

Desenvolvimento de uma nova rota de produção de metal duro WC-(10,15,20)Co

W. C. Rodrigues^{1*}, V. Martins¹, P. L. Ferrandini¹, G. H. Knornschild², L. Schaeffer¹

¹Laboratório de Transformação Mecânica – Departamento de Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre – RS.

²Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão – Departamento de Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre – RS.

(Recebido em 16/07/2010; revisado em 30/07/2010; aceito em 16/08/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho é reportar a obtenção de compósitos de metal duro com 10, 15 e 20% de cobalto a partir de uma liga comercial WC-6Co através de balanço de massa. 1,5% de lubrificante foram adicionados às ligas e para homogeneização foi utilizado um misturador em “Y”. As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1420°C, 1400°C e 1360°C, respectivamente. Os resultados foram avaliados com base em análise microestrutural, ensaios de dureza e determinação da densidade.

Palavras-chave: Metal duro; metalurgia do pó; sinterização; balanço de massa.

Abstract:

The objective is to obtain hard metal composites with 10, 15 and 20% cobalt from a commercial composite of WC-6Co through mass balance. Determined the amount of cobalt necessary to transform the composite WC-6Co on a composite of 10, 15 and 20% cobalt. After calculations made, it was added 1.5% of lubricant in the composite along with the cobalt in a blender on "Y". The composites with 10, 15, 20% cobalt were sintered at temperatures of 1420°C, 1400°C and 1360°C, respectively. To analyze the efficiency of the mixture using an experimental density, microstructure and microhardness.

Keywords: Hard metal; powder metallurgy; sintering; mass balance.

* E-mail: wilson.rodrigues@ufrgs.br (W. C. Rodrigues)

1. Introdução

O termo “metal duro” é usado para indicar um compósito constituído por dois constituintes fundamentais, o carboneto de alta dureza e elevada resistência ao desgaste, sendo o principal, o carboneto de tungstênio, e um metal aglomerante, também conhecido como fase ligante, que pode ser o cobalto, o ferro ou o níquel, sendo cobalto o mais usado [1].

O advento do metal duro se deu no final da década de 1920, na Alemanha, quando Karl Schröter produziu em laboratório o WC em pó pela primeira vez, provocando o segundo grande impulso na área dos materiais utilizados na fabricação de ferramentas de corte. A *Krupp Organization* foi a empresa pioneira no desenvolvimento do metal duro, então denominado Widia (“*Wie Diamant*”, em alemão, “como diamante”), em função da sua elevada dureza e resistência ao desgaste, características que determinam suas principais utilizações [2,3].

A evolução do metal duro, aliada à necessidade de materiais de alto desempenho, fez com que este transpusesse a exclusividade de sua utilização na usinagem. Hoje ele é usado em larga escala na conformação a frio em geral, em processos de extrusão, forjamento, estampagem e laminação, assim como em selos mecânicos, matrizes e punções de compactação de pós metálicos e cerâmicos, e ferramentas de perfuração petrolífera [4-6].

Nos anos 1940, quase a metade da produção desse carboneto sinterizado era destinada à fabricação de ferramentas para mineração. Nessa época, o metal duro era considerado um material de alto custo, porém não foi descartado devido à sua excelente resistência ao desgaste e ao longo do tempo se tornou economicamente viável. As fixações intercambiáveis com formas simples ganharam mercado, pois os insertos eram planos em ambos os lados, com provisão para fixação, e foi também acrescentada a geometria de quebra-cavaco [7].

A técnica de produção de metal duro pode ser descrita de forma sucinta: o pó é compactado com pressões que variam de 80 a 200MPa [8]. A mistura é compactada, obtendo-se peças no formato desejado, ou briquetes com resistência suficiente para serem manipulados. As peças compactadas não apresentam as dimensões finais, pois 40% a 50% do volume corresponde a porosidades, desaparecendo na sinterização e causando contração linear de 18% a 21%, dependendo basicamente da quantidade do ligante e dos parâmetros de sinterização [8].

A sinterização do metal duro com WC-Co ocorre em temperaturas entre 1360°C e 1600°C, dependendo do percentual de aglomerante, que

varia entre 3% e 30%. Quanto menor a presença de carbono no compósito, maior será a quantidade de tungstênio dissolvido, o que contribui para o aumento da resistência à tração, dureza e alongamento (4 a 10%). A grande contração do metal duro durante a sinterização é devida à excelente molhabilidade do WC no cobalto pela fase líquida, por volta de 1300°C [9].

O balanço de massa é usado para fundamentar quantitativamente a eficiência, rentabilidade etc. Para se determinar um balanço de massa eficiente deve-se considerar os princípios de funcionamento desse, como um sistema, um processo, uma fronteira e a base de cálculo. O sistema é definido como um espaço selecionado que pode ser sujeito à definição e apreciação de propriedades físicas [10]. No controle de qualidade do metal duro usualmente são utilizados densidade, porosidade, dureza e análise microestrutural [11]. A Tabela 1 apresenta valores de densidade e microdureza encontrados na literatura.

Assim, o objetivo deste trabalho é reportar a obtenção de 3 ligas de metal duro, contendo 10%, 15% e 20% de cobalto, utilizando-se balanço de massa. Para controle das amostras obtidas foram determinadas densidade aparente, densidade a verde, contração volumétrica, contração linear, microdureza e análise microestrutural [12].

Tabela 1: Densidade e microdureza dos compósitos [10].

Compósito de metal duro	Densidade g/cm ³	Microdureza HV 50
WC-6Co	14,9	1580
WC-10Co	14,6	1410
WC-15Co	14,0	1150
WC-20Co	13,6	1050

2. Metodologia

Os pós utilizados foram WC-6Co -325 Mesh e cobalto -400 Mesh, com 99% de pureza, fornecidos pela empresa ALFA AESAR. Como lubrificante foi utilizado estearato de zinco (1,5% em peso). A Figura 1 mostra o pó de WC-6Co e a Figura 2 mostra o pó de cobalto.

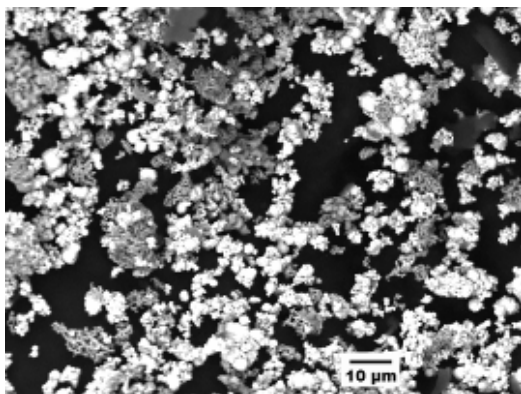


Figura 1: Pó de WC-6Co (1000X).

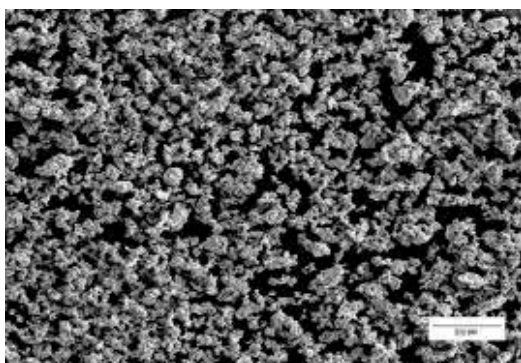


Figura 2: Pó de Cobalto (300X).

As massas de pó utilizadas foram determinadas em balança com precisão 0,001 g e para homogeneização da mistura foi utilizado misturador em “Y” a 25 rpm durante 30 minutos. As amostras foram obtidas a partir de 100g de WC-6Co e a quantidade de cobalto a ser adicionado foi determinada a partir do cálculo estequiométrico (balanço de massa). Após a mistura dos pós, a avaliação da homogeneidade obtida foi feita utilizando-se Microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo 5800.

Os pós foram colocados na cavidade da matriz para determinar a densidade aparente (g/cm^3) do compósito obtido pelo balanço de massa, que permite determinar o volume ocupado por uma massa solta de pó. Para tal determina-se as dimensões da cavidade da matriz, sendo essas 22,2 mm de altura e 14,0 mm de diâmetro, e portanto volume cilíndrico de $3,4 \text{ cm}^3$. A matriz de compactação é feita em aço temperado e a prensa utilizada é hidráulica, da marca Eka, com capacidade máxima de 40 toneladas. A pressão de compactação utilizada foi de 200 MPa.

A curva de sinterização foi traçada com taxa de aquecimento superior $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Um aspecto mantido das curvas convencionais foi o tempo efetivo de sinterização de 60 min. Da temperatura ambiente até 1000°C foi utilizada uma taxa de aquecimento de $21,7^\circ\text{C}/\text{min}$. De 1000°C até a temperatura de sinterização foi utilizada uma taxa de aquecimento de $12,3^\circ\text{C}/\text{min}$. A taxa média de aquecimento foi de $13,0^\circ\text{C}/\text{min}$. A taxa média de resfriamento das peças no forno foi de $9,2^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura ambiente.

A densidade, também chamada de massa específica aparente, foi determinada pelo método de Arquimedes, conforme Norma MPIF-95 e cada valor apresentado é média de 3 medições. Os valores de micro dureza Vickers apresentados são média de 4 a 6 medidas e foram obtidos utilizando-se carga de 1 Kg, aplicada por 15 segundos.

3. Resultados e Discussão

A partir da mistura pronta determinou-se a densidade média aparente dos compósitos de metal duro, obtendo os valores mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Densidade aparente das ligas estudadas.

Composição	Densidade (g/cm^3)
WC-6Co	$2,57 \pm 0,01$
WC-10Co	$2,63 \pm 0,01$
WC-15Co	$2,55 \pm 0,02$
WC-20Co	$2,45 \pm 0,01$

Utilizando o balanço de massa foram definidas as adições de 4,5 g, 10,5 g e 17,5 g de cobalto, ao compósito inicial (WC-6Co), gerando-se assim os compósitos WC-10Co, WC-15Co e WC-20Co.

As amostras foram compactadas com tamanho e geometria requeridos, apresentando resistência suficiente serem manuseadas. A pressão de compactação foi determinada pela curva de compressibilidade do compósito, conforme a Figura 3, traçada com base na norma ASTM B331.

A densidade a verde das amostras obtidas é vista na Tabela 3.

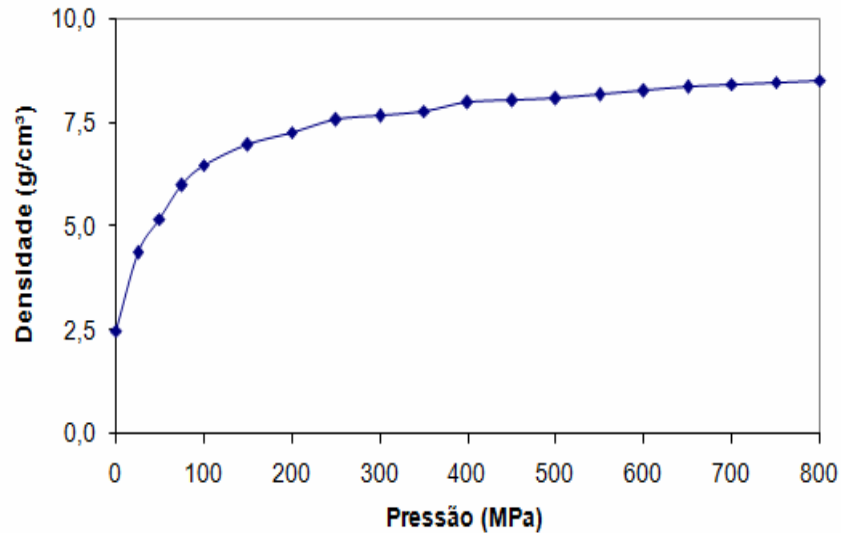


Figura 3: Curva de compressibilidade do material WC-6Co.

Tabela 3: Densidade a verde das composições estudadas.

Amostra	Metal duro	Volume (cm³)	Massa (g)	Densidade à verde (g/cm³)
a	WC-6Co	1,21	9,57	7,91
b	WC-6Co	1,40	11,29	8,02
c	WC-6Co	1,44	11,39	7,91
d	WC-10Co	1,52	11,11	7,31
e	WC-10Co	1,48	11,10	7,50
f	WC-10Co	1,47	10,80	7,34
g	WC-15Co	1,39	10,05	7,22
h	WC-15Co	1,52	11,03	7,25
i	WC-15Co	1,52	10,84	7,13
j	WC-20Co	1,42	9,99	7,03
k	WC-20Co	1,47	10,35	7,04
l	WC-20Co	1,47	10,00	6,80

A Figura 4 mostra as curvas de sinterização obtidas. As temperaturas indicadas são para as composições WC-20Co, WC-15Co, WC-10Co, e WC-6Co, respectivamente. É importante ressaltar que foram utilizadas altas taxas de aquecimento, o que poderia significar maior produtividade em produção seriada.

Tabela 4: Densidades obtidas.

Amostra	Metal duro	Volume (cm³)	Massa (g)	Densidade do sinterizado (g/cm³)
A	WC-6Co	0,772	11,38	14,75
B	WC-6Co	0,647	9,53	14,74
C	WC-6Co	0,765	11,24	14,70
D	WC-10Co	0,747	10,60	14,19
E	WC-10Co	0,737	10,40	14,11
F	WC-10Co	0,762	10,68	14,01
G	WC-15Co	0,721	9,89	13,72
H	WC-15Co	0,803	10,91	13,59
I	WC-15Co	0,787	10,72	13,63
J	WC-20Co	0,750	9,84	13,12
K	WC-20Co	0,792	10,29	13,00
L	WC-20Co	0,764	9,96	13,03

A Tabela 4 apresenta as densidades obtidas com as várias composições estudadas.

A Figura 5 mostra os valores de densidade relativa obtidos.

A Figura 6 apresenta a redução volumétrica e linear de uma das composições estudadas, comparando a amostra nas condições compactada e sinterizada.

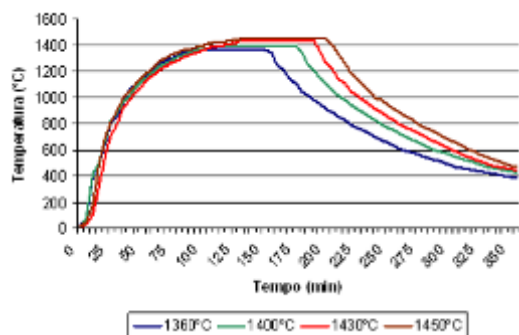


Figura 4: Curvas de sinterização utilizadas.

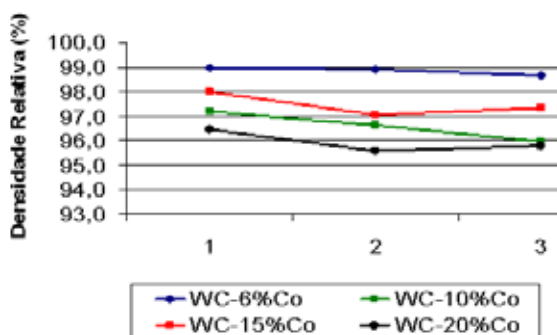


Figura 5: Densidade Relativa do metal duro



Figura 6: Amostra de composição WC-6Co (1) a verde - (2) sinterizada a 1450°C.

A Tabela 6 apresenta os valores médios de contração volumétrica e linear obtidos.

Os valores de microdureza Vickers (HV), obtidos segundo a norma ASTM E 384, são apresentados na Tabela 7.

A Figura 8 mostra a mistura utilizada na obtenção da amostra de composição WC-10Co, sob ampliação de 300X, onde se pode ver o alto grau de homogeneidade atingido. A Figura 9, com ampliação de 1500X, também mostra a homogeneidade da mistura.

Tabela 6: Contrações volumétricas e lineares das composições estudadas.

Metal duro	Contração volumétrica (%)	Contração linear (altura) (%)	Contração linear (diâmetro) (%)
WC-6Co	45,9	17,4	19,7
WC-10Co	49,8	21,9	19,7
WC-15Co	48,2	18,0	19,7
WC-Co	47,1	18,7	19,7

Tabela 7: Microdureza Vickers (HV).

Atmosfera e temp ^a . de sinterização	Composição	Microdureza (HV)
H ₂ 1450 °C	WC-6Co	1663 ± 116
H ₂ 1420 °C	WC-10Co	1437 ± 72
H ₂ 1400 °C	WC-15Co	1150 ± 104
H ₂ 1360 °C	WC-20Co	1055 ± 43

^a temperatura

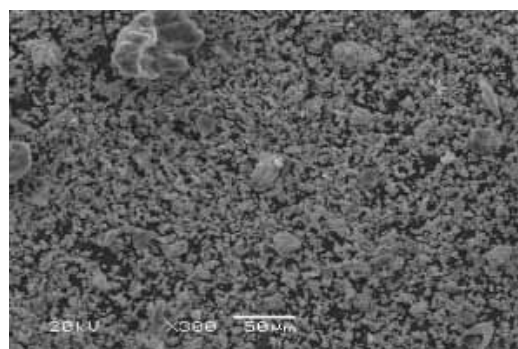


Figura 8: Mistura da composição WC-10Co (300X).

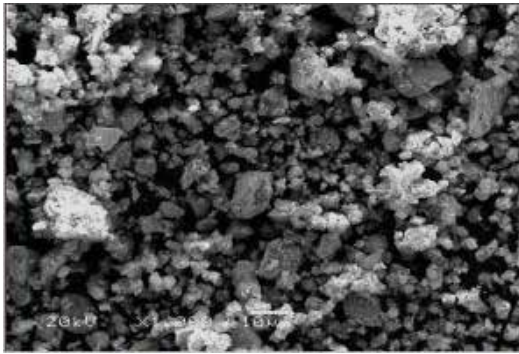


Figura 9: Mistura da composição 90WC-10Co (1000X).

A Figura 10, com amplificação de 300X, mostra também a homogeneidade da mistura WC-Co. A Figura 11, com ampliação de 4000X, mostra mais uma vez a homogeneidade do pó utilizado na obtenção do mesmo compósito. A Figura 12 mostra o ponto onde foi realizado o EDS e a Figura 13 mostra o resultado obtido. Pela composição nota-se que se trata de uma partícula de WC.

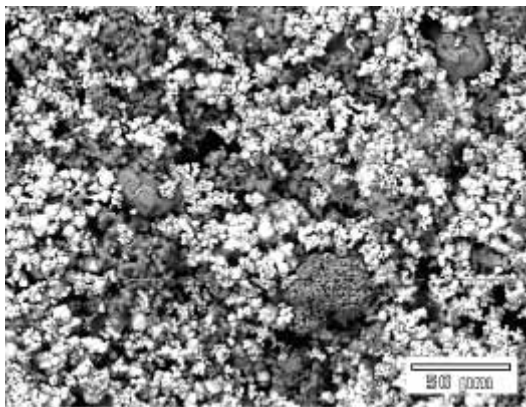


Figura 10: Mistura da composição WC-15Co (300X).

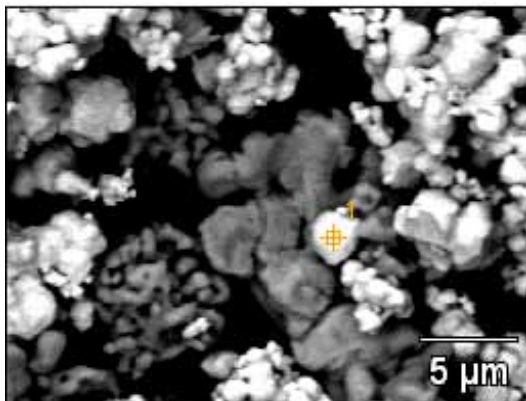


Figura 11: Mistura da composição WC-15Co (4000 X).

A Figura 14 mostra uma magnificação de 300X exibindo uma mistura homogênea de WC-20Co e a Figura 15, com uma magnificação de 4000X, exibe também a homogeneidade do mesmo compósito.

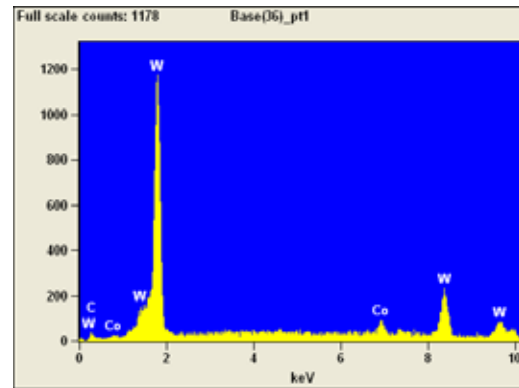


Figura 13: EDS do compósito WC-15Co.

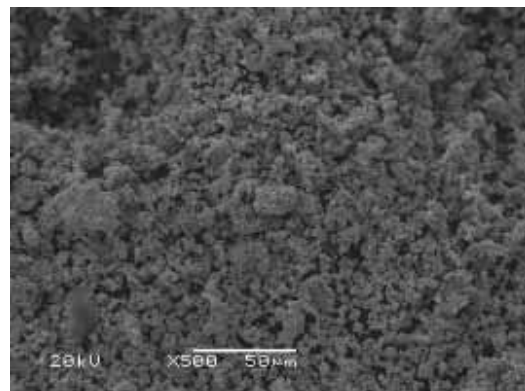


Figura 14: Mistura da composição WC-20Co (500 X).

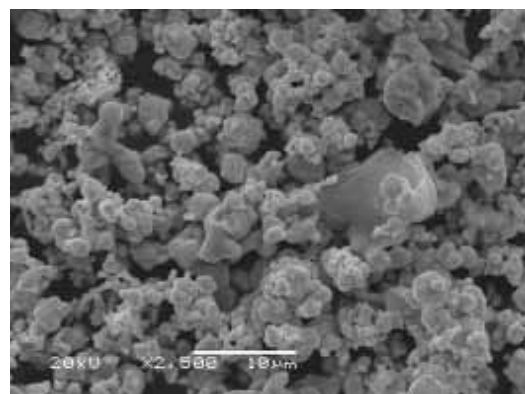


Figura 15: Mistura da composição WC-20Co (2500 X).

Após o processo de sinterização fez-se análise metalográfica com aumento de 3000X para examinar a microestrutura do compósito WC-6Co sinterizado e dos novos compósitos processados no misturador “Y”.

A Figura 16 apresenta a metalografia do compósito de WC-6Co sinterizado a 1450°C. A Figura 17 mostra a metalografia do compósito de WC-10Co sinterizado 1420°C.

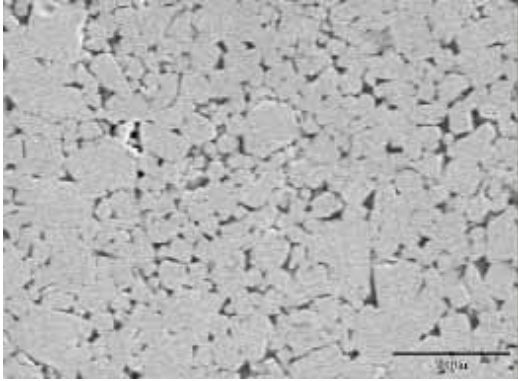


Figura 16: Microestrutura da amostra WC-6Co (3000 X).

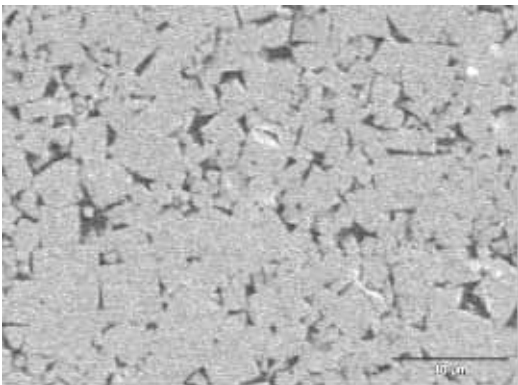


Figura 17: Microestrutura da amostra WC-10Co (3000 X).

A Figura 18 exibe a metalografia do compósito de WC-15Co sinterizado a 1400°C e a Figura 19 apresenta a metalografia do compósito de WC-20Co sinterizado a 1360°C.

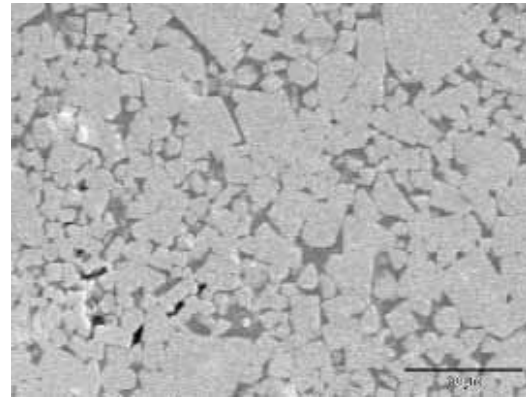


Figura 18: Microestrutura da amostra WC-15Co (3000 X).

Com o objetivo de analisar a eficiência do balanço de massa na adição de cobalto ao compósito WC-6Co foi obtida a densidade aparente dos compósitos processados em um misturador “Y” e foi observado que a densidade aparente ficou entre 2,45 e 2,63 g/cm³. Através da análise da mistura com o microscópio eletrônico de varredura pode-se ver a homogeneidade dos compósitos com uma boa dispersão do cobalto sobre o compósito comercial.

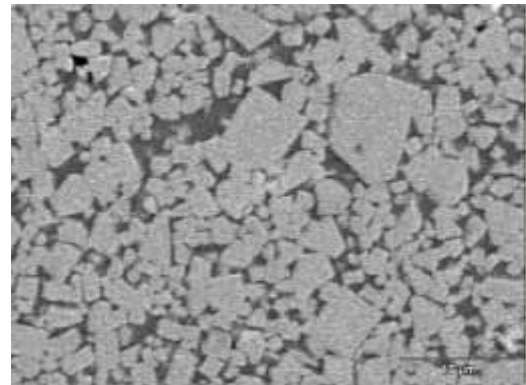


Figura 19: Microestrutura da amostra WC-20Co (3000 X).

Após a compactação das amostras com as quatro composições estudadas, balanceadas estequiometricamente, com a mesma pressão de 200MPa e massas próximas, a densidade à verde foi determinada, que diminui gradativa e proporcionalmente com o aumento do percentual de cobalto do compósito de metal duro. O compósito comercial apresentou densidade à verde variando entre 7,91 e 8,06 g/cm³. O compósito com 10% de cobalto apresentou valores variando entre 7,31 e 7,50 g/cm³. O compósito WC-15Co apresentou valores variando entre 7,13 e 7,25 g/cm³. O compósito WC-20Co apresentou valores variando entre 6,80 e 7,04 g/cm³.

A temperatura de sinterização do compósito com 20% de cobalto foi 1360°C, o compósito WC-15Co foi sinterizado a 1400°C e o compósito com WC-10Co foi sinterizado a 1420°C. Os valores de densidade do sinterizado e microdureza Vickers encontrados para todas as composições foram bastante próximos àqueles encontrados na literatura, o que mostra a eficiência da obtenção dos compósitos por balanço de massa.

A análise metalográfica mostrou a distribuição homogênea dos grãos de carbeto de tungstênio sobre o cobalto, indicando que os parâmetros de sinterização utilizados foram corretos, o que valida a ciclo térmico utilizado. É necessário frisar o fato de que os compósitos de metal duro apresentaram características compatíveis com aquelas indicadas na literatura.

4. Conclusões

Amostras de WC-Co, com vários teores de cobalto foram compactadas e sinterizadas. As composições foram determinadas por balanço de massa e os resultados obtidos de densidade do sinterizado, microdureza e metalografia mostraram que a obtenção da mistura a partir de um compósito comercial de metal duro por balanço de massa é eficiente. As propriedades dos compósitos de metal duro a partir da adição de cobalto a uma liga comercial, utilizando misturador “Y” e processo de sinterização convencional se mostraram equivalentes àquelas de compósitos comerciais

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LdTM (Laboratório de Transformação Mecânica) e a Escola de Engenharia – UFRGS pelo uso dos laboratórios e da infra-estrutura da universidade.

Os autores agradecem também ao CNPq, CAPES, FINEP e a empresa IMER Usinagem Ind. e Com. Ltda - Porto Alegre - RS, pelo apoio financeiro e investimento na área de pesquisa

Referências

[1] Chiaverini, V. *Metalurgia do pó: técnica e produtos*. São Paulo: ABM Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

[2] Kim C. S. Microstructural-Mechanical Property Relationships in WC-Co Composites. Ph. D Tesis. University Pittsburgh, USA. 2004, 214p.

[3] Klünsner, T.; Marsoner, S.; Ebner, R., Pippan, R.; Glätzle, J.; Püschel, A. Effect of microstructure on fatigue properties of WC-Co hard metals. *Procedia Engineering*. 2, p. 2001-2010, 2010.

[4] Brito F. I. G.; Medeiros K.. F.; Lourenço J. M. Um Estudo Teórico Sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó. *Holos*, Ano 23, v. 3. p. 204-211, 2007.

[5] Maeda, K.; Childs, T. H. C. Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings. *Journal of Materials Processing Technology*. 149, p.609-615, 2004.

[6] Kim, H. C.; Jeong, I. K.; Shon, I. J.; Ko, I. Y.; Doh, J. M. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 25, p.336-340, 2007.

[7] Rodrigues, M. F. Sinterização Termobárica de Metal Duro WC -10%Co. *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro*. Campos dos Goytacases. 2006, 167p.

[8] Powder Metallurgy Cermets and Cemented Carbides. In: *ASM Handbook*, v. 7 ASM International, 1990.

[9] Alibert, C. H. Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19, p. 53-61, 2000.

[10] College, W. & Chang, R. *Química*. Cuauhtémoc, México: McGraw-Hill Interamericana Editores S.A., 2002.

[11] Kolaska, H. & Wheith, W. Pulvermetallurgie der Hartmetalle. In: Kolaska, H & Wheith, W. *Hartmetall als Konstruktionsbauteil in der Chemischen Industrie*, Deutschland: FPM – Fachverband Pulvermetallurgie, 1992.

[12] Shi, X. L. Mechanical Properties, Phases and Microstructure of Ultrafine Hardmetals Prepared by WC-6.29Co nanocrystalline Composite Powder, *Materials Science and Engineering A*, v. 392, pp. 335-339, 2005.