

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE METAL DURO USANDO PÓS WC NANOMÉTRICOS

Área temática: Engenharia dos Materiais

Lidiane Hott de Fúcio Borges<sup>1</sup>  
Hellen Cristine Prata de Oliveira<sup>2</sup>

### RESUMO

Pós nanométricos de WC com 10%p Co foram misturados em um moinho de alta energia. Compactados a 200MPa e sinterizado a altas pressões e altas temperaturas (HPHT). As condições de sinterização foram  $P = 5\text{GPa}$ ,  $T = 1300\text{-}1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{-}4\text{ min}$ . Para comparação, foram sinterizadas convencionalmente amostras na  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 45\text{ min}$ , a vácuo  $10^{-2}\text{ mbar}$ .

### ABSTRACT

Nanometric powders of WC with 10 weight% Co were mixed in high-energy mill. Compaction was performed at 200MPa and their processed by the technique of high pressure and high temperature (HPHT). Sintering conditions were  $P = 5\text{GPa}$ ,  $T = 1300\text{-}1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{-}4\text{ minutes}$ . For comparative purposes, samples were conventionally sintered at  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 45\text{ min}$ , vacuum of  $10^{-2}\text{ mbar}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** metal duro, sinterização a altas pressões e temperaturas, microscopia eletrônica.

### 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

<sup>1</sup> Professora da Faculdade de Ciências Gerenciais de Manhuaçu - FACIG

<sup>2</sup> Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual Norte Fluminense - UENF

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 a 10MPa). 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 a caracterização das amostras sinterizadas de WC-10% Co, em peso, do ponto de vista dos aspectos estruturais e microestruturais para observar a presença da fase neta, responsável pelo endurecimento do metal.

## METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 1 mostra a rota empregada para processar a liga WC/10Co. Foram utilizados pós de grau comercial de WC (formato prismático convencional) da marca Wolfram Bergbau-u Hiitten com tamanho médio de grão igual a  $0,5\ \mu\text{m}$  – 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  $5\ \mu\text{m}$ . Estes pós foram misturados manualmente na estequiometria desejada. A densidade teórica desta liga é de  $14,6\text{g/cm}^3$ . 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 (Ryazantashpressmash -O138B - 2500tons) – escala industrial, normalmente utilizada na síntese de diamantes. Foram obtidos sinterizados cilíndricos, de dimensões  $5 \times 4\ \text{mm}$ . A Tabela 1 mostra os parâmetros da sinterização assistida por alta pressão.

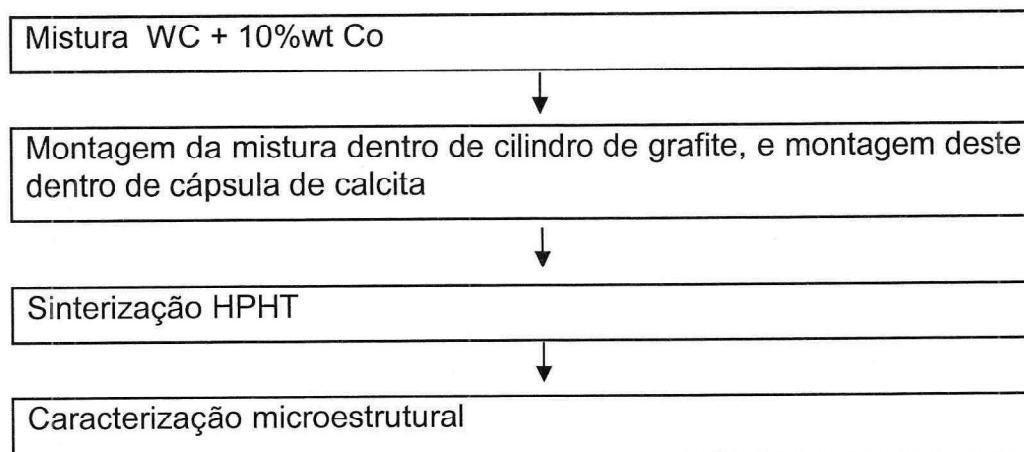


Figura 1 - Rota experimental adotada no presente trabalho.



Tabela 1 - Parâmetros das sinterizações HPHT.

| Amostra | P(GPa) | T(°C) | t(min) |
|---------|--------|-------|--------|
| A       | 5      | 1300  | 2      |
| B       | 5      | 1300  | 4      |
| C       | 5      | 1400  | 2      |
| D       | 5      | 1400  | 4      |
| E       | 5      | 1500  | 2      |
| F       | 5      | 1500  | 4      |

Para fins comparativos, foi feita uma amostra usando a sinterização convencional. A preparação das misturas e compactação foi realizada segundo a mesma metodologia para as amostras sinterizadas via HPHT e a sinterização foi processada em um forno resistivo da bp Engenharia a 1400°C, 45 minutos, sob vácuo de  $10^{-2}$  mbar.

Para verificar se houve 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°/s). Aspectos microestruturais foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Shimadzu SSX-550) complementada pela microanálise pontual nas fases presentes.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Entre os espectros das amostras sinterizadas nas condições descritas na Tabela 1, não existe praticamente nenhuma diferença. Observa-se predominantemente os picos relativos às fases WC e Co. Durante a sinterização ocorreu a formação, mesmo que em pequenas quantidades, da fase  $\text{Co}_3\text{W}$  para as amostras sinterizadas por 4 minutos, a 1400 e 1500°C, a qual é deletéria às propriedades mecânicas do metal duro, Figura 2.

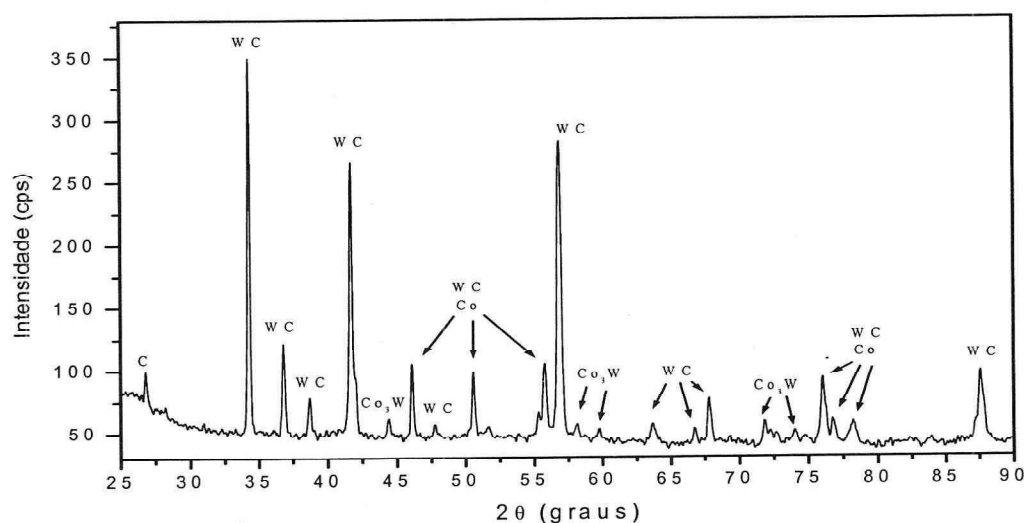


Figura 2 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC/10Co sinterizada a 5GPa/1400°C/2min.

A análise nas amostras sinterizadas a 2 minutos em qualquer temperatura, ou a 4 minutos/1300°C, mostrou que não houve formação da fase  $\text{Co}_3\text{W}$ . No primeiro caso, atribui-se isto ao tempo mais curto de sinterização; no segundo caso, à temperatura mais baixa de sinterização – 1300°C, ambos os casos não propiciaram a difusão do carbono do WC e posterior formação do  $\text{Co}_3\text{W}$ . Vale informar que esta fase secundária,  $\text{Co}_3\text{W}$ , é formada porque durante a sinterização HPHT (que foi muito rápida  $\geq 2$  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 e colaboradores [10], chegaram 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 Figura 3 mostra o difratograma da amostra sinterizada convencionalmente. A fase  $\text{Co}_3\text{W}$  foi observada e a sua presença deve-se ao fato que, de uma forma geral, amostras HPHT puras quase não apresentam  $\text{W}_2\text{C}$  e apresentam quantias menores de  $\text{Co}_3\text{W}$ . Sabe-se que quanto maior a quantidade de C livre menor as quantias de  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}$  e fases  $\eta$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ), o que já foi explicado e discutido [6,10]. O composto  $\text{W}_2\text{C}$  foi verificado em pequenas quantidades. Isto quer dizer que dois eventos podem ter ocorrido: (1) as amostras apresentaram muito pouco carbono livre, promovendo a rápida depleção em WC; ou, muito mais provavelmente (2) de alguma forma, as altas pressões colaboraram com a dissociação do WC, difusão do W pela fase líquida de Co, formando rapidamente a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ . A razão atômica Co/W de 3:1 explica-se pelo fato das regiões de difusão ser mais ricas em Co, obviamente, devido à fase líquida deste. O carbono remanescente fica sob a forma de  $\text{W}_2\text{C}$  ou fica livre na fase líquida formada de Co, não formando compostos com este último, face à baixa solubilidade e reatividade entre o par Co-C.



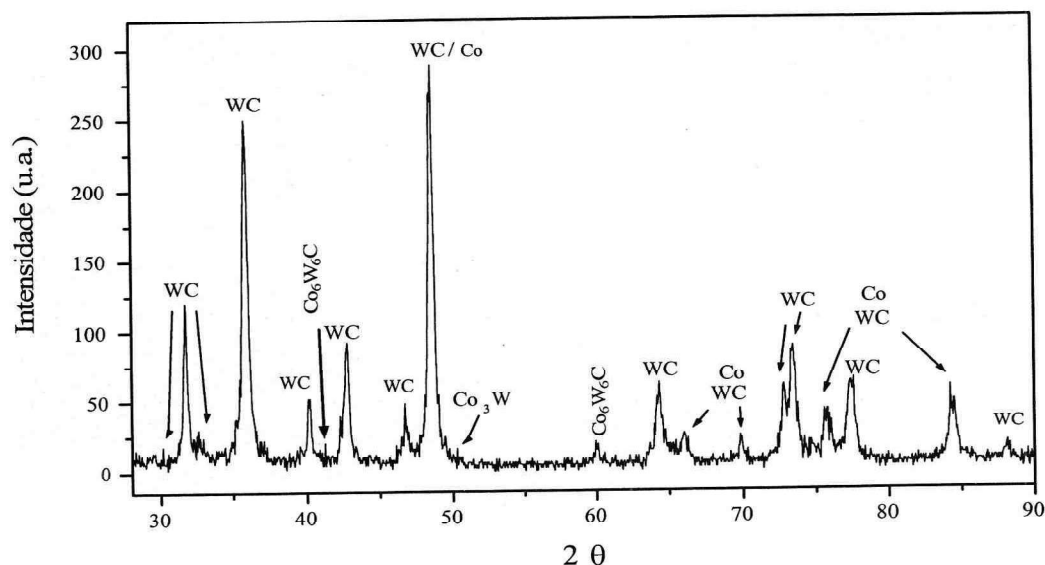


Figura 3 - Difratoograma da amostra convencional.

O composto  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  (fase  $\eta$ ) se forma com baixo teor de C. Nem grafite ou fase  $\eta$  são desejáveis, pois os mesmos promovem redução nas propriedades mecânicas do metal duro [11]. Desta forma, se faz necessário o controle do balanço de C no metal duro.

Vale informar que os tempos utilizados no presente trabalho, que envolve o emprego de HPHT para sinterizar a liga WC/10%pCo, foram muito mais curtos que o da sinterização SPS realizada por Shi [10], onde foram utilizados tempos de 2 e 4 minutos apenas. Diante disto, acredita-se que nas amostras sinterizadas via HPHT não houve tempo suficiente para a formação da fase  $\eta$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ), formando em algumas amostras o composto  $\text{Co}_3\text{W}$  e em poucas amostras o composto  $\text{W}_2\text{C}$ . Entretanto nas amostras sinterizadas convencionalmente a  $1400^\circ\text{C}$  /45min / $10^{-2}$  mbar surgiu a fase  $\eta$ . Assim sendo, sugere-se que a depleção de C (do WC) ocorre pelo O do ar (no caso de sinterização sem controle de atmosfera) ou pelo O adsorvido pelos pós, formando CO e  $\text{W}_2\text{C}$ , e o W remanescente migra, via difusão pelo Co líquido, formando o composto  $\text{Co}_3\text{W}$  (regiões ricas em Co). O próximo passo seria a formação do composto  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , via oxidação do C, mas não há tempo hábil para que isto ocorra.

A microestrutura do metal duro de composição mais simples pode ter os seguintes elementos: (1) grãos facetados de carbeto de tungstênio; (2) matriz de uma solução do metal ligante, tungstênio e carbono; (3) poros das mais variadas formas e tamanhos; (4) trincas; (5) inclusões; (6) carbetos mistos (usualmente denominados fase  $\eta$ ) e (7) precipitados de carbono (grafite) de tamanhos e formatos diversos [12, 13].

A figura 4 mostra a estrutura da amostra sinterizada convencionalmente. As micrografias exibem dois constituintes, além de porosidades em toda a superfície. Consegue-se distinguir algumas fases que se diferenciam por tonalidades não muito acentuadas. Observa-se em sua microestrutura a presença majoritária da fase WC (fase principal – fase mais clara 1) revestida pela fase tenaz ligante Co (fase escura 2), que foram feito microanálise pontual, Figura 4 (b).



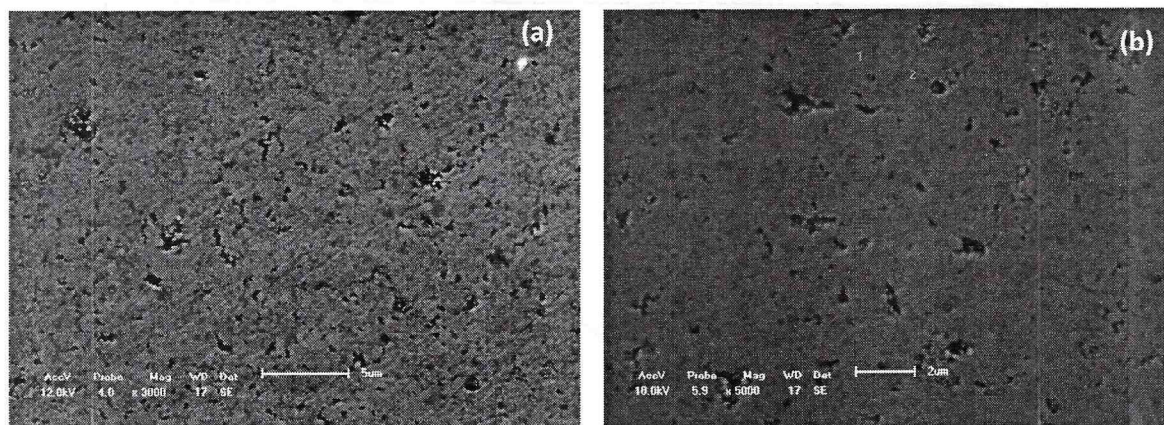


Figura 4 – Micrografias da amostra sinterizada convencionalmente.

A microanálise das fases 1 (WC) e 2 (Co) está apresentada na Tabela 2, onde tem-se a contagem dos elementos presentes em cada fase, o que os diferencia. No ponto 1, a maior percentagem se dá para o C (39,969% em peso) e Co (44,738% em peso), tendo apenas 2,715% em peso de W e 12,57% em peso de O. Em 2, o W possui 76,247% em peso e o C e Co valores em torno de 10%. Pode ser que naquele ponto 1 houve uma concentração maior de C e Co, formando outra fase não esperada. E em 2, provavelmente a fase é WC/Co.

Tabela 2 – Análise semiquantitativa pontual da amostra sinterizada convencionalmente.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2(%p) |
|----------|--------------|-------------|
| C        | 39.969       | 10.101      |
| W        | 2.715        | 76.247      |
| Co       | 44.738       | 9.807       |
| O        | 12.57        | 3.845       |

Para as amostras sinterizadas via HPHT, conforme parâmetros mostrados na Tabela 1, a estrutura é bem diferente à medida que se altera a temperatura e mantém o tempo em 2 minutos, Figura 5 (a, e) e Figura 6 (c). De uma forma geral, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre substancialmente diminuição do tamanho de grão. Para o tempo de 4 minutos, também foi observado esta diminuição no tamanho de grão.

A Figura 5 (a, b, c, d) ilustra o aspecto microestrutural das amostras sinterizadas A e B - 5GPa/1400°C/2min. e 5GPa/1400°C/4min., respectivamente. 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). Entretanto, observa-se, na Figura 5 (b) o ponto 1, a presença de uma fase cinza clara, uniformemente distribuída. Atribuímos ser esta a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ , identificada no difratograma da Figura 2 – esta microestrutura foi encontrada em diversos trabalhos [5, 6, 8, 11-13].

Na micrografia 5 (a, b) o que se vê de mais proeminente é que a fase ligante não está com uma homogeneidade/distribuição adequada, devido aos “lagos” de Co



estarem isolados na microestrutura, face ao crescimento dos grãos de WC (fase clara). Entretanto, nesta amostra ainda apareceu uma terceira fase que foi quantificada e apresentada na Tabela 3. No ponto 1, foi obtida uma fase com presença majoritária de Co (78.613% em peso) e pouca presença com valores próximos de de W e C. No ponto 2 o Co possui 84.439% em peso e valores baixos para os outros elementos, podendo sim representar os “lagos” de Co e finalmente o ponto 3, que corresponde a fase WC, não havendo a presença de Co.

Para a amostra B (c, d) a estrutura se mostra com grãos dispersos de WC e Co e algumas fraturas. A Tabela 4 mostra que o ponto 1 possui uma boa quantidade de W e C e em torno de 11% em peso para os elementos Co e O, não sendo possível confirmar se é a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ , enquanto que o ponto 3 refere-se aos “lagos” de Co.

Na figura 5 (e, f) e Figura 6 (a, b) nota-se uma boa distribuição da fase ligante (Co) - cor cinza escuro. Verifica-se pouco ou nenhum crescimento anômalo de grão. A cor cinza mais clara indicaria a fase carbídica (WC) com seus grãos facetados, e a cinza de cor intermediária outra fase. E, por fim, a cor preta estaria indicando a porosidade, a qual é finalmente distribuída e de formato variando de irregular a esférico. A partir da Tabela 5 pode-se dizer na Figura 5 (f) o ponto 1 corresponde a fase WC, o ponto 2 “lagos” de Co e pouca participação de WC e em 3 a fase WC/Co.

Tabela 3 – Análise semiquantitativa pontual da amostra A.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| C        | 7.567        | 6.983        | 7.843        |
| W        | 8.395        | 2.362        | 88.662       |
| Co       | 78.613       | 84.439       | -            |
| O        | 5.425        | 6.216        | 3.495        |

Tabela 4 – Análise semiquantitativa pontual da amostra B.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| C        | 47.564       | 7.926        | 11.908       |
| W        | 29.176       | 88.562       | 6.157        |
| Co       | 11.354       | -            | 71.086       |
| O        | 11.906       | 3.512        | 10.849       |

Tabela 5 – Análise semiquantitativa pontual da amostra C.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| C        | 12.739       | 9.592        | 7.928        |
| W        | 87.261       | 15.817       | 65.335       |
| Co       | -            | 67.773       | 14.213       |
| O        | -            | 6.818        | 12.524       |



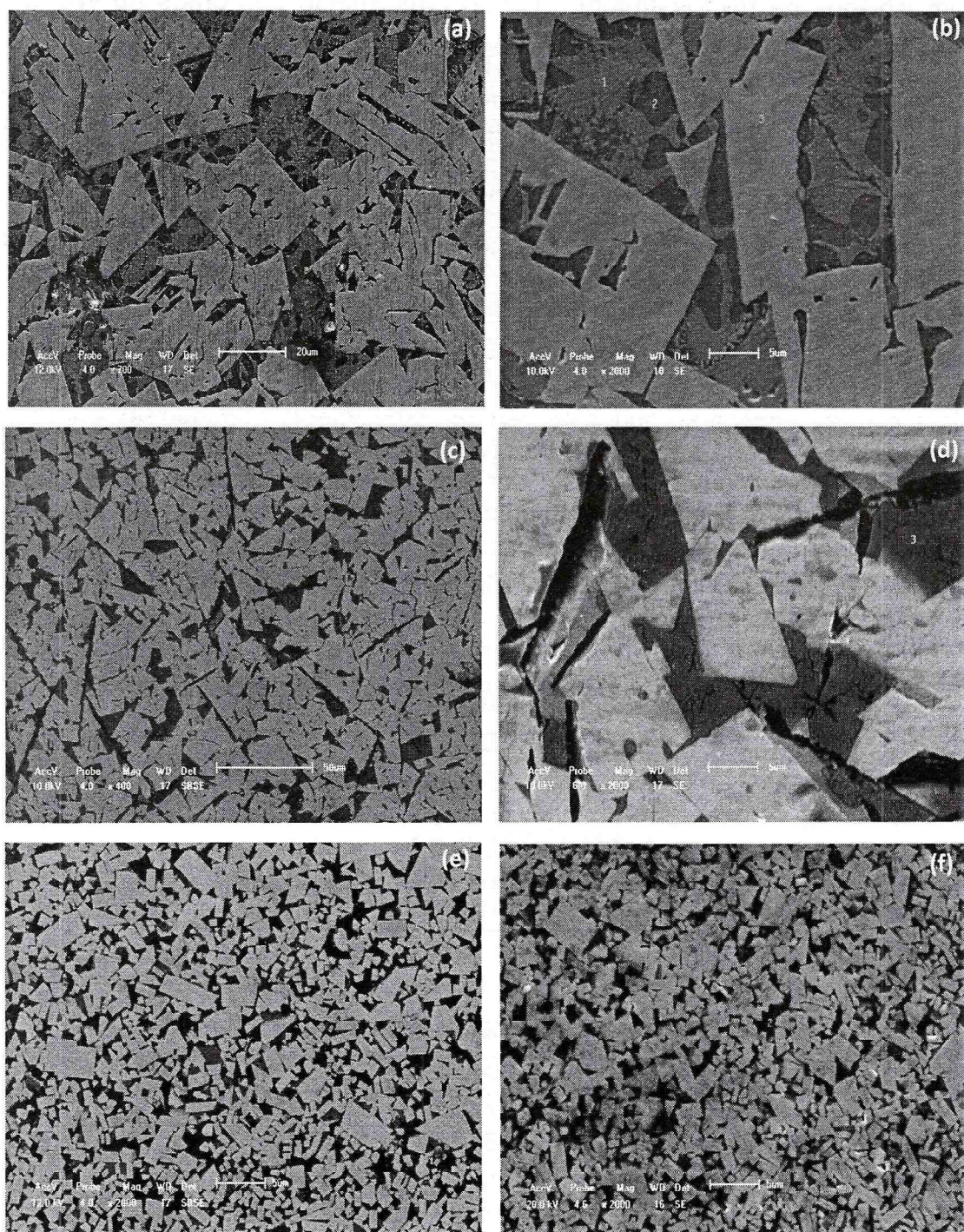


Figura 5 – Micrografias das amostras sinterizadas HPHT: (a, b) amostra A; (c, d) amostra B; (e, f) amostra C.

Na amostra D, Figura 6 (b), a microanálise pontual na Tabela 6 mostrou que o ponto 1 é uma fase onde os elementos C, W, Co e O estão bem dissolvidos; o ponto 2 se destina a matriz de WC; em 3, presença majoritária de Co e o ponto 4 a fase  $\text{Co}_3\text{W}$ , principalmente pela semelhança da mesma na Figura 5 (b) ponto 1.



Para amostra E sinterizada a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 2 minutos, Figura 6 (c, d) os grãos apresentaram muito pequenos e bem homogêneos e com porosidades. A Tabela 7 mostra para a análise pontual que em 1 e 3 representa a matriz de WC; em 2 uma solução sólida com maior participação de W e também a presença em boa quantidade de O e Co. Nesta amostra, devido aos grãos da microestrutura ser muito pequenos, não foi possível distinguir de tal forma as fases presentes para a análise pontual como nas demais amostras. Mas pode-se dizer que há formação de lagos de Co e estes percolam o WC.

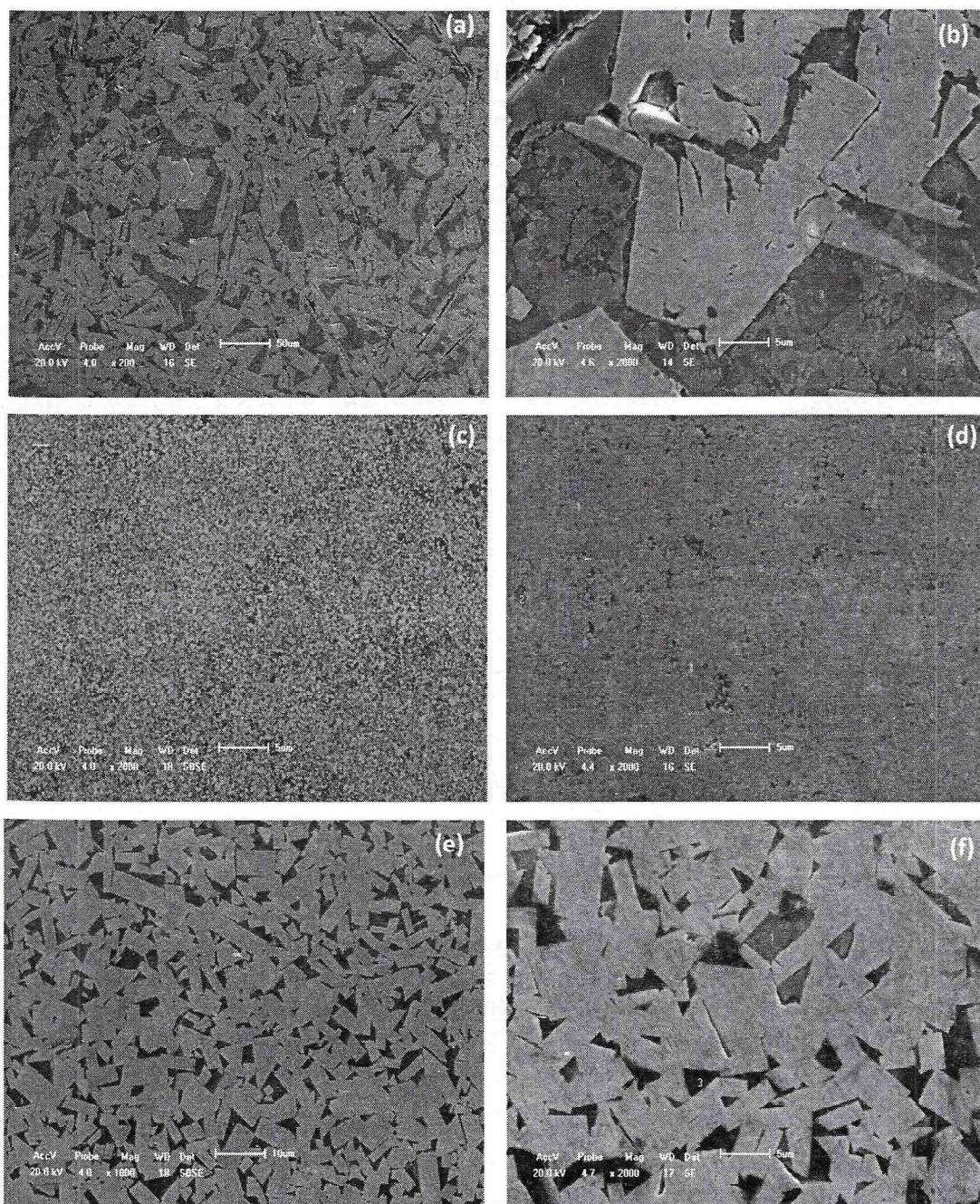


Figura 6 – Micrografias das amostras sinterizadas HPHT: (a, b) amostra D; (c, d) amostra E; (e, f) amostra F.



Tabela 6 – Análise semiquantitativa pontual da amostra D.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) | Ponto 4 (%p) |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C        | 9.273        | 10.550       | 10.546       | 9.436        |
| W        | 50.371       | 89.450       | 25.786       | 48.466       |
| Co       | 14.473       | -            | 56.425       | 36.237       |
| O        | 25.883       | -            | 7.243        | 5.861        |

Tabela 7 – Análise semiquantitativa pontual da amostra E.

| Elemento | Ponto1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) |
|----------|-------------|--------------|--------------|
| C        | 11.353      | 3.570        | 10.885       |
| W        | 84.947      | 58.745       | 81.891       |
| Co       | 3.700       | 10.676       | 7.224        |
| O        | -           | 27.009       | -            |

Na figura 6 (e, f) pode-se observar áreas com pequenos “lagos” de fase ligante - Co, e crescimento de grão. Com relação ao crescimento de grão, têm-se alguns mecanismos de crescimento relatados para o metal duro. O mais importante deles é o crescimento através da solução e posterior precipitação do WC no metal ligante [12]. De acordo com a Tabela 8, o ponto 1 corresponde a uma solução sólida de W, O, Co; para o ponto 2 somente grão de WC enquanto que em 3 representa o lago de Co.

Tabela 8 – Análise semiquantitativa pontual da amostra F.

| Elemento | Ponto 1 (%p) | Ponto 2 (%p) | Ponto 3 (%p) |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| C        | 3.232        | 9.112        | 8.934        |
| W        | 50.174       | 90.888       | 8.884        |
| Co       | 14.916       | -            | 72.436       |
| O        | 31.678       | -            | 9.746        |

O maior crescimento dos grãos de WC verificado em algumas micrografias das amostras corresponde à evolução dinâmica de distribuição dos tamanhos de WC, em relação ao tempo. Um dos processos que governam o coalescimento das partículas de WC (crescimento anômalo) é o processo de dissolução-precipitação, embora isto seja ainda um campo em aberto, e carente de maiores estudos [14].

A dissolução ocorre pela rápida difusão do soluto W em Co líquido [15]. O processo é limitado pela precipitação, e governado pelos mecanismos de nucleação e crescimento [5]. Muito interessante que mesmo para curtos intervalos de tempo de sinterização houve neste presente trabalho, crescimento exagerado de grão de WC. Isto pode ser explicado pela afirmação de Exner [2] que tal crescimento não é governado pela difusão, portanto ocorre independentemente do tempo.



## CONCLUSÕES

1. A fase  $\text{Co}_3\text{W}$  surge para maiores tempo e temperaturas de sinterização termobárica;
2. A distribuição da fase ligante foi homogênea, levando à formação de pequenos "lagos" de Co observados nas amostras. A porosidade é pequena e bem distribuída. Observaram-se regiões de crescimento de grãos.
3. A presença da fase intermediária  $\text{Co}_3\text{W}$  foi observada em quase todas as amostras no MEV e em todas nas análises difração de raios-X.
4. Tempos maiores de sinterização promovem maior difusão do Co, o qual se solubiliza no WC, resultando em porosidade residual, e em formação de  $\text{Co}_3\text{W}$ ;
5. A fase  $\eta$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) foi identificada na amostra sinterizada convencionalmente.
6. A microestrutura mais homogênea (melhor distribuição de cobalto) e com lagos de Co menores, confere ao material 5GPa/1400°C/2min.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) e o Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) pelo suporte dado a pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLIBERT, C.H. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. n. 19, 2001: 53-61.
- BOCK, A.J. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. n. 21, 2003: 81-103.
- EXNER, H.E. *International Materials Reviews*. 1979: 194-195.
- FRYKHOLM, R.; JANSSON, B.; ANDRÉN, H.O. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2002: 345-353.
- GILLE, G.; SZESNY, B.; DREYER, K.; VAN DEN BERG, H.; SCHIMIDT, J.; GESTRICH, T. *International Journal Refractory Metals and Hard Materials*. n. 20, 2002: 3-22.
- GURLAND, J. *Transactions of the American Institute of Metals*. n. 200, 1954: 285-290.
- HANYALOGLU, C.; AKSAKAL, B.; BOLTON, J.D. *Materials Characterization*. 2001: 315-322.

HUGOSSON, H. W.; ENGGVIST, H. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 2003: 55-61.

LAVERGNE, O.; ALLIBERT, C.H.. **High Temp-High Pressures**. n. 31, 1999: 347-355.

MCOLM, I.J. **Ceramic Science for Materials Technologists**. 1983: 321-322.

NORTH, B.; PFOUTS, W.R. **Metal Powder Report**. PM Special Feature, 1991: 40-45.

RODRIGUES, M. F.; BOBROVNITCHII, G.S.; QUINTANILHA, R.; CÂNDIDO, R.; SILVA, G.; FILGUEIRA, M. **Revista Matéria**. 2006: 174-180.

ROEBUCK, B. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. n. 13, 1995: 265-279.

SCHWARZKOPF, P.; KIEFFER, R. **Cemented Carbides**. MacMillan, 1986: 56-58.

SHI, X.L. **Materials Science and Engineering**. 2005: 335-339.