

SINTERIZAÇÃO POR ALTA PRESSÃO DE COMPÓSITO DE METAL DURO A PARTIR DE PÓS ULTRAFINOS: ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS¹

*Lidiane Hott de Fúcio Borges²
Hellen Cristina Prata de Oliveira³
Renan da Silva Guimarães⁴
Ronaldo Quintanilha⁵
Alexsandre da Silva Crespo⁴
Marcello Filgueira⁶*

Resumo

As ligas de metal duro são processadas via sinterização por fase líquida, as quais consistem de um carbeto refratário, embebido numa matriz tenaz de cobalto. Estas ligas são extensivamente utilizadas em aplicações que demandam resistência a abrasão e alta dureza. O presente trabalho tem como objetivo analisar a sinterização de pós ultrafinos de carbeto de tungstênio (WC) com a adição de 10% peso Co. As ligas foram processadas pela técnica das altas pressões e altas temperaturas. Foi estudada a sinterização da liga WC/10%pCo a 3, 4 e 5 GPa, nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C, para os tempos de 2 e 4 minutos. As análises foram feitas por microscopia eletrônica de varredura, densificação, difração de raios-X, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Os melhores resultados obtidos foram: densidade = 98,9%, dureza HV30 = 10,77 GPa e tenacidade à fratura $K_{IC} = 15,57 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

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

HIGH PRESSURE AIDED SINTERING OF ULTRAFINE POWDERS OF WC HARDMETALS: STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

Abstract

Hardmetal alloys are processed by liquid phase sintering, which consist of one refractory carbide, embebided in to a tough matrix of Co. These alloys extensively are used in applications that demand abrasion resistance and high hardness. The present work has as objective to analyze the sintering of ultrafine powders of tungsten carbide (WC) with the addition of 10%wtCo. The alloys had been prepared by using high pressure and high temperature technique. The sintering of the WC/10%pCo alloy was processed at the 3, 4 and 5 GPa, in temperatures of 1300, 1400 and 1500°C, during 2 and 4 minutes. The analysis was made by microstructure, densification, structure, Vickers hardness and fracture toughness. The best results was density = 98.9%, hardness HV30 = 10,77GPa and fracture toughness $K_{IC} = 15,57 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Key words: HPHT Sintering, Ultrafine Hardmetal, Hardness, Fracture Toughness.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Mestrando em Engenharia e Ciências dos Materiais - CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.*

³ *Doutoranda em Eng. Metalúrgica e de Materiais - CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.*

⁴ *Técnico do Laboratório de Materiais de Alta Dureza - CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.*

⁵ *Técnico do Laboratório de Metalografia - CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.*

⁶ *Eng. Mecânico, DSc. Engenharia e Ciências de Materiais – Professor Associado (PPGECM) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.*

1 INTRODUÇÃO

A rota adequada para a produção de metal duro é através da mistura de pós de WC e de Co, produzindo um cermet, chamado carbetto cementado, de elevada dureza combinada com uma satisfatória tenacidade. Este material é extensivamente utilizado em aplicações que demandam resistência à abrasão (por exemplo: ferramentas de corte, matrizes de conformação, equipamentos de perfuração, dentre outros) em coberturas e filmes⁽¹⁾ e usina aços rapidamente, sendo, portanto, alvo de rápido desenvolvimento.⁽²⁾

As ligas de metal duro são processadas via sinterização por fase líquida, as quais consistem de um carbetto refratário de elevada dureza, embebido numa matriz tenaz de Co.^(3,4) O Co é o ligante mais utilizado em metal duro devido às suas elevadas molhabilidade e solubilidade para com o WC, aliado às 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⁾

O metal duro com tamanho de grão ultrafino proporciona um aumento da dureza, devido à diminuição no tamanho do grão do WC.⁽⁷⁾ A palavra ultrafino relata o tamanho de grão do principal constituinte da liga – WC. As ligas WC/Co de pós ultrafinos são utilizadas como ferramentas dentárias, insertos cortantes, micro brocas especiais e mais recentemente na indústria microeletrônica.⁽⁸⁾

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 à 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 MPa a 10 MPa). Através da aplicação de pressão em alta temperatura, estes dois processos citados assistem na eliminação parcial ou total de poros na microestrutura.⁽⁹⁾

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, usando pós ultrafinos de WC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados pós de grau comercial de WC (formato prismático convencional) da marca Wolfram Bergbau-und Hutten com tamanho médio de grão igual a 0,5 μm – o que caracteriza este material na classe ultrafino, e pós de Co (forma de esponja e irregular) da marca Umicore, com tamanho médio de grão de 5 μm . 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 resistência elétrica para aquecer o material (passagem de corrente direta), e então montada 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 (Ryazantiyashpressmash -O138B - 2500tons) – escala industrial, normalmente utilizada na síntese de diamantes. Foram obtidos sinterizados cilíndricos, de dimensões 5 × 4 mm. A Tabela 1 mostra os parâmetros da sinterização assistida por alta pressão. 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 30kgf, e usando a Eq.1. Este procedimento foi realizado 3 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 Hanyaloglu, Aksakal e Bolton,⁽⁵⁾ via uso da Eq.2.

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

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

$$K_{1c} = 1,705 \times (W \times HV)^{0,16} \quad (2)$$

Onde $W = P/l$, sendo l o comprimento da trinca formada no plano superficial (mm).

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. $\text{CoK}\alpha - 0,03^\circ/\text{s}$). Aspectos microestruturais foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Zeiss DSM 962), para tanto, as amostras foram lixadas e polidas.

Tabela 1. Parâmetros das sinterizações HPHT.

Amostra	P(GPa)	T(°C)	t(min)	Amostra	P(GPa)	T(°C)	t(min)	Amostra	P(GPa)	T(°C)	t(min)
A	3	1300	2	G	4	1300	2	M	5	1300	2
B	3	1300	4	H	4	1300	4	N	5	1300	4
C	3	1400	2	I	4	1400	2	O	5	1400	2
D	3	1400	4	J	4	1400	4	P	5	1400	4
E	3	1500	2	K	4	1500	2	Q	5	1500	2
F	3	1500	4	L	4	1500	4	R	5	1500	4

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Entre os espectros das amostras sinterizadas nas dezoito condições descritas (Tabela 1) não existe praticamente nenhuma diferença. Observamos predominantemente os picos relativos às fases WC e Co. Durante a sinterização ocorreu a formação, mesmo que em pequenas quantidades (picos de baixa intensidade), da fase Co_3W para as amostras sinterizadas por 4 minutos, a 1.400°C e 1.500°C , em qualquer pressão, a qual é deletéria às propriedades mecânicas do metal duro (Figura 1 - DRX da amostra P, sinterizada a $5\text{GPa}/1.400^\circ\text{C}/4\text{min.}$).

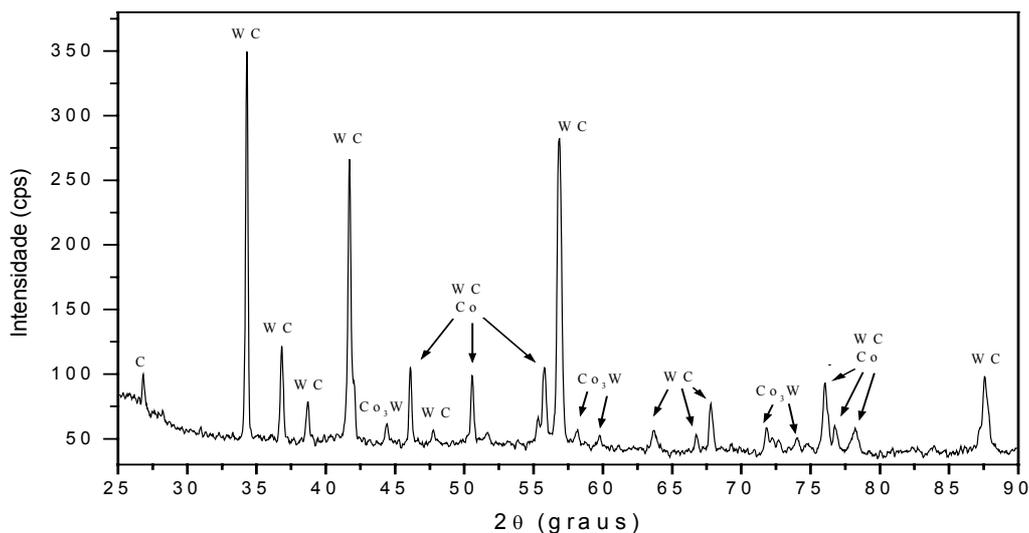


Figura 1. Difractograma de raios-X da amostra P - WC/10Co sinterizada a 5GPa/1.400°C/4min.

Tabela 2. Densidades relativas das amostras de WC/10Co sinterizadas via HPHT.

Amostras	Densidade (%)	Desvio (±)
A	94,2	2,7
B	95,1	2,5
C	95,4	0,8
D	97,1	1,7
E	96,2	0,9
F	97,3	1,6
G	97,2	2,1
H	95,4	3,2
I	96,8	0,7
J	96,6	1,9
K	98,1	0,7
L	97,9	0,9
M	98,1	1,4
N	97,9	1,3
O	98,9	0,5
P	98,5	0,7
Q	98,3	1,1
R	98,8	0,5

A análise nas amostras sinterizadas a dois minutos em qualquer pressão e temperatura, ou a 1.300°C/4minutos em qualquer pressão, mostrou que não houve formação da fase Co_3W . No primeiro caso, atribui-se isto ao tempo mais curto de sinterização; no segundo caso, à temperatura mais baixa de sinterização – 1.300°C, ambos os casos não propiciaram a difusão do carbono do WC e posterior formação do Co_3W . Vale informar que esta fase secundária, Co_3W , é formada porque durante a sinterização HPHT (que foi muito rápida ≥ 2 min.) o carbono reage com o oxigênio adsorvido quase que instantaneamente, promovendo, então, depleção no teor de carbono do WC. Como consequência, o carbono livre não se dissolve efetivamente na fase líquida, eliminando, via difusão, tal fase indesejável. Recentemente, Shi⁽¹⁰⁾ chegou a resultados muito similares do acima descrito, ao estudar a liga WC/6,29Co

sinterizada por plasma, durante 10 minutos, que é considerado um tempo curto frente ao tempo normalmente empregado nas tecnologias convencionais, que é de cerca de 1 hora.

A Tabela 2 ilustra que o tempo de dois minutos de sinterização promoveu maiores densificações. A elevação da pressão e da temperatura também aumentaram a densificação. Observa-se que chegou-se a 98,9% da densidade teórica da liga WC/10Co para a condição de sinterização de 5GPa/1400°C/2min., indicando que o uso de alta pressão permite a obtenção de corpos densos de metal duro, a tempos curtos de sinterização.⁽¹¹⁾ Isto pode ser atribuído ao fato de que com tempos maiores de sinterização, há uma maior difusão do cobalto líquido, o qual, em parte, solubiliza-se nos grãos de WC, formando novos compostos (no caso Co₃W), deixando em seus locais originais uma porosidade residual.

A Figura 2(a) mostra que o melhor resultado de dureza foi encontrado para a amostra sinterizada a 5GPa/1.400°C/2min., correspondendo a HV30=10,77 GPa.

Conforme já visto, as amostras sinterizadas durante dois minutos não apresentaram a fase Co₃W, pois o tempo não foi suficiente para a difusão. Por outro lado, para conseguir propriedades mecânicas satisfatórias, se fez necessário o uso da temperatura mais elevada – 1.400°C, para o tempo de dois minutos. Já para a sinterização durante quatro minutos ocorre o oposto, onde temperaturas mais elevadas propiciaram a formação da fase Co₃W, reduzindo a dureza, aliada à perda na densificação destas amostras. Assim sendo, para o tempo de quatro minutos, a melhor temperatura de sinterização foi de 1.300°C, pois nestas condições não houve a formação da fase Co₃W.

O melhor resultado de tenacidade à fratura, $K_{IC}=15,57 \text{ MPa.m}^{1/2}$, foi encontrado para as amostras sinterizadas a 4GPa/1.300°C/2min e 5GPa/1.400°C/2min. Entretanto pode-se observar que os resultados de K_{IC} não foram marcadamente influenciados pelas condições de sinterização e sim pelo tamanho ultrafino de grão - que proporciona melhor distribuição de cobalto no sinterizado (Figura 2(b)). Ao contrário dos resultados da densidade e da dureza, que são afetados pelas fases que são formadas durante a sinterização e pelo gradiente de tensões proveniente das altas pressões.

Assim, neste estudo, as amostras sinterizadas a 5GPa/1.400°C/2min. foram as que apresentaram globalmente a melhor combinação dureza-tenacidade e considerável densificação, da ordem de 98,9%. Para efeito comparativo, ao analisarmos o trabalho feito por Gille et al.,⁽⁸⁾ onde foram sinterizadas convencionalmente amostras de metal duro ultrafino, as mesmas apresentaram dureza HV30=13GPa e tenacidade à fratura $K_{IC}=15\text{MPa.m}^{1/2}$, indicando que neste trabalho conseguiu-se amostras ultrafinas sinterizadas via HPHT com propriedades mecânicas satisfatórias.

As Figuras 3 e 4 ilustram, respectivamente, o aspecto microestrutural das amostras sinterizadas a 5GPa/1.400°C/2min. e 5GPa/1.400°C/4min. 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 Co (cinza escuro). Nota-se uma microestrutura mais homogênea na Figura 4, a qual apresenta uma maior distribuição do cobalto, e com lagos de Co da ordem de 0,5 µm a 10 µm, quando comparada à microestrutura apresentada pela Figura 3, onde os lagos de Co são da ordem de 5 µm a 15 µm. Entretanto, observa-se na Figura 4 a presença de uma fase cinza clara (com a aparência de manchas), uniformemente distribuída. Atribuímos ser esta a fase Co₃W, identificada no

difratograma da Figura 1 – esta microestrutura foi encontrada em alguns trabalhos.^(5,6,8,11)

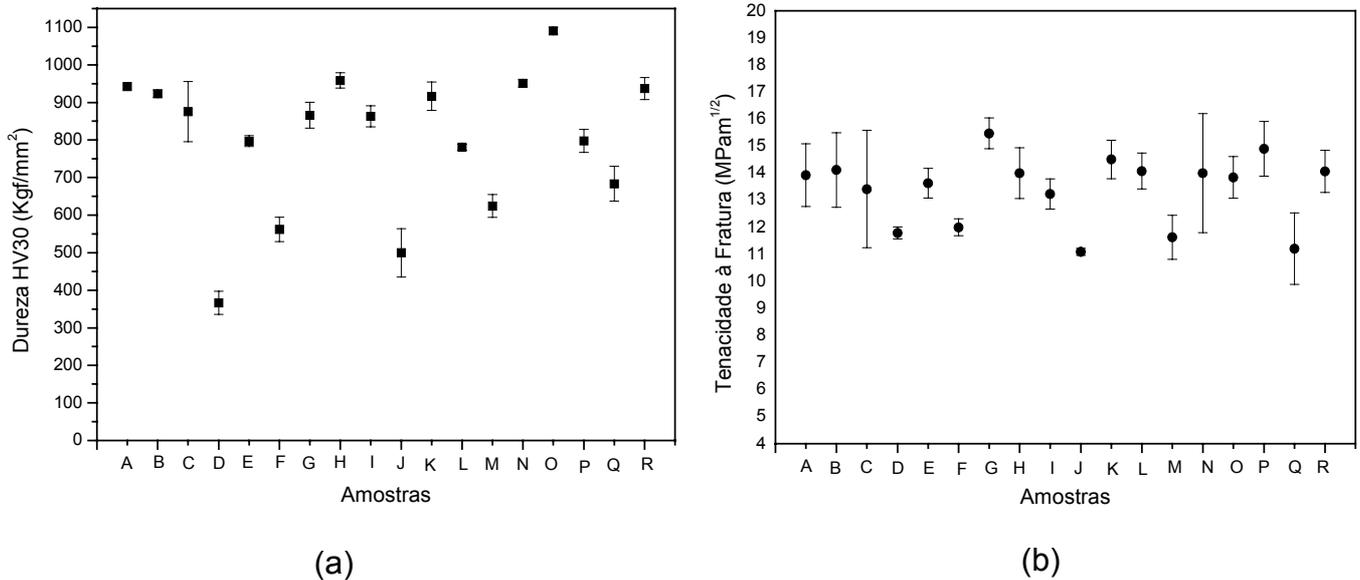


Figura 2. (a) Dureza e (b) tenacidade à fratura das amostras de WC/10Co.

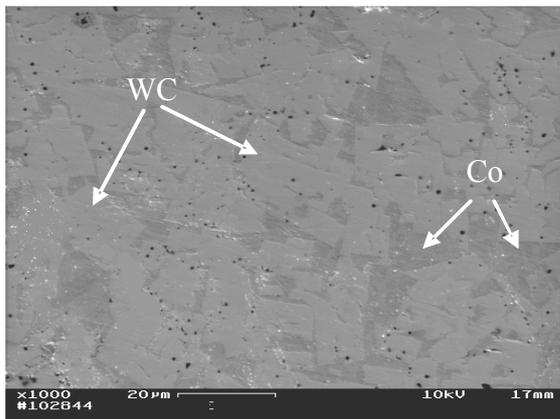


Figura 3. Micrografia da amostra de WC/10Co sinterizada a 5GPa/1.400°C/2min.

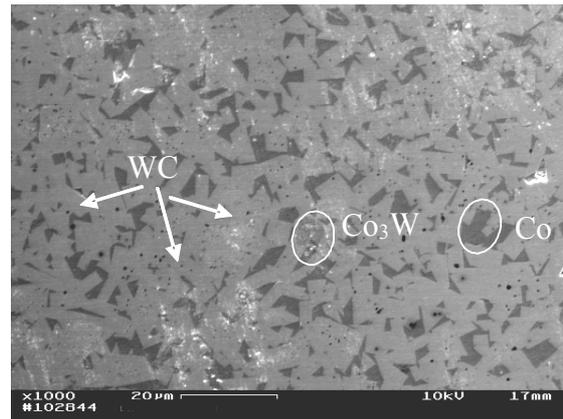


Figura 4. Micrografia da amostra de WC/10Co sinterizada a 5GPa/1.400°C/4min.

4 CONCLUSÕES

A rota proposta para processar o metal duro, denominado HPHT, é uma técnica muito promissora aos corpos de cermet sinterizados. Como uma primeira tentativa, foi criada uma tecnologia nova onde uma mistura de pós de WC e Co foram prensadas (pressão alta) e sinterizada em tempos muito curtos, e foram evitados um agregante/lubrificante e a etapa de pré-compactação. As conclusões principais estão listadas abaixo:

1. A fase Co₃W 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 Co₃W;

3. O tamanho ultrafino do WC proporciona uma melhor combinação dureza-tenacidade à fratura para a liga;
4. A microestrutura mais homogênea (melhor distribuição de cobalto) e com lagos de Co menores, confere ao material excelente tenacidade à fratura;
5. A melhor condição de sinterização estudada foi de 5GPa/1400°C/2min., promovendo a densificação de 98,9%, HV30=10,77 GPa, e $K_{IC}=15,57 \text{ MPa.m}^{1/2}$, compatíveis com a literatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro concedido e a FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- 1 H.W. Hugosson; H. Engqvist, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. (2003), pag. 55-61.
- 2 H.E. Exner, International Materials Reviews. (1979), pag. 194.
- 3 I.J. McCollm, Ceramic Science for Materials Technologists, (1983), pag. 321.
- 4 P.Schwarzkopf; R. Kieffer, Cemented Carbides, MacMillan, (1986).
- 5 C. Hanyaloglu; B. Aksakal; J.D. Bolton, Materials Characterization. (2001), pag. 315-322.
- 6 R. Frykholm; B. Jansson; H.O. Andrén, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, (2002), pag. 345-353.
- 7 B. Roebuck, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 13 (1995) pag. 265-279.
- 8 G. Gille; B. Szesny; K. Dreyer; H. Van Den Berg; J. Schimidt; T. Gestrich, International Journal Refractory Metals and Hard Materials. 20 (2002), pag. 3-22.
- 9 B. North; W.R. Pfouts, Metal Powder Report. PM Special Feature, (1991), pag. 40-45.
- 10 X.L. Shi, Materials Science and Engineering A. (2005), pag. 335-339.
- 11 M. F. Rodrigues; G.S. Bobrovnitchii; R. Quintanilha; R. Cândido; G. Silva; M. Filgueira, Revista Matéria (2006), pag. 174-180.