% de ligante desenvolvido por metalurgia do pó.

4 CONCLUSÕES

Com base nas análises feitas e nos resultados obtidos até o presente momento, pode-se concluir que:

- 1) O elemento silício melhora muito o desempenho do níquel como fase ligante de metais duros devido ao seu efeito de endurecimento por solução sólida.

- 2) O metal duro desenvolvido apresenta resistência à ruptura por flexão e tenacidade à fratura superior à dos metais duros convencionais WC-Co, o que os tornam materiais mais indicados para aplicações onde uma maior tenacidade combinada com alta dureza a quente é requerida.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, J.N., KLEIN, A.N & SNOIJER, B. Desenvolvimento de metal duro sem cobalto – Parte II – Fase ligante a base de ligas de níquel, 9º CBCIMAT, Águas de São Pedro, SP, p. 816-819, 1990.
- 2 PRAKASH, L.J. Weiterentwicklung von wolframcarbid hartmetallen unter verwendung von eisen – Basis – Bindelegierungen – Tese de doutorado, Universidade de Karlsruhe, Alemanha, 1980.
- 3 GREWE, H., KOLASKA, J. Kobalt–Substitution in technischen hartmetallen. Proceedings of 11th International Seminar, v. 1, 1985, p. 845-876.
- 4 SCHOTT, V. Pulvermetallurgie, Sinterund Verbundwerstaffe. VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980.
- 5 CHICOT, D., PERTUZ, A., ROUDET, F., STAIA, M.H., LESAGE, J. New development for fracture toughness determination by Vickers Indentation, Materials Science and Technology, v. 20, p. 877-883, July, 2004.
- 6 SHETTY, D.K., WRIGHT, P.N., MINCER, A., CLAUER, H. Indentation fracture WC-Co cermets, Journal of Materials Science, 20, p. 1873-1882, 1985.
- 7 RODRIGUES, M.F., BOBROVNITCHII, G.S., QUINTANILHA, R., CANDIDO, R., SILVA, G., FILGUEIRA, M. Sinterização da liga WC-10Co por altas pressões. Revista Matéria, v. 11, n.3, p.174-180, 2006.