

DESENVOLVIMENTO DE METAIS DUROS WC-NI-SI PARA APLICAÇÕES DE ENGENHARIA

Júlio Navarro Santos ¹

Aloisio Nelmo Klein ²

Edmilson Otoni Correa ³

Resumo

O objetivo deste trabalho é caracterizar mecânica e microestruturalmente compósitos WC-10(Ni-4,1%Si), conhecidos como metais duros, processados por metalurgia do pó. Observações microestruturais das amostras sinterizadas indicam 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 observa a presença de pequenas frações de carbonetos de silício não dissolvidos ou de grafita livre na microestrutura. Ensaio de dureza e de resistência à flexão indicam que o metal duro utilizando a liga de níquel endurecido com 4,1%Si, como ligante, apresenta dureza semelhante à dos metais duros WC-Co, porém, resistência à flexão e tenacidade à fratura superiores.

Palavras-chave: Metal duro; Caracterização microestrutural; Metalurgia do pó.

DEVELOPMENT OF CEMENTED CARBIDES WC-NI-SI FOR ENGINEERING APPLICATIONS

Abstract

The aim of this work is to make a mechanical and micro structural characterization of a cemented carbide with silicon hardened nickel binder WC-10(Ni-4,1 % Si) processed by powder metallurgy techniques. Micro structural examinations of the specimens indicate 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 silicon and carbon in the composition, it is not observed the presence of small fractions of non-dissolved SiC and/or free graphite in the microstructure. Vickers hardness and bending tests indicate that the cemented carbide with Ni-4,1% Si binder presented bulk hardness similar to the conventional WC-Co cemented carbides and superior bending resistance and fracture toughness.

Key words: Cemented carbide; Microstructural characterization; Powder metallurgy.

I 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 podem-se destacar as ferramentas para usinagem, matrizes de conformação, brocas de mineração e componentes resistentes ao desgaste.^(1,2)

A razão para isto é que os metais duros apresentam alta dureza a quente e à temperatura ambiente, boas resistências à corrosão e ao desgaste e baixo coeficiente de expansão térmica.

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 dessas fases.⁽³⁾

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.⁽⁴⁾

¹Doutor em Engenharia Mecânica, Professor Titular, Universidade Federal de Itajubá – Unifei. Av. BPS, 1303, Cep 37500-903, Pinheirinho, Itajubá, MG, Brasil. E-mail: jnavarro@unifei.edu.br

²PhD em Engenharia de Materiais, Professor Titular, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia de Materiais, CP 476, Cep 88040-970, Trindade, Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: klein@materiais.ufsc.br

³Doutor em Engenharia de Materiais, Professor Adjunto, Universidade Federal de Itajubá – Unifei. Av. BPS, 1303, Cep 37500-903, Pinheirinho, Itajubá, MG, Brasil. E-mail: ecotoni@unifei.edu.br

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 (por exemplo, em operações de usinagem). Devido a esses 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.^(5,6)

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

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 2,0 µm.

Após serem pesados nas frações desejadas, os pós foram misturados durante 80 horas, sob atmosfera de 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, que 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 e tenacidade à fratura, ensaios de ruptura por flexão, de acordo com norma ASTM B-406-76, e análises microestrutural e de fratura utilizando as técnicas de microscopia ótica e de microscopia eletrônica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Tabela I. Características dos compósitos estudados.

Liga	d WC (µm)	% WC	% ligante	Composição do ligante			Dureza Vickers	Resistência à ruptura por flexão (N/mm ²)
				% Ni	% Si	% C		
1	2,5	94,00	6,00	94,1	4,1	1,8	1.510 ± 10	1.700 ± 162
2	2,5	92,00	8,00	94,1	4,1	1,8	1.436 ± 26	1.890 ± 222
3	2,5	90,00	10,00	94,1	4,1	1,8	1.362 ± 30	2.018 ± 208
4	2,5	88,00	12,00	94,1	4,1	1,8	1.220 ± 20	2.784 ± 279
5	2,5	86,35	13,65	94,1	4,1	1,8	1.190 ± 25	2.610 ± 197

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

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 forma-se durante a sinterização pela interdifusão dos componentes da mistura. Além do silício, acrescentado à mistura através do SiC, a fase ligante também solubiliza uma certa quantidade de carbono do WC.

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 apresenta um melhor compromisso entre dureza e resistência à ruptura por flexão.

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 dessa liga com a liga WC-Co, amplamente utilizada na indústria, e com a liga WC-Ni puro.⁽⁷⁾ Todos os compósitos foram produzidos com tamanho médio de partícula de WC de 2,5 µm e percentual de fase ligante igual a 10% p.

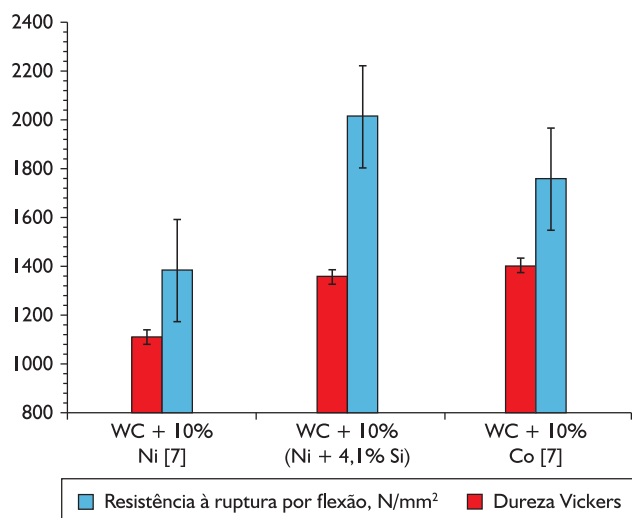


Figura 1. Dureza e resistência à flexão de metais duros com 10% de ligante e tamanho de partícula de WC igual a 2,5 μm .

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.

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

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 dos 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.

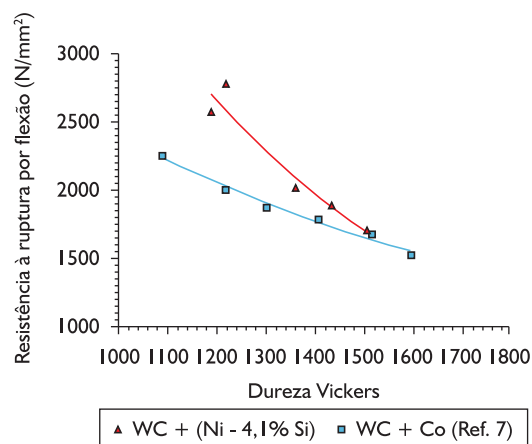


Figura 2. Resistência à ruptura por flexão em função da dureza para metais duros com tamanho de partícula de WC igual a 2,5 μm .

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

A Tabela 2 mostra o resultado da tenacidade à fratura (K_{Ic}) do compósito WC-(Ni-4,1%Si) com 10% de fase ligante determinado pelo método de indentação Vickers⁽⁸⁻¹⁰⁾ e faz uma comparação com o valor obtido para o metal duro WC-10%Co.

Tabela 2. Resultados de tenacidade à fratura.

Liga	Dureza HV	% ligante	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
WC-(Ni-4,1%Si)	~1.362	10	14,8 ± 0,5
WC-Co [ref. 10]	~1.300	10	11,5 ± 0,5

Como pode ser observado na Tabela 2, embora com dureza volumétrica maior do que o metal duro WC-Co, o compósito WC-(Ni-4,1%Si) apresenta um valor de tenacidade à 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 em ferramentas de perfuração.

3.1 Caracterização Microestrutural

As Figuras 3 e 4 mostram as microestruturas do compósito WC+10% (Ni-4,1%Si), que apresenta 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.

Pode ser visto, a partir da Figura 3, que não há uma quantidade significativa de poros na microestrutura. Além disso, os poros apresentam-se bem pequenos e uniformemente distribuídos na matriz. Análises microestruturais também indicam um livre caminho médio pequeno entre as partículas de WC e com dispersão bastante estreita, similarmente ao que ocorre com o metal duro com cobalto.

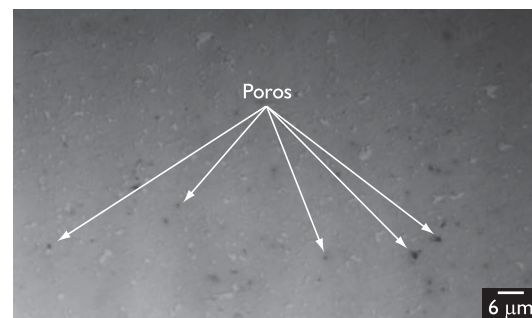


Figura 3. Micrografia do metal duro com 90 WC (2,5 μm) + 10% fase ligante sendo (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora. Ataque: reativo de Murakami.

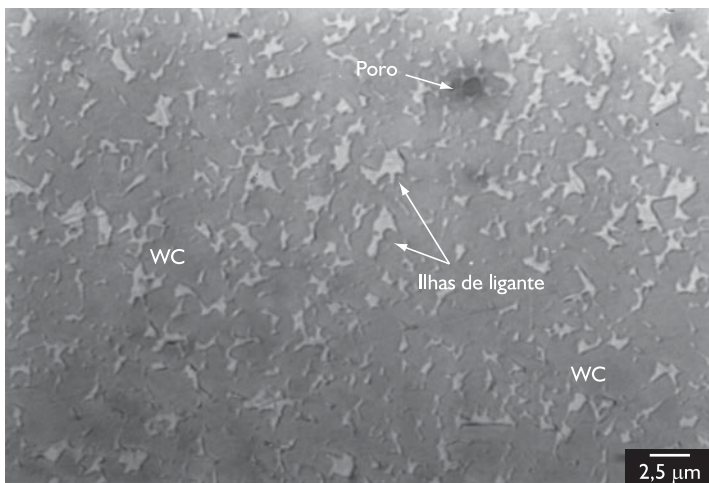


Figura 4. Micrografia do metal duro com 90 WC (2,5 µm) + 10% fase ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C) mostrando com mais detalhe as ilhas de fase ligante. Ataque: reativo de Murakami.

Na Figura 4 pode ser observado que o novo tipo de metal duro desenvolvido apresenta uma microestrutura similar a do metal duro WC-Co. A fase ligante encontra-se uniformemente distribuída no material, com uma espessura média das lamelas da fase ligante, ou seja, um livre caminho médio da fase ligante muito similar ao encontrado em um metal duro WC-Co com igual percentual volumétrico de fase ligante.

Análises de energia dispersiva na fase ligante indicam ela é monofásica. Assim, é provável 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, o que é um indicativo de que houve uma boa sinterização da liga para os teores de silício e de carbono adotados.

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%.

A micrografia da superfície de fratura do metal duro com 10% de ligante é mostrada na Figura 5. Uma análise qualitativa desta superfície revela que a fratura intercrystalina observada no compósito ocorre principalmente ao longo da interface ligante-carboneto, caracterizada pela presença de *dimples* estreitamente espaçados e, em menor escala, ao longo da interface carboneto-carboneto, identificada pela facetas de carboneto WC. A presença desse mecanismo de fratura indica também que a resistência à propagação de trinca é controlada

pelo grau de formação de esqueletos (contiguidade) dos grãos de WC e pela resistência mecânica da fase ligante. De acordo com a literatura, à medida que esses esqueletos contínuos rígidos são submetidos a deformação plástica, produzem-se altas tensões na fase ligante resultando na ruptura da camada de ligante entre as partículas de WC juntamente com a nucleação de trincas na interface WC-WC do esqueleto.⁽¹¹⁾

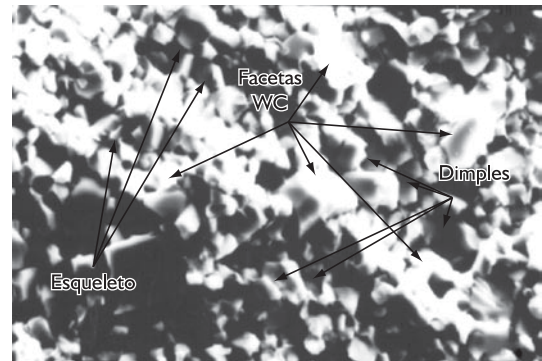


Figura 5. Fractografia da amostra do metal duro WC-(Ni + 4,1%Si) contendo 10% de ligante desenvolvido por metalurgia do pó.

Investigações da superfície de fratura também mostram que não há um crescimento excessivo das partículas de WC para o tempo e a temperatura de sinterização adotados.

4 CONCLUSÕES

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

- o silício melhora muito o desempenho do níquel como fase ligante de metais duros devido ao seu efeito de endurecimento por solução sólida; e
- 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 é requerida uma maior tenacidade combinada com alta dureza a quente.

REFERÊNCIAS

- 1 ZHONG, Z., et al. Formation of WC/Ni hard alloy coating by laser cladding of W/C/Ni pure element powder blend. *International Journal of Refractory Metals and Hard Metals*, v. 24, n. 5, p. 453-60, Sept. 2006.
- 2 KIM, H. C., et al. Fabrication of ultrafine binderless WC and WC-Ni hard materials by a pulsed current activated sintering method. *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 7 n. 3, p. 224-9, 2006.
- 3 FERNANDES, C. M., et al. Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Metals*, v. 26, n. 5, p. 491-8, Sept. 2008.
- 4 JIANG, G.; ZHUANG, H.; LI, W. Parameters investigation during simultaneous synthesis and densification WC-Ni composites by field-activated combustion. *Materials Science and Engineering A*, v. 360, n. 1-2, p. 377-384, Nov. 2003.
- 5 OHRINER, E. K., et al. The chemistry and structure of wear-resistant iron-base hardfacing alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 22A, n. 5, p. 983-91, May 1991.
- 6 NASSAJ, E. T.; MIRHOSSEINI, S. H. An in situ WC-Ni composite fabricated by the SHS method. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 42, n. 2, p. 422-426, Nov. 2003.
- 7 SCHATT, W. Powder metallurgy: sintered and composite materials (Pulvermetallurgie. Sinter-und Verbundwerkstoffe). Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- 8 CHICOT, D., et al. New development for fracture toughness determination by Vickers Indentation. *Materials Science and Technology*, v. 20, n. 7, p. 877-83, July 2004.
- 9 SHETTY, D. K., et al. Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science*, v. 20, n. 5, p. 1873-82, May 1985.
- 10 RODRIGUES, M. F., et al. Sinterização da liga WC-10Co por altas pressões. *Revista Matéria*, v. 11, n.3, p.174-80, 2006.
- 11 GRATHWOHL, G.; WARREN, R. Effect of cobalt content on microstructure of liquid-phase sintered TaC-Co alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 14, n. 1, p. 55-65, Apr. 1974.

Recebido em: 3/09/2009

Aceito em: 5/04/2010