

Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do WC-6Co

Effect of addiction of Nb, Mo, Cr and Ti on the microstructure of WC-6Co

Jose Roberto Savi

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM)
Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
roberto.savi63@gmail.com

Wilson Corrêa Rodrigues

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM)
Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
wilson.rodrigues@ufrgs.br

Vinícius Martins

Prof. MSc. Instituto Federal Sul-rio-grandense - IFSul
Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM)
Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
vinicius.martins@yahoo.com.br

Rodrigo Prestes Limberger

Graduando em Engenharia Mecânica
Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
rodrigo.limberger@ufrgs.br

Lírio Schaeffer

Prof. Dr. Ing. Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM)
Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
schaeffer@ufrgs.br

Resumo

Os metais duros constituem um grupo de materiais conhecidos como compósitos sinterizados que associam fases duras (carbeto), com uma fase metálica sendo amplamente utilizados em aplicações onde se deseja elevada dureza e resistência ao desgaste, aliada à alta tenacidade. Neste artigo apresentam-se os resultados da adição de 1% em peso dos elementos Nb, Ti, Cr e Mo na microestrutura do metal duro a partir de um compósito comercial de WC-6Co. A esse compósito foi adicionado 1,5% (em peso) de estearato de zinco como lubrificante e sinterizados na temperatura de 1450°C numa atmosfera de Argônio. Com o objetivo de analisar-se a eficiência do produto, realizou-se a caracterização micro estrutural através dos ensaios de densidade à verde, contração volumétrica, densidade da sinterização, microestrutura e microdureza.

Palavras-chave: metal duro, carbeto, balanceamento de massa, metalurgia do pó, sinterização.

Abstract

Hard metals are a group of materials known as sintered composites involving hard phases (carbides) with a metallic phase, being widely used in applications where you want high hardness and wear resistance combined with high toughness. This article presents the results of adding 1% by weight of the elements Nb, Ti, Cr and Mo on the microstructure of the hard metal from a commercial composite of WC-6Co. In this composite was added 1.5% (by weight) of zinc stearate as lubricant and sintered at a temperature of 1450°C in an atmosphere of argon. Aiming to analyze the product efficiency was held on micro structural characterization through the testing of green density, shrinkage, sintered density, microstructure and microhardness.

Key words: hard metal, carbide, balancing mass, powder metallurgy, sintering.

1. Introdução

Produzido pela metalurgia do pó, o metal duro é um material compósito que encontrou diversas aplicações no campo da engenharia, destacando-se na fabricação de ferramentas para usinagem, matrizes de conformação, brocas de mineração e componentes resistentes ao desgaste (Correa *et al.*, 2010). A alta dureza à quente e à temperatura ambiente, boa resistência à corrosão, ao desgaste, somado ao baixo coeficiente de expansão térmica são as principais razões para a crescente utilização do metal duro. (Fernandes *et al.*, 2009).

O compósito de WC-Co é um material constituído por partículas duras engastadas em um metal ligante produzido pela metalurgia do pó, através da técnica de sinterização (Torres e Schaeffer, 2009). As partículas de alta dureza são formadas de carbonetos de metais de transição dos grupos IV e VI da tabela periódica e usados principalmente nas aplicações de importância tecnológica. Dentre estes materiais o mais importante é o carboneto de tungstênio (WC) (Guedes *et al.*, 2003).

O metal ligante confere ao compósito a tenacidade necessária e possibilita a produção de peças de metal duro através de sinterização a temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal, além de facilitar o manuseio do compactado a verde (Batalha, 1987). O metal duro destaca-se pela elevada dureza e resistência à abrasão aliadas a elevada resistência e tenacidade. As propriedades de cada fase, a microestrutura e a composição da mistura são os parâmetros que influenciam nas propriedades finais do produto (Martins *et al.*, 2009).

Os metais ligantes mais utilizados para a produção de metal duro são os do grupo do ferro, entre os quais se destaca o cobalto, devido à molhabilidade do carboneto de tungstênio pelo mesmo na fase líquida na temperatura de sinterização. O cobalto é um metal caro, escasso e quando utilizado na forma de pó, o vapor torna-se prejudicial à saúde humana. Por isso existe uma preocupação em restringir o seu uso a finalidades em que sua presença seja extremamente indispensável (Milman *et al.*, 1997; Uhrenius, 1997).

O presente trabalho tem por objetivo principal apresentar os efeitos da adição de 1% de Nb, Ti, Cr e Mo na microestrutura e nas suas propriedades mecânicas do metal duro WC-6%Co processados via sinterização.

2. Materiais e Métodos

Para desenvolvimento desse estudo, partiram-se do pó de WC-6Co, 99%, de composição dada na Tabela 1, fornecido pela empresa ALFA AESAR, -325 Mesch, que serviu como matéria-prima base.

Tabela 1: Composição química do pó do compósito WC-6Co.

Elemento	WC	Co
% em peso	94	6

Os compósitos desejados foram obtidos através da mistura convencional de WC-6Co com 1% em peso de Nb, Mo, Cr e Ti. A esse compósito foi adicionado estearato de zinco (1,5% em peso) como lubrificante. Os componentes de cada liga foram misturados durante o tempo de 15min. em um misturador tipo "Y" a 24rpm.

As amostras foram compactadas com tamanho, geometria e composição do material requerido, possuindo suficiente integridade para serem manuseadas. Verificou-se pela curva de compressibilidade do material, que a partir de 400MPa de pressão a densidade à verde tornou-se constante. Definiu-se a pressão de compactação, obtida através da curva de compressibilidade da liga, traçada com base na norma ASTM B331. Optou-se por utilizar 200MPa de pressão e, por conseguinte, uma densidade média à verde em torno de $8,31 \text{ g/cm}^3$, para as amostras com a adição de pós elementares de Nb, Mo, Cr e Ti. A sinterização foi realizada numa atmosfera de 100% de argônio em volume, na temperatura de 1450°C . O ciclo de sinterização constituiu de aquecimento com taxa média de $12 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de sinterização de 1450°C com duração efetiva de 45min e taxa de resfriamento com taxa média de $9,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 1 apresenta o ciclo de sinterização.

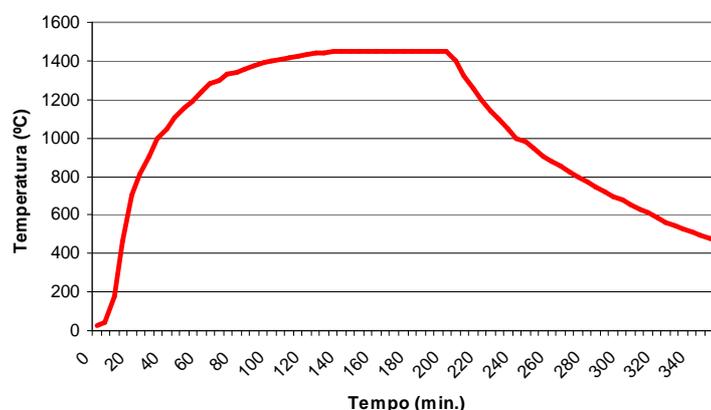


Figura 1: Ciclo de sinterização utilizado – 1450°C .

Avaliou-se o tamanho e formato da partícula pela imagem no microscópio eletrônico de varredura, determinou-se densidade e contração volumétrica pelo método de Arquimedes.

3. Resultados e Discussão

Nessa etapa do estudo, e com base nos objetivos propostos são apresentados os seguintes resultados: a micrografia dos pós, densidade à verde, densidade do sinterizado, contração volumétrica, microdureza e microestrutura dos compósitos estudados para o ciclo de sinterização. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura para apresentar as microscopias dos pós utilizados neste trabalho. A Figura 2 apresenta as partículas de pó de WC-6Co e a Figura 3 exhibe as partículas de pó de WC-6Co. Estas duas figuras mostram que os tamanhos de partículas variam entre 1 e $5\mu\text{m}$ e estão aglomeradas com tamanho de 10 a $20\mu\text{m}$.

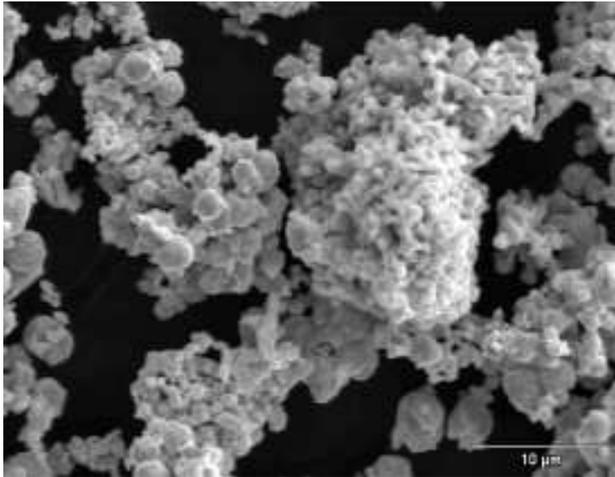


Figura 2: Partículas de pó de WC-6Co (3000x).

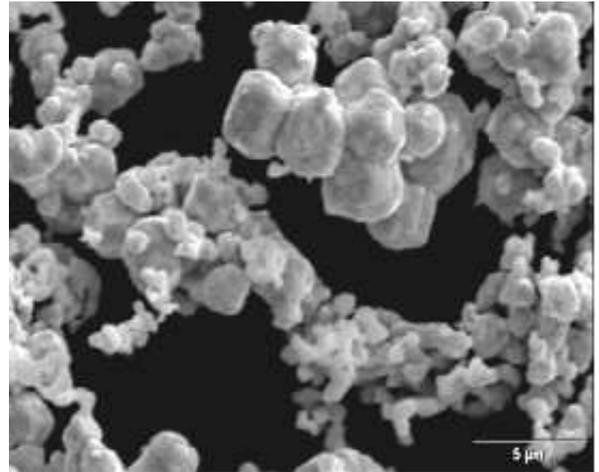


Figura 3: Partículas de pó de WC-6Co (5000x)

A Figura 4 apresenta as partículas de pó de nióbio (Nb) e a Figura 5 exibe as partículas de pó de molibdênio (Mo).

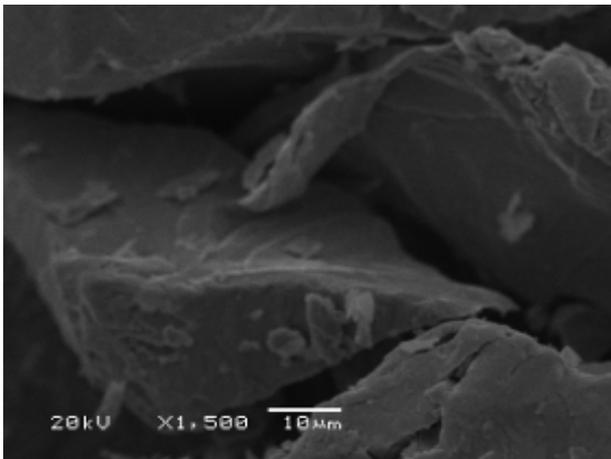


Figura 4: Partículas de pó de Nb (1500x).

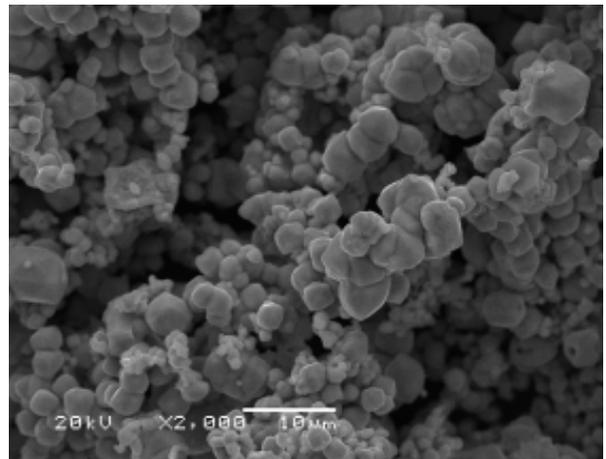


Figura 5: Partículas de pó de Mo (2000x).

As partículas de nióbio são muito grosseiras com tamanho maior que 50μm diferentemente das partículas de molibdênio, que apresentam o tamanho menor que 5μm, tendo as mesmas aglomeradas em grandes particulados. A Figura 6 apresenta tamanho de partículas de pó de cromo entre 1 e 2 μm aglomerados em partículas de 10 e 20 μm. A Figura 7 exibe apresenta tamanho de partículas de pó de titânio entre 2 e 5μm aglomerados em partículas de 5 e 10 μm.

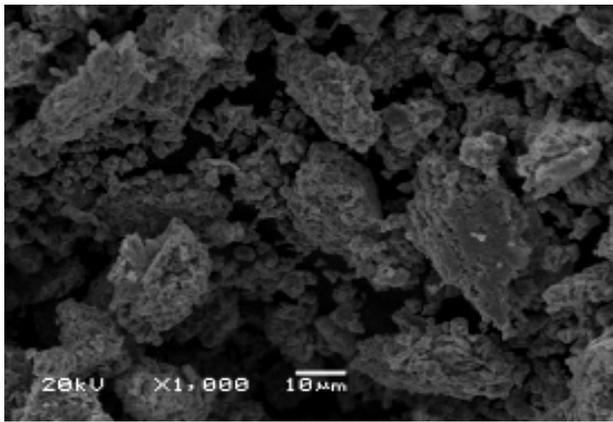


Figura 6: Partículas de pó de Cr (1000x).

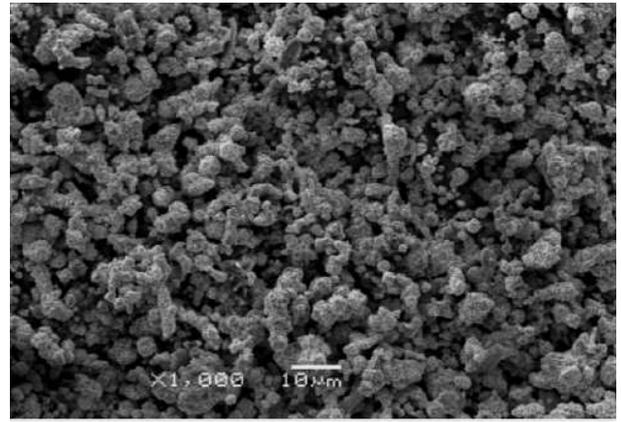


Figura 7: Partículas de pó de Ti (1000x).

A Figura 8 apresenta as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Nb com tamanho de 1 a 5 µm e a Figura 9 exibe as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Mo e tamanho de 5 µm. Estas duas figuras mostram que os tamanhos de partículas variam entre 1 e 5µm e estão aglomeradas com tamanho de 10 a 20 µm.

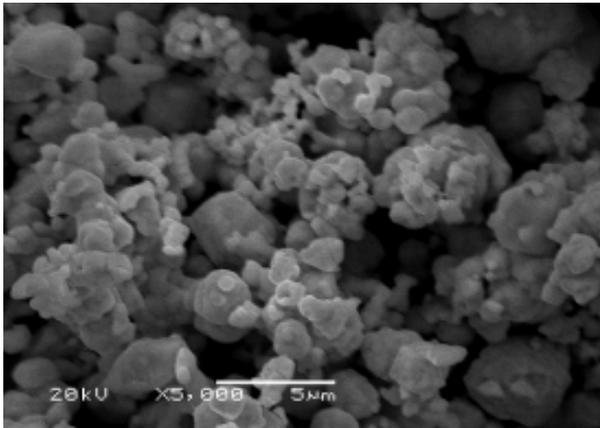


Figura 8: Partículas da mistura WC-6Co-Nb (5000x).

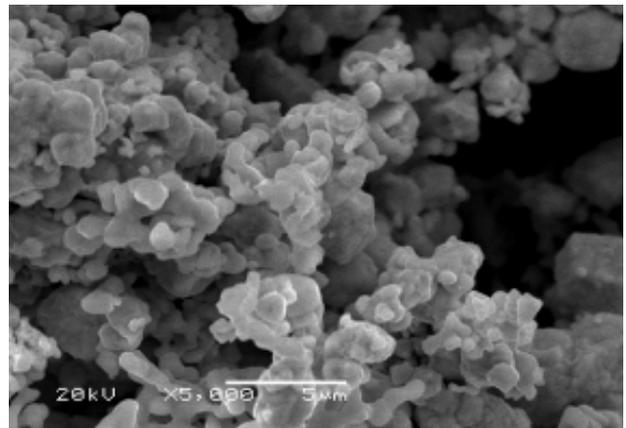


Figura 9: Partículas da mistura WC-6Co-Mo (5000x).

A Figura 10 apresenta as partículas de pó de WC-6Co com 1% de Cromo e a Figura 11 exibe as partículas de pó de WC-6Co com 1% de titânio. Estas duas figuras mostram que os tamanhos de partículas variam entre 1 e 5µm e estão aglomeradas com tamanho de 10 a 20 µm, não sendo possível distinguir o particulado do composto de metal duro e as partículas de pós elementares.

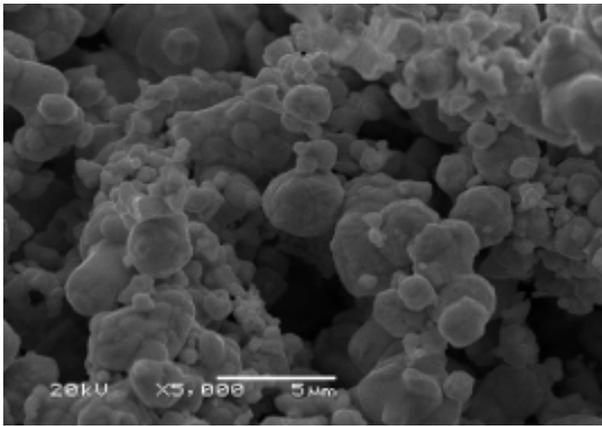


Figura 10: Partículas da mistura WC-6Co-Cr (5000x).

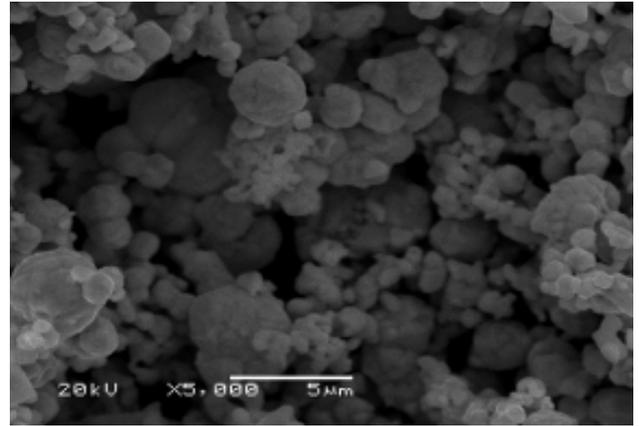


Figura 11: Partículas da mistura WC-6Co-Ti (5000x).

Na Tabela 2, são mostrados os valores obtidos de densidade à verde para uma pressão de compactação de 200MPa. Nessa etapa atingimos peças com densidade à verde utilizada no processo de fabricação industrial.

Tabela 2: Valores de densidade à verde para os compósitos de metal duro.

Amostra	Volume da peça à verde (cm ³)	Massa (g)	Densidade à verde (g/cm ³)
WC-6Co	1,21	9,57	7,91
WC-6Co-Nb	1,23	10,04	8,16
WC-6Co-Mo	1,14	9,43	8,27
WC-6Co-Cr	1,17	9,96	8,51
WC-6Co-Ti	1,18	9,88	8,37

Após a sinterização, mediram-se as densidades das amostras, utilizando-se o princípio de Arquimedes, conforme a norma MPIF-95. A Figura 12 mostra uma das amostras de WC-6Co-Cr somente compactada (A) (peça à verde) e a outra (B), uma peça sinterizada à 1450°C.



Figura 12: (A) amostra à verde, (B) amostra de WC-6Co-Cr sinterizada a 1450°C.

A Figura 13 mostra a densidade relativa dos compósitos WC-6Co, WC-6Co-Nb, WC-6Co-Mo, WC-6Co-Cr, WC-6Co-Ti para amostras sinterizadas à 1450°C.

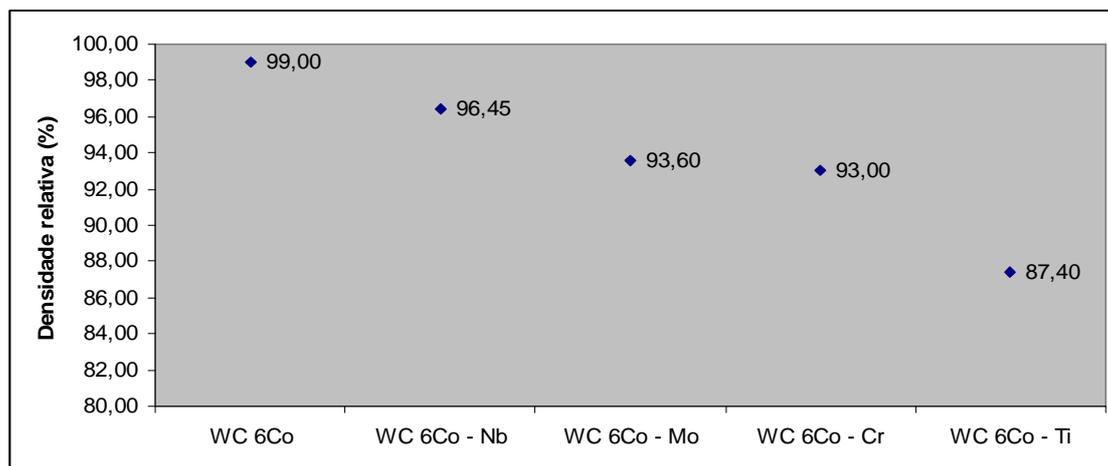


Figura 13: Densidade relativa para os compósitos sinterizados a 1450 °C.

A Figura 13 evidência que a densidade é alterada em função da densidade dos pós elementares. A Tabela 3 apresenta os resultados de microdureza, em função da temperatura de sinterização 1450°C, para os compósitos de metal duro propostos.

Tabela 3: Microdureza e densidade em g/cm³ das amostras sinterizadas.

Compósito	Densidade Sinterizado (g/cm ³)	Microdureza (HV, 500g)
WC-6Co	14,75	1685 ± 20
WC-6Co-Nb	14,30	1603 ± 105
WC-6Co-Mo	13,90	1226 ± 148
WC-6Co-Cr	13,78	1602 ± 180
WC-6Co-Ti	12,93	1504 ± 104

A Tabela 3 mostra que o compósito de WC-6Co apresenta a maior densidade e a mais alta microdureza com a menor variação. Esta última característica corresponde a seu tipo de processamento na fabricação e obtenção do metal duro. O metal duro de WC-6Co-Nb apresentou a segunda melhor densidade e microdureza, evidenciando uma melhor molhabilidade do nióbio em relação ao compósito comercial de WC-6Co durante a sinterização com a temperatura indicada. O compósito de WC-6Co-Mo apresentou a terceira maior densidade do sinterizado e a pior microdureza dos compósitos estudados, isto pode significar uma boa molhabilidade do molibdênio em relação ao tungstênio causando o crescimento de grão no compósito, porém a temperatura de sinterização está relativamente correta. O compósito comercial com cromo apresentou a terceira dureza em relação aos compostos de metal duro estudados com a segunda pior densidade. O metal duro de WC-6Co-Ti apresentou a segunda menor dureza e a menor densidade, sendo esta última sendo influenciada diretamente com a densidade do titânio. A Tabela 4 exibe uma relação entre temperatura de sinterização, densidade e contração volumétrica para amostras de WC-6Co.

Tabela 4: Contração volumétrica e densidade de sinterizado em g/cm³.

Compósito	Densidade do Sinterizado (g/cm ³)	Contração volumétrica (%)
WC-6Co	14,75	45,90
WC-6Co-Nb	14,30	43,08
WC-6Co-Mo	13,90	40,60
WC-6Co-Cr	13,78	38,46
WC-6Co-Ti	12,93	34,74

A Tabela 4 relaciona a densidade do sinterizados dos compósitos com a contração volumétrica indicando possibilidade de haver maior necessidade de aprofundamento no estudo da temperatura de sinterização das seguintes composições. A contração volumétrica pode indicar que a temperatura de sinterização utilizada foi abaixo da temperatura necessária para contração satisfatória conforme indica a literatura, faixa de 40 a 50%. Esta informação propõe um estudo mais detalhado dos dois últimos compósitos em relação a temperatura e tempo efetivo de sinterização.

Os resultados das microestruturas nas Figuras 15, 16, 17, 18 e 19 obtidos após o ciclo de sinterização de 1450°C no microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL de modelo 6060. A Figura 14 apresenta a amostra sinterizada do compósito comercial WC-6Co onde é possível visualizar os lagos de cobalto circundando os grãos de carbetos de tungstênio, que tiveram crescimento de grãos. A Figura 15 mostra a amostra sinterizada do compósito de metal duro WC-6Co-Nb, que apresenta os grãos sem haver possibilidade de diferenciação dos grãos de carbetos de tungstênio.

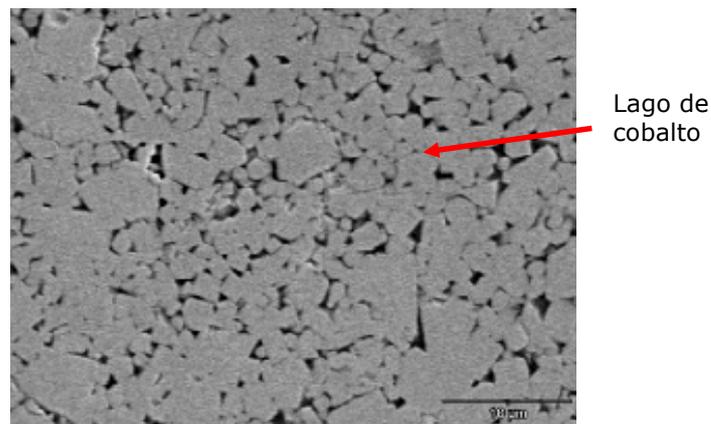


Figura 14: Amostra sinterizada – WC-6Co.

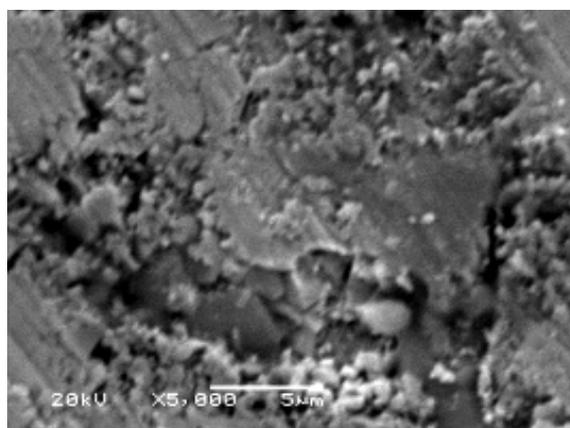


Figura 15: Amostra sinterizada – WC-6Co-Nb.

A Figura 16 exibe a amostra sinterizada do compósito WC-6Co-Mo onde é possível visualizar os lagos de cobalto circundando os grãos de carbeto de tungstênio sem haver possibilidade de identificação do molibdênio, que tiveram crescimento de grãos. A Figura 17 apresenta a amostra sinterizada do compósito de metal duro WC-6Co-Cr, que apresenta os grãos sem diferenciação dos grãos de carbeto de tungstênio e o cobalto.

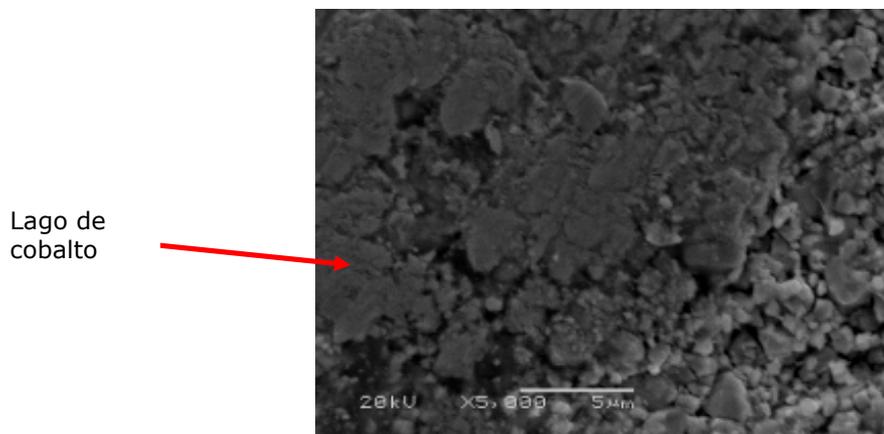


Figura 16: Amostra sinterizada- WC-6Co-Mo.

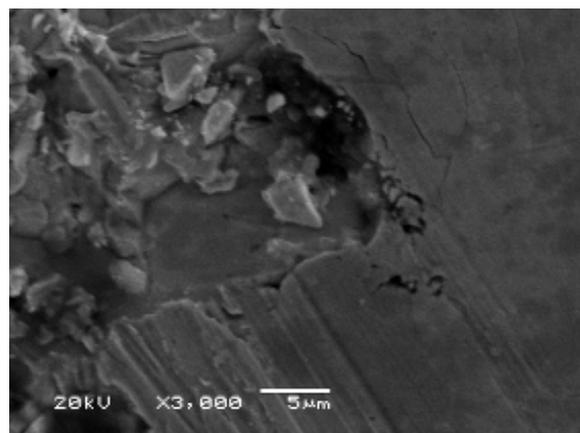


Figura 17: Amostra sinterizada - WC-6Co-Cr.

A Figura 18 demonstra a amostra sinterizada do compósito WC-6Co-Ti onde é possível visualizar os pequenos grãos de carbeto de tungstênio sem haver possibilidade de identificação do titânio, indicando possível baixa temperatura de sinterização.

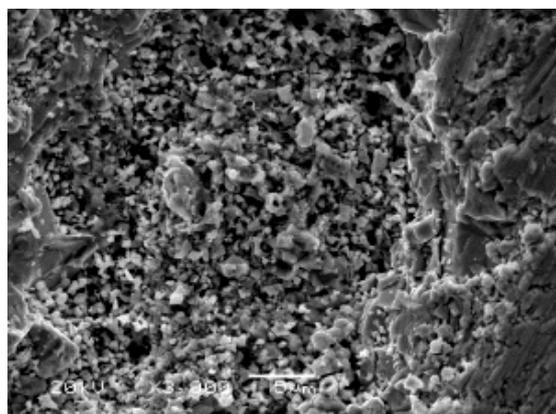


Figura 18: Amostra sinterizada- WC-6Co-Ti.

4. Conclusões

O presente trabalho nos demonstra que a curva de sinterização correspondeu de maneira satisfatória devido aos resultados de contração volumétrica e densidade do sinterizado. O percentual de metal adicionado no compósito comercial de metal duro WC-6Co é baixo para identificação do metal na micrografia dos pós no MEV.

A densidade à verde se comportou de acordo com os resultados encontrados na literatura com faixa entre 7,5 a 8,5 g/cm³. A densidade relativa mostra que o percentual de maior densificação ocorreu no compósito de WC-6Co, seguido pelo WC-6Co-Nb, WC-6Co-Mo, WC-6Co-Cr e WC-6Co-Ti, que apresentam esta tendência em função da molhabilidade do pó metálico com a matriz de metal duro.

A dureza dos compósitos evidencia que o material comercial possui o desvio padrão em função do seu processamento, sendo a composição com o molibdênio apresentou menor dureza em relação aos outras composições.

A contração volumétrica pode indicar que a temperatura de sinterização utilizada foi abaixo da temperatura necessária para contração satisfatória conforme indica a literatura dentro da faixa de 40 a 50%. Esta informação propõe um estudo mais detalhado dos dois últimos compósitos em relação à temperatura e tempo efetivo de sinterização.

Referências

- BATALHA, G.F. 1987. *Produção e propriedades mecânicas de carbonetos sinterizados*. Florianópolis, SC. Dissertação de mestrado. UFSC, 120 p.
- CORREA, E.O.; KLEIN, A.N.; SANTOS, J.N. 2010. Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides developed by powder metallurgy. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **28**(5):572-575. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.04.003>
- FERNANDES, C.M.; POPOVICH, V.; MATOS, M.; SENOS, A.M.R.; VIEIRA, M.T. 2009. Carbide phases formed in WC-M (M=Fe/Ni/Cr) systems. *Ceramics International*, **35**(1):369-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.001>
- GUEDES, B.C. de F.; SOUZA SILVA, A.; MARTINELLI, A.E.; NASCIMENTO, R.M.; ARAÚJO MELO, D.M.; GOMES, U.U. 2006. Moagem de pós compósitos para sinterização de aços reforçados por adição de carbeto. In: CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, Foz do Iguaçu, 2006. *Anais...* Foz do Iguaçu, p. 7255-7263.
- MARTINS, V.; RODRIGUES, W.C.; SCHAEFFER, L. 2009. Obtenção eficaz de compósitos de metal duro através de balanço de massa. In: CONGRESSO DA ABM 2009 BRASIL, 64, Belo Horizonte, 2009. *Anais...* Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/ldtm/publicacoes/metaldurobalanco.pdf> Acesso em: 19/08/2010.
- MILMAN, Y.V.; CHUGUNOVA, S.; GONCHARICK, V. 1997. Low and High Temperature Hardness of WC-6 wt%Co Alloys. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **15**(1-3):97-101. [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368\(97\)81231-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(97)81231-0)

TORRES, C.S.; SCHAEFFER, L. 2009. Sinterização do compósito metal duro WC-Co. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **4.3**:58-63.

UHRENIUS, B. 1997. On the Composition of Fe-Ni-Co-WC-Based Cemented Carbides. AB Sandvik Hard Materials. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **15**(1-3):139-149.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368\(96\)00023-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(96)00023-6)

Submissão: 07/11/2010

Aceite: 13/12/2010