



Exacta

ISSN: 1678-5428

exacta@uninove.br

Universidade Nove de Julho

Brasil

Ccopia Ybarra, Luis Antonio; Molisani, Andre Luis; Rodrigues, Daniel; Naoyuki Yoshimura, Humberto
O processo de infiltração em ferramentas de perfuração de rochas com o uso dos pós de tungstênio e
carboneto de tungstênio: as características e resultados da microestrutura e dureza do cermet

Exacta, vol. 7, núm. 1, enero-marzo, 2009, pp. 57-76

Universidade Nove de Julho

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=81012760007>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

O processo de infiltração em ferramentas de perfuração de rochas com o uso dos pós de tungstênio e carboneto de tungstênio: as características e resultados da microestrutura e dureza do cermet

Luis Antonio Ccopa Ybarra

Mestre em Engenharia de Processos – IPT – USP
Professor de ensino superior da Uninove
Professor graduado em Engenharia Mecânica – FEI
São Paulo – SP [Brasil]
lybarra@uninove.br

Andre Luis Molisani

Doutorando do Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos – IPT – USP.
São Paulo – SP [Brasil]
molisani@hotmail.com

Daniel Rodrigues

Professor Doutor, responsável do Laboratório de Metalurgia do pó – IPT – USP.
São Paulo – SP [Brasil]
daniel.rd@ipt.br

Humberto Naoyuki Yoshimura

Professor Doutor em Metalurgia e mestrado em Metalurgia Responsável pelo Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos – IPT – USP.
São Paulo – SP [Brasil]
hnyoshim@ipt.br

No processo de infiltração para a fabricação de ferramentas de perfuração de rocha (coroa), analisaram-se três procedimentos com utilização de três pós de matrix: dois à base de carbonetos de tungstênio e um à base de tungstênio, pelos quais se investigaram os efeitos de suas características, os da microestrutura e a dureza de um cermet. As amostras na forma de coroa foram preparadas pela técnica da infiltração, em que o pó *matrix*, compactado em um molde de grafita, montado com um tubo (carcaça) de aço, foi infiltrado por uma liga de cobre para consolidar o metal duro e ligá-lo à carcaça de aço. Os pós e/ou as seções dos metais duros foram caracterizados por meio de análise química, difração de Raios X, análise granulométrica, densidade, microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia e análise térmica diferencial. Além das fases predominantes de carboneto de tungstênio e/ou tungstênio, os pós apresentaram uma pequena fração de partículas de liga metálica. Complementando o estudo iniciado em artigo já publicado, os resultados da análise microestrutural dos metais duros foram correlacionados com as características químicas, de fases, granulométricas, morfológicas e de compressibilidade dos pós investigados. Determinaram-se as micro e macrodurezas dos metais duros, e realizou-se a análise microestrutural da região da interface entre os metais duros e a carcaça de aço e também a diferença de temperatura no processo de infiltração em cada pó de *matrix*.

Palavras-chave: Carboneto de tungstênio. Cermet. Ferramenta de perfuração. Infiltração. Metal duro.



1 Introdução

As ferramentas de perfuração de rochas das áreas de petróleo e mineração são fabricadas pelas técnicas da metalurgia do pó.

O carboneto (ou carbeto) de tungstênio WC apresenta elevada temperatura de fusão (2800°C), elevado módulo de elasticidade (699 GPa), baixo coeficiente de expansão térmica ($5,2 \times 10^{-6}$ K⁻¹) e elevada dureza (18 a 22 GPa), que se mantém relativamente estável até 1000°C, aproximadamente (LIN, 2005; KURLOV; GUSEV, 2006). Em decorrência da estabilidade térmica e dos elevados valores de propriedades mecânicas, o WC é largamente utilizado na produção de materiais compósitos para aplicações que necessitam de elevada resistência ao desgaste, como ferramentas de usinagem e de corte, matrizes de conformação mecânica, rolamentos, selos mecânicos, contatos elétricos e recobrimentos (*coatings*) resistentes ao desgaste (GOETZEL, 1984; FAVROT; BESSON; COLIN; DELANNAY, 1999; BODHAK et al., 2006; ZHANG et al., 2003).

O cermet ou metal duro WC-Co, conhecido industrialmente como “widia”, é o compósito mais utilizado para essas aplicações. Este material é usualmente produzido por uma rota de tecnologia do pó em que um corpo compactado poroso contendo partículas de carboneto de tungstênio e cobalto (4% a 18% em massa) é densificado por meio do processo de sinterização assistida por fase líquida entre 1330 e 1530°C, aproximadamente, temperatura na qual ocorre formação da fase líquida rica em cobalto (KURLOV; GUSEV, 2006). Embora extensivamente estudado (PARIKH; HUMENIK, 1957; KINGERY; NIKI; NARASIMHAN, 1961; SEEKER; EXNER, 1987), o cermet (metal duro) WC-Co continua sendo investigado, visando ao aprimoramento da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas (KURLOV; GUSEV, 2006; KIM; KANG; LEE, 2005; KIM; JUNG;

KANG; KIM, 2005; KIM; MASSA; ROHRER, 2008). Outros carbonetos e/ou nitretos metálicos, como W₂C, carboneto eutético (WC/W₂C), TaC, Mo₂C, NbC, VC, HfC, TiC, Ti(C,N) e cBN, têm sido utilizados individualmente ou em conjunto com o WC-Co para a produção dos metais duros (GOMES, 1995; BELLOSI; MEDRI; MONTEVERDE, 2001; LEE; KIM; HWANG; KIM, 2003; LAY; LOUBRADOU; SCHUBERT, 2006; MARTÍNEZ; ECHEVERRIA, 2007; KLIMPEL; DOBRZANSKI; LISIECKI; JANICKI, 2005; VAN ACKER; VANHOYWEGHEN; PERSOONS; VANGRUNDERBEEK, 2005). Além do cobalto, outros metais, como ligas de níquel e cobre, têm sido aplicados para compor a fase da matriz do cermet (metal duro), que atua como um ligante das partículas duras (PARIKH; HUMENIK, 1957; KLIMPEL; DOBRZANSKI; LISIECKI; JANICKI, 2005; VAN ACKER; VANHOYWEGHEN; PERSOONS; VANGRUNDERBEEK, 2005; KLEIN; SNOEIJER; SANTOS; RIBAS, 1991; KIM; MIN; KANG, 2003; KO; PARK; YOON; KANG, 2004; JUNG; KANG, 2007).

As ferramentas de corte (brocas e coroas) utilizadas na exploração de petróleo e gás e mineração geralmente são constituídas de uma matriz de cermet (metal duro) com dispersão de partículas de diamante na região superficial da ferramenta. Essas ferramentas são produzidas principalmente pela técnica da infiltração (ZHANG et al., 2003; YBARRA, 2005), em que um corpo compactado poroso de pó de carboneto de tungstênio e/ou tungstênio, denominado industrialmente de *matrix*, é infiltrado por uma liga metálica (de cobalto, níquel, cobre ou ferro), conhecida industrialmente como *binder*, para a “densificação” do metal duro e fixação das partículas de diamante “cravadas” na superfície. O processo de infiltração do corpo poroso (esqueleto) pelo metal líquido é determinado pelas forças capilares do sistema (SANTHANAM; TIERNEY; HUNT, 1990). O cermet (metal duro)

tem a função de sustentar firmemente as partículas de diamante, e sua dureza e resistência ao desgaste devem ser otimizadas para que a ferramenta alcance a máxima eficiência de corte (ZHANG et al., 2003). Os diferentes tipos de formação rochosa, entretanto, exigem diferentes composições e geometrias de brocas e coroas, dependendo, entre outros fatores, da dureza e abrasividade da rocha (GERMAN, 1985). As brocas e coroas são utilizadas para perfuração e coleta de testemunho, respectivamente, e são constituídas, no lado de corte, da “cabeça” (contendo os segmentos de corte e as saídas de água) de metal duro; ligado à cabeça, há um corpo tubular de aço de baixo carbono (“carcaça”), que é utilizado para a fixação com a coluna de perfuração (Figura 1a). A ligação metalúrgica da interface entre o cermet (metal duro) e a carcaça de aço (Figura 1b) é obtida no próprio processo de infiltração do metal duro (GERMAN, 1985).

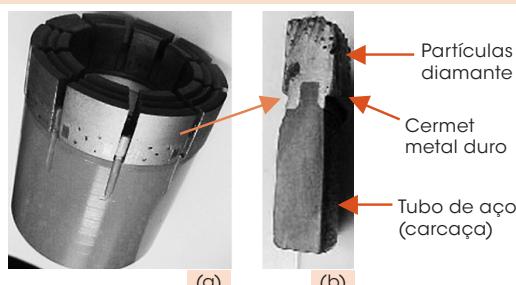


Figura 1: (a) Vista geral de uma coroa diamantada para coleta de testemunho de rochas e (b) detalhe da seção transversal de um segmento da coroa mostrando a região do cermet (metal duro) ligado à carcaça (tubo) de aço (GERMAN, 1985)

Fonte: Os autores.

Embora as ferramentas de perfuração de rochas sejam largamente produzidas, há poucas informações na literatura sobre os efeitos dos parâmetros de processo em seu desempenho. Os pós industriais *matrix*, por exemplo, geralmente são constituídos de uma mistura de pós e podem apresentar uma pequena fração de liga metálica, além de uma fração de material fluxante, com as par-

tículas de carboneto de tungstênio (KLIMPEL; DOBRZANSKI; LISIECKI; JANICKI, 2005; VAN ACKER; VANHOYWEGHEN; PERSOONS; VANGRUNDERBEEK, 2005); no entanto, não há relatos suficientes sobre os efeitos das características desses pós na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos metais duros produzidos pela técnica de infiltração.

O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos das características de três pós industriais *matrix* na microestrutura e na dureza do cermet (metal duro) de uma ferramenta de perfuração de rocha (coroa) preparada pela técnica de infiltração.

2 Materiais e métodos

Para a fabricação das coroas, os três pós comerciais *matrix* investigados foram:

- pó A, descrito como carboneto eutético fundido (WC/W_2C);
- pó B, descrito como carboneto WC macrocristalino, e
- pó C, descrito como tungstênio.

Os demais materiais empregados foram uma liga de cobre (90% Cu-4,5% Sn-2,5% Ni-2,0% Mn), como material de infiltração (*binder*); um fluxante (*borax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), para desoxidação dos pós; um tubo de aço baixo carbono (ABNT 1020), como material da carcaça; blocos de grafita para confecção dos moldes, e chamote, para retenção do fluxante.

As amostras de metal duro foram preparadas seguindo procedimentos usualmente empregados na produção industrial de ferramentas diamantadas, mas sem o uso das partículas de diamante. As amostras com geometria de coroa foram preparadas com diâmetro externo de 50 mm, diâmetro interno de 40 mm e altura de 70



mm (industrialmente conhecida como coroa tipo A). A preparação das coroas foi iniciada com o enchimento manual do pó *matrix* na cavidade do molde de grafita (Figura 2a), seguido de prensagem do pó em prensa hidráulica com pressão de 66 kPa. Sobre esse pó foi montado o tubo de aço (carcaça, Figura 2b), e neste, introduzida a liga de infiltração e, em seguida, o fluxante; ao redor do tubo foi colocado o chamote (Figura 2c). O conjunto montado foi, então, introduzido em um forno elétrico pré-aquecido a 1100°C e mantido por 30 minutos (Figuras 2d e 2e). Durante o ciclo térmico, o fluxante fundiu, permeou entre os pós e foi contido pelo chamote. Em seguida, ocorreu o processo de fusão e infiltração da liga metálica no corpo poroso do pó *matrix* (GERMAN, 1985). A Figura 2f mostra uma das coroas preparadas pelo processo descrito.

Os pós *matrix* A, B e C foram caracterizados por 1) análise química: carbono e enxofre por combustão direta (Leco); níquel, manganês, tungstênio, cobre e silício por gravimetria; ferro e fósforo por titulometria; 2) análise granulométrica por peneiramento e por difração a laser (Malvern); 3) densidade aparente do pó solto, segundo norma ASTM B 212 – 99 (ASTM, 2006), e densidade do pó por picnometria de hélio (Micromeritics, AccuPyc 1330); 4) análise por difração de Raios X (DRX), para determinação das fases cristalinas, sendo a análise semiquantitativa realizada por um programa do difratômetro (RIGAKU; RINT, 2000); 5) análise morfológica por estereomicroscopia óptica (Wild Heerbrugg, MPS 11) e microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6300), e 6) microanálise química por espectrometria por dispersão de energia (EDS, Noram), acoplada ao MEV.

Foram levantadas as curvas de compactação (densidade aparente do pó prensado em função da pressão de compactação) dos pós *matrix*, utilizando 100 g de material, que foi prensado em

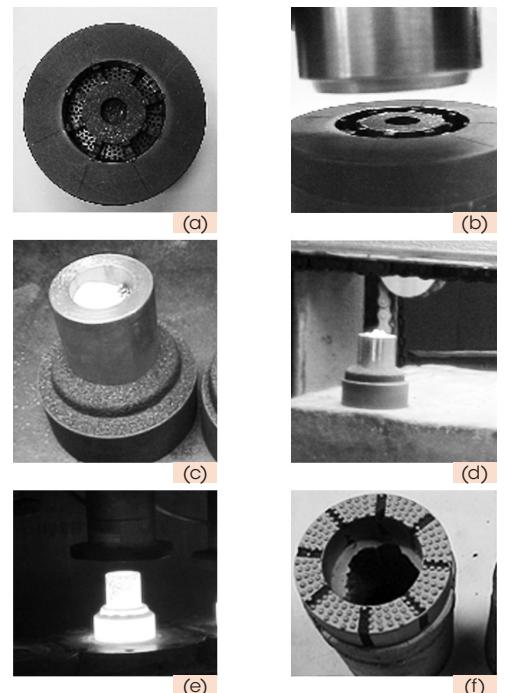


Figura 2: Imagens do processo de fabricação da coroa: (a) molde de grafita, em que o pó *matrix* é compactado; (b) montagem da carcaça de aço no molde de grafita, sobre o pó compactado; (c) esta montagem contendo a liga de infiltração e o fluxante no interior do tubo, e o chamote, na região periférica; (d) este conjunto inserido no forno para o ciclo de infiltração; (e) o material logo após a remoção do forno, e (f) coroa infiltrada

Fonte: os autores.

uma matriz cilíndrica com diâmetro de 27,5 mm, em uma prensa mecânica de 10 ton (Gardelin). Como os pós não apresentaram ligantes, não foi possível obter corpos prensados retirados da matriz, mesmo na maior carga aplicada. A metodologia adotada foi aumentar sucessivamente a pressão de compactação e medir o deslocamento do punção, com um paquímetro, para determinar a altura do corpo verde dentro da matriz. Em cada pressão de compactação, a densidade verde foi calculada, dividindo-se a massa pelo volume do corpo compactado.

Para realização da análise microestrutural e medição de dureza do metal duro, as coroas foram

cortadas longitudinalmente, e os corpos-de-prova, polidos em uma politriz semiautomática (Buehler, Ecomet 3) com suspensões de diamante de 45 a 1 µm, e finalizadas com suspensão de sílica coloidal. A análise microestrutural foi feita por microscopia óptica (Leica, DMRXE), MEV e EDS. O ensaio de dureza Vickers foi realizado em um durômetro (Mitutoyo, MVK-H3), com carga de 0,1 N, para determinação da dureza da matriz, e de 9,8 N, para determinação da dureza média do metal duro.

Amostras da liga de infiltração e dos metais duros foram submetidas à análise térmica diferencial (Netzsch, DTA) para determinação das temperaturas de transformação. Para tanto, as amostras foram aquecidas até 1200°C e resfriadas a uma taxa de 10°C/min sob fluxo de argônio.

3 Resultados

3.1 Características dos pós *matrix*

3.1.1 Composição química e de fases

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química dos pós investigados.

As composições químicas dos pós A e C foram relativamente próximas entre si e significativamente diferentes da composição do pó B. O tungstênio foi o principal elemento identificado nos três pós, sendo aproximadamente 89% nos pós A e C, e 82%, no pó B. Os demais elementos detectados foram principalmente carbono, níquel, ferro e silício. Traços dos elementos manganês, fósforo e enxofre também foram detectados em alguns pós. O pó A apresentou pequena fração de cobre (1,8%),

que não foi detectada nos demais pós. O pó B diferiu dos demais por conter principalmente teores significativamente maiores de carbono e ferro, e menores, de níquel e silício. O pó C diferiu do pó A principalmente por conter maiores teores de níquel e ferro e menores teores de carbono e silício.

A Figura 3 apresenta os resultados da análise de difração de Raios X (DRX) dos pós A, B e C e a Tabela 2 apresenta os resultados da análise semi-quantitativa das fases cristalinas. O pó A apresentou dois tipos de carboneto, WC e W₂C, e duas fases metálicas, tungstênio e níquel, sendo a fase predominante tungstênio (67%), seguida de W₂C (19%), WC (8%) e níquel (6%). O pó B apresentou somente um tipo de carboneto, WC, que foi a fase predominante (77%), e também as fases metálicas tungstênio (16%) e ferro (7%). O pó C apresentou somente fases metálicas, com predominância de tungstênio (95%), pequena fração de níquel (~5%) e traço de ferro. De forma geral, os resultados da análise de DRX foram coerentes com os resultados da análise química (Tabela 1). Os resultados de DRX mostraram que os pós industriais *matrix* variaram entre si, principalmente pela natureza e fração das fases contendo tungstênio (WC, W₂C e tungstênio), e apresentaram em comum a presença de uma pequena fração de liga de níquel e/ou ferro (5 a 7%, Tabela 2).

Tabela 2: Resultados da análise semi-quantitativa das fases cristalinas (fração em massa)

Pó	W	WC	W ₂ C	Ni	Fe
A	0,67	0,08	0,19	0,06	-
B	0,16	0,77	-	-	0,07
C	0,95	-	-	0,05	---

Fonte: Os autores.

Tabela 1: Resultados da análise química dos pós A, B e C (% em massa)

Pó	W	C	Ni	Fe	Si	Cu	Mn	P	S
A	88,49	2,80	2,42	0,47	3,96	1,82	0,03	0,007	0,008
B	82,29	4,42	0,18	9,35	0,67	-	0,09	-	0,009
C	89,37	2,20	4,59	1,00	2,59	-	-	-	0,010

Fonte: Os autores.



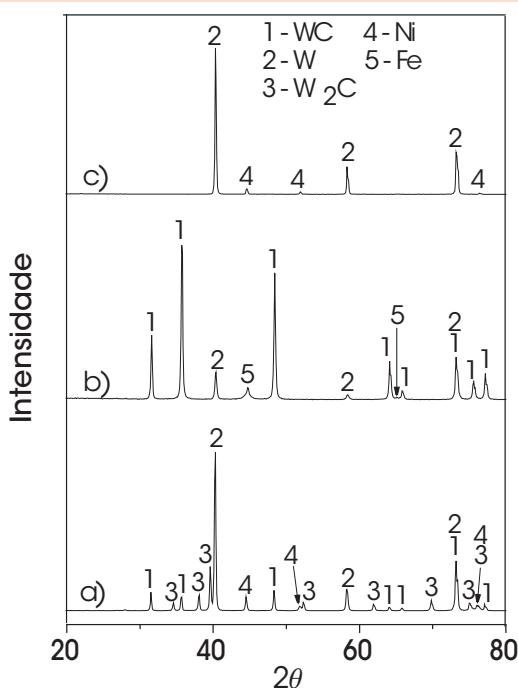


Figura 3: Padrões de DRX dos pós matrix: (a) A, (b) B e (c) C

Fonte: os autores.

3.1.2 Análise granulométrica

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise granulométrica por peneiramento. O pó A apresentou granulometria significativamente mais grossa do que as demais pós. A fração passante na peneira de 44 µm (malha ABNT 325) foi aproximadamente 20, 74 e 88% para os pós A, B e C, respectivamente.

A Figura 4 e a Tabela 4 apresentam os resultados da análise granulométrica por difração a *laser*. Os pós A e B apresentaram distribuição bimodal de tamanho de partículas, enquanto o pó C apresentou larga distribuição unimodal (Figura 4b). Os

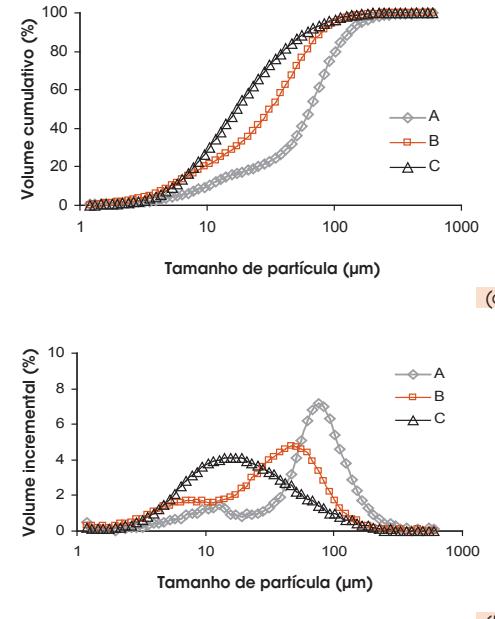


Figura 4: Distribuição granulométrica (análise por difração a laser) dos pós A, B e C na forma: (a) cumulativa e (b) incremental

Fonte: os autores.

Tabela 4: Resultados da análise granulométrica por difração a laser dos pós A, B e C

Pó	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _{M1} (µm)	D _{M2} (µm)
A	9,9	64,6	130,3	12,8	75,6
B	5,2	31,6	79,9	8,6	46,2
C	5,5	17,1	61,2	17,2	-

Nota: D₁₀, D₅₀ e D₉₀ correspondem, respectivamente, aos tamanhos de partículas de 10, 50 e 90% na curva acumulada e DM₁ e DM₂ são os tamanhos modais.

Fonte: Os autores.

valores de tamanho médio de partícula (D₅₀) foram 65, 32 e 17 µm nos pós A, B e C, respectivamente. Nas distribuições dos pós A e B, a maior fração correspondeu às partículas grossas com valores de tamanho modal de 76 e 46 µm, respectivamente.

Tabela 3: Resultados da análise granulométrica por peneiramento (% em massa retida na malha com a abertura indicada) dos pós A, B e C

Abertura	0,125 mm	0,088 mm	0,074 mm	0,062 mm	0,044 mm	< 0,044 mm
Pó A	6,02	12,10	6,58	15,38	39,68	20,23
Pó B	0,39	2,63	2,21	3,53	16,89	74,35
Pó C	0,80	0,17	0,19	1,07	9,71	88,06

Fonte: os autores.

Os valores de tamanho modal das partículas finas foram 13 e 9 µm nos pós A e B, respectivamente.

A Figura 5 apresenta imagens da parte grossa dos pós A e B (retida na malha de abertura de 125 µm) obtidas por estereomicroscopia óptica, que apresentaram, além de partículas opacas, algumas translúcidas esbranquiçadas ou coloridas. Não foi observada a presença dessas partículas translúcidas no pó C.

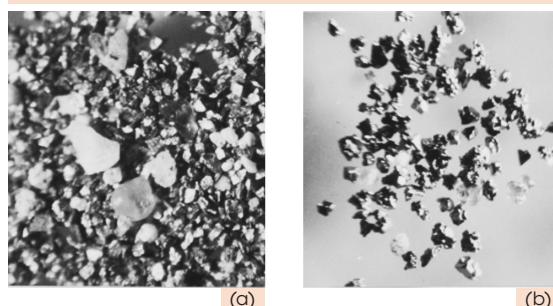


Figura 5: Imagens de estereomicroscopia óptica da parte grossa (retida na malha ABNT 120, abertura de 0,125 mm) dos pós: (a) A e (b) B

Fonte: os autores.

3.1.3 Análise por MEV e EDS do pó A

A Figura 6 mostra imagens de MEV do pó A, que apresentou larga distribuição granulométrica com partículas variando entre 1 e 200 µm (Figura 6a).

Foram identificados quatro tipos de partículas no pó A:

- partícula grande facetada (indicada com a letra C na Figura 6c): em grande proporção, com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 6b) e tamanho variando entre 50 e 130 µm, aproximadamente, apresentou, na análise por EDS, predominância do elemento tungstênio e pequenas frações de carbono e oxigênio;
- partícula grande com morfologia arredondada (indicada com M na Figura 6c): com coloração cinza escuro na imagem de elétrons

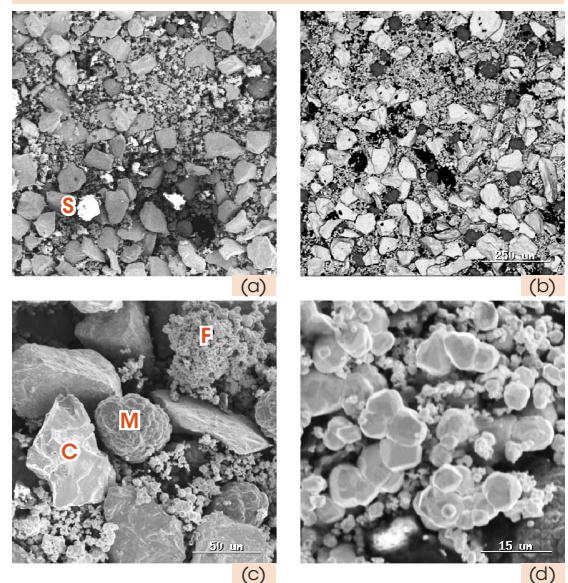


Figura 6: Imagens de MEV do pó A: (a), (c) e (d) - imagem de elétrons secundários (SEI); e (b) - imagem de elétrons retroespalhados (BEI). (a) e (b) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

retroespalhados (Figura 6b), com forma relativamente isométrica, superfície irregular e tamanho variando aproximadamente entre 40 e 70 µm (Figura 6c), apresentou na análise por EDS principalmente o elemento níquel e pequenas frações de silício, carbono e oxigênio. Conforme resultados da análise de DRX (Figura 3a), essas partículas são de liga metálica de níquel, e a fração determinada de 6% foi coerente com a análise por MEV (Figura 6b);

- partícula fina (indicada com F na Figura 6c): com morfologia isométrica, apresentando variação entre 1 e 10 µm aproximadamente (Figura 6d), formando aglomerados variando entre cerca de 5 e 80 µm (Figura 6c) e coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 6b), apresentou na análise por EDS principalmente o elemento tungstênio, pequenas frações de carbono e oxigênio e traço de ferro,

d) partícula grande irregular: em pequena proporção, com coloração esbranquiçada na imagem de elétrons secundários (indicada com a letra S na Figura 6a), e com cor preta na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 6b), apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento oxigênio seguido de sódio e silício, de pequena fração de carbono e traço de cloro. Esta partícula de silicato parece ser um fluxante adicionado ao pó; foi observada como partícula translúcida por estereomicroscopia óptica (Figura 5a). Por ser talvez amorfa, não foi detectada na análise de DRX (Figura 3a).

No pó A, tanto as partículas grandes facetadas quanto as finas (Figura 6c) apresentaram espectros de EDS próximos, com predominância de tungstênio e pequenas frações de carbono e oxigênio. A pequena diferença foi a presença de traço de ferro nas partículas finas. Não foram observadas diferenças significativas de contraste nas imagens de elétrons retroespalhados entre essas partículas (Figura 6b) que possibilitassem a distinção das fases tungstênio, W_2C e WC, identificadas na análise de DRX (Figura 3a).

3.1.4 Análise por MEV e EDS do pó B

A Figura 7 apresenta imagens de MEV do pó B, que também apresentou larga distribuição granulométrica com partículas variando entre 2 e 100 μm (Figura 7a). A fração de partículas finas neste pó foi maior do que a no pó A, em concordância com os resultados da análise granulométrica (Figura 4).

Foram identificados quatro tipos de partículas no pó B:

- partícula grande facetada (indicada com C na Figura 7c): com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespalhados (Figuras

7a e 7b) e tamanho variando principalmente entre 10 e 70 μm , aproximadamente; apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento tungstênio e pequena fração de carbono, que foi identificada como carboneto do tipo WC, conforme resultados da análise de DRX (Figura 3b);

- partícula grande arredondada (indicada com W na Figura 7c): com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespalhados, ligeiramente mais clara do que a partícula grande facetada de WC (Figura 7b), e tamanho variando entre 10 e 40 μm , aproximadamente; apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento tungstênio e pequenas frações de ferro e carbono. A fração dessa partícula foi menor do que a da partícula grande facetada de WC, e os resultados da análise de DRX (Figura 3b) indicaram que essa partícula é de tungstênio metálico;

- partícula grande com morfologia tendendo a isométrica (indicada com M na Figura

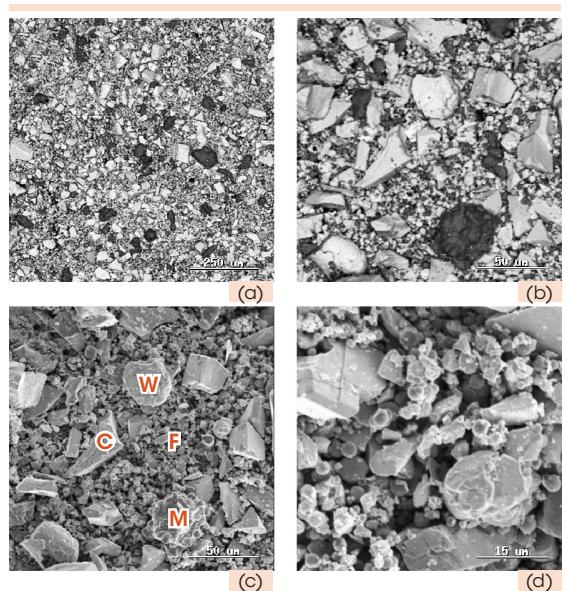


Figura 7: Imagens de MEV do pó B: (a) e (b) - BEI; (c) e (d) - SEI. (b) e (c) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

7c): com coloração cinza escuro na imagem de elétrons retroespelhados (Figuras 7a e 7b), superfície irregular (Figura 7c) e tamanho variando entre cerca de 10 e 70 μm , aproximadamente; apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento ferro, seguido de silício e de pequenas frações de carbono, tungstênio, manganês e níquel. Os resultados da análise de DRX (Figura 3b) indicaram que essas partículas são de liga metálica de ferro, e a fração determinada de 7% foi coerente com a análise por MEV (Figura 7a), e
 iv) partícula fina (indicada com letra F na Figura 7c) com morfologia isométrica, dimensões de alguns micrômetros, formando aglomerados (Figura 7d), e com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespelhados (Figura 7b); apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento tungstênio e pequenas frações de carbono e ferro. Segundo a análise de DRX, essas partículas podem ser tanto de WC quanto de tungstênio metálico.

No pó B não foi observada a presença de partícula de fluxante na análise por MEV (Figura 7a), embora tenha sido observada por estereomicroscopia óptica (Figura 5b), indicando que, nesse pó, a fração de fluxante foi baixa.

3.1.5 Análise por MEV e EDS do pó C

A Figura 8 apresenta imagens de MEV do pó C, que apresentou somente partículas finas com tamanhos entre ~ 2 e $10 \mu\text{m}$ (Figura 8c), formando aglomerados com tamanhos de até $\sim 60 \mu\text{m}$ (Figura 8a).

Foram identificados dois tipos de partículas no pó C:

- partícula fina com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespelhados (indicada com letra W na Figura 8b); apresentou,

análise por EDS, principalmente o elemento tungstênio e pequena fração de carbono, identificada como tungstênio metálico, conforme análise de DRX (Figura 3c), e

- partícula fina com coloração cinza escuro na imagem de elétrons retroespelhados (indicada com letra M na Figura 8b); apresentou, na análise por EDS, principalmente o elemento níquel seguido de silício e carbono, identificada como liga metálica de níquel, conforme análise de DRX (Figura 3c). O tamanho do aglomerado das partículas de níquel foi menor que o do aglomerado das partículas de tungstênio (Figura 8b).

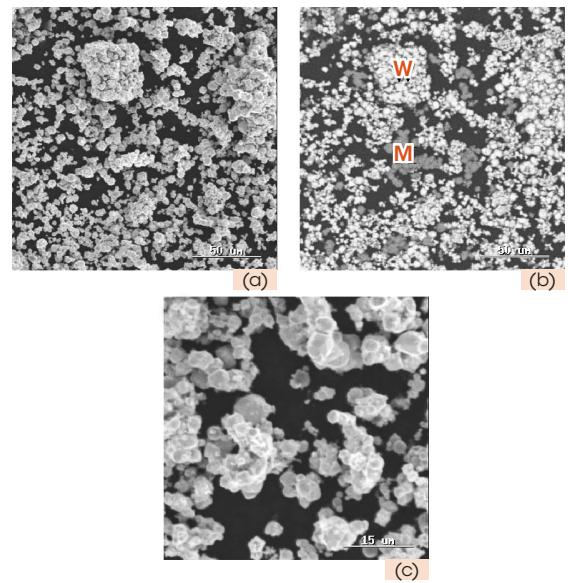


Figura 8: Imagens de MEV do pó C: (a) e (c) - SEI; (b) - BEI. (a) e (b) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

A curva de distribuição granulométrica do pó C (Figura 4) correspondeu principalmente à distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas de tungstênio e níquel, pois os resultados da análise granulométrica ($D_{50} = 17 \mu\text{m}$, Tabela 4) foram maiores do que as dimensões das pequenas partículas primárias (2 a 10 μm), obser-



vadas por MEV (Figura 8c). O resultado da análise semiquantitativa de DRX do pó C, que indicou 95% de tungstênio e 5% de níquel (Tabela 2), foi coerente com a análise por MEV (Figura 8b).

3.2 Densidade dos pós e compactados

A Tabela 5 apresenta os resultados da densidade “real” (determinada por picnometria) e da densidade aparente solta dos três pós investigados. Os valores de densidade real dos três pós foram próximos, sendo um pouco menor no pó B. Por outro lado, este pó apresentou a maior densidade aparente solta (47% da densidade real), decorrente de sua distribuição bimodal de partículas e melhor balanço entre as frações finas e grossas para o empacotamento das partículas em relação ao pó A (Figura 4b). O pó C apresentou baixa densidade aparente solta (24% da densidade real), em decorrência de sua distribuição unimodal e do tamanho médio menor na comparação com os demais pós (Tabela 4).

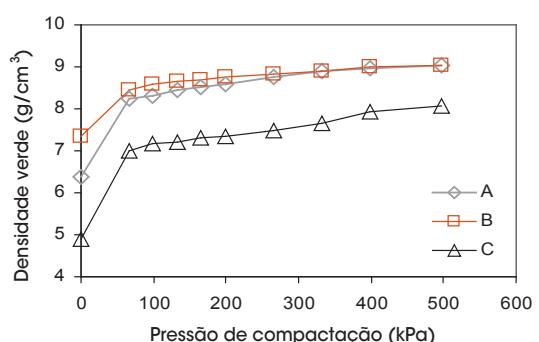
A Figura 9a apresenta as curvas de compactação dos pós A, B e C. O primeiro resultado de cada curva refere-se apenas ao peso do punção (0,8 kN). Na faixa de ~50 a 500 kPa, os valores de densidade verde dos três pós aumentaram pouco com o aumento da pressão de compactação. Apesar de a sensibilidade à pressão de compactação (inclinação da curva logarítmica, Figura 9b) ter sido ligeiramente maior nos pós de menores densidades, as densidades verdes dos pós compactados foram determinadas principalmente pela densidade aparente solta dos respectivos pós (Tabela 5).

Tabela 5: Resultados de densidade “real” (ρ_r), densidade aparente solta (ρ_{as}) e densidade aparente solta relativa (ρ_{as}/ρ_r) dos pós A, B e C

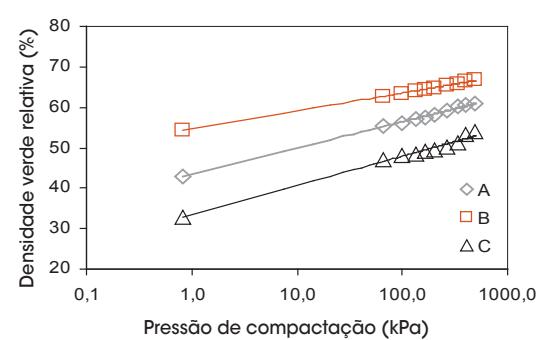
Pó	ρ_r (g/cm ³)	ρ_{as} (g/cm ³)	ρ_{as}/ρ_r
A	14,81	5,86	39,6%
B	13,52	6,38	47,2%
C	14,91	3,64	24,4%

Fonte: Os autores.

As características de baixa compressibilidade dos pós A, B e C estão relacionadas à baixa capacidade de sua deformação plástica, por serem constituídos principalmente de partículas duras e refratárias de carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico (Tabela 2). Na pressão de compactação utilizada na preparação das amostras de coroa (66 kPa), as densidades relativas dos pós A, B e C estimadas pelas curvas de compactação (Figura 9b) foram 56, 63 e 47%, respectivamente. Logo, os valores de porosidade (volume de vazios para preenchimento da liga de infiltração), estimados nos compactados das amostras de metal duro preparadas com os pós A, B e C, foram 44, 37 e 53%, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 9: Curvas de compactação dos pós A, B e C: (a) densidade verde e (b) densidade verde relativa em decorrência da pressão de compactação

Fonte: os autores.

3.3 Caracterização dos cermets (metais duros)

3.3.1 Análise microestrutural do cermet (metal duro) A

A Figura 10 mostra micrografias do metal duro A (preparado com o pó A), e a Figura 11 apresenta os espectros de EDS dos microconstituintes observados nessa amostra.

A Figura 10a apresenta uma micrografia óptica do metal duro A que mostra partículas cinzas facetadas, partículas escuras irregulares e arredondadas e poros dispersos na matriz. As partículas grandes facetadas (indicada com C na micrografia de MEV da Figura 10b) apresentaram distribuição relativamente homogênea na matriz (Figura 10a). Entre essas partículas, as mais alongadas tenderam a apresentar o seu eixo mais longo alinhado perpendicularmente à direção de aplicação da pressão de compactação (Figura 10b). Na análise por MEV também foram observados aglomerados

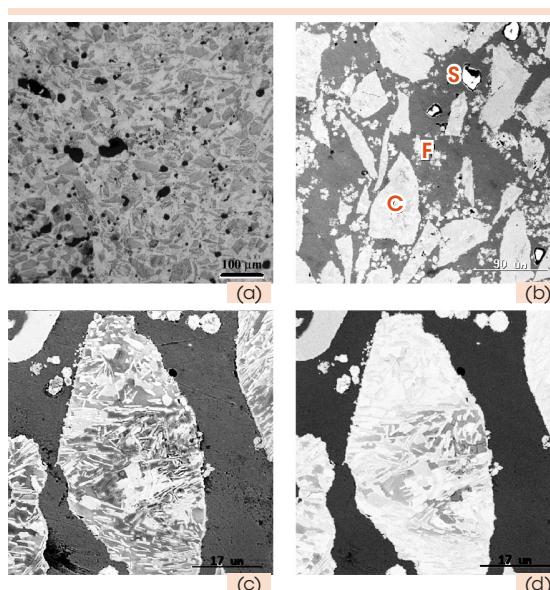


Figura 10: Micrografias do metal duro A: (a) - microscopia óptica; (b) e (c) - MEV-SEI; (d) - MEV-BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

de partículas finas dispersas na matriz (indicada com F na Figura 10b).

A análise por EDS da matriz do metal duro A apresentou predominância de cobre, pequenas proporções de níquel, manganês e estanho e traços de silício, carbono e ferro (Figura 11a). As análises por EDS de diferentes regiões da matriz

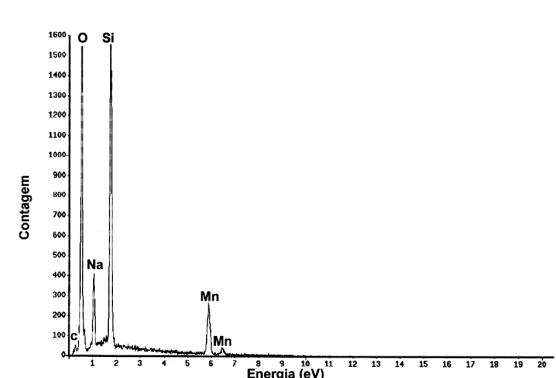
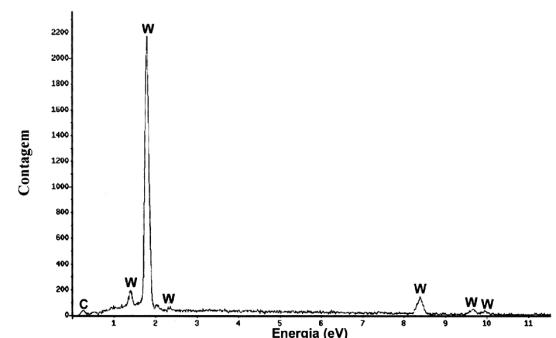
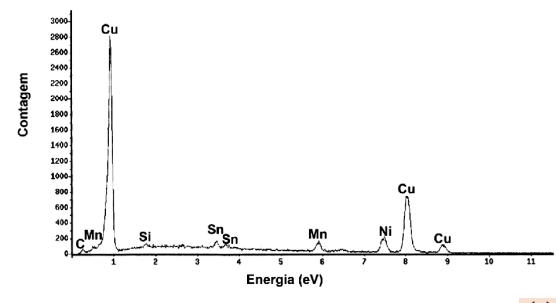


Figura 11: Espectros de EDS do metal duro A: (a) matriz; (b) partícula grande facetada; e (c) partícula de silicato

Fonte: os autores.



mostraram pequenas variações dos elementos minoritários, mas, em geral, a matriz apresentou-se quimicamente homogênea (Figura 10d). Não foram observadas partículas de liga de níquel, que estavam presentes no pó A (partículas cinza escuro na Figura 6b), o que indica que essas partículas foram dissolvidas pela liga de infiltração e homogeneizadas na matriz durante o processo de infiltração. A ausência de tungstênio no espectro de EDS da matriz (Figura 11a) indicou que não ocorreu dissolução das partículas contendo tungstênio na matriz de liga de cobre.

A análise por EDS das partículas grandes facetadas, assim como das finas (indicadas com as letras C e F, respectivamente, na Figura 10b), mostrou predominância de tungstênio e traço de carbono (Figura 11b). As partículas finas, principalmente aquelas com morfologia tendendo a esférica (Figura 10c), possivelmente são de tungstênio metálico. Já as partículas grandes facetadas apresentaram, nas imagens de elétrons retroespalhados, contrastes no seu interior, indicando regiões com variação de composição química (Figura 10d). Considerando que os elementos detectados por EDS, nessas partículas, foram tungstênio e carbono (Figura 11b), os contrastes são, pelo menos em parte, decorrentes das fases WC e W₂C, identificadas por DRX (Figura 3a), como esperado para um pó de carboneto eutético WC/W₂C. A elevada fração da fase tungstênio metálico, determinada por DRX no pó A (67%, Tabela 2), entretanto, não pode ser justificada apenas pela fração relativamente baixa das partículas finas (Figura 10b). Como o elemento tungstênio só foi detectado por EDS nesses dois tipos de partículas, é possível que as partículas grandes facetadas tenham apresentado a fase tungstênio metálico. Os resultados, portanto, indicaram que as partículas grandes facetadas são constituídas pela mistura das fases tungstênio metálico, W₂C e WC.

Foram observados alguns poros arredondados com dimensões até cerca de 50 µm na microestrutura do metal duro A. Muitas regiões escuradas, entretanto, observadas na Figura 10a, que aparentam ser poros, são na realidade partículas escuras. Quando observadas por MEV, apresentaram-se esbranquiçadas na imagem de elétrons secundários (indicada com S na Figura 10b), e escuras, na imagem de elétrons retroespalhados. A análise dessas partículas por EDS mostrou que são constituídas de altos teores de oxigênio e silício, seguidos de sódio e manganês (Figura 11c). Inicialmente, levantou-se a possibilidade de que os poros haviam sido preenchidos por resíduos de polimento, principalmente a última etapa com sílica coloidal. A análise de superfícies de fratura desse material confirmou, entretanto, que essas partículas, provavelmente de silicato de sódio e manganês, fazem parte da microestrutura do metal duro A. São as mesmas partículas grandes irregulares observadas no pó A, descritas como fluxante (Figuras 5a, 6a e 6b). As de silicato geralmente estavam destacadas da matriz de liga de cobre (Figura 10b), caracterizando-se, portanto, como um defeito microestrutural. Esse resultado indicou que não apresentaram comportamento adequado de fluxante nas condições de infiltração empregadas neste trabalho, pois elas não fundiram e escoaram do compactado antes da infiltração da liga metálica, permanecendo como inclusões no metal duro infiltrado.

Em suma, o metal duro A apresentou uma microestrutura com matriz de liga de Cu com dispersão relativamente homogênea de elevada fração de partículas grandes híbridas de W-WC-W₂C (~50 a 100 µm) e pequena fração de partículas finas (< 5 µm), possivelmente de tungstênio metálico. Além disso, apresentou pequena fração de inclusões de silicato provenientes do pó *matrix* de partida. As partículas de liga de níquel presentes

no pó *matrix* A foram dissolvidas pela liga de cobre de infiltração.

3.3.2 Análise microestrutural do cermet (metal duro) B

A Figura 12 apresenta micrografias do metal duro B (preparado com o pó B). A micrografia de MEV (Figura 12a) mostra partículas heterogeneamente dispersas pela matriz do metal duro B. As partículas grandes facetadas (indicadas com C na Figura 12c) apresentaram, na análise por EDS, elemento tungstênio e traço de carbono e foram identificadas como sendo de WC, conforme resultados das análises do pó B (Figuras 3b e 7c). Essas partículas apresentaram seção com contraste homogêneo na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 12d). As partículas grandes com formato arredondado (W, Figura 12c) foram identificadas como tungstênio metálico, conforme resultados das análises do pó B (Figura 7c). Em geral, essas partículas apresentaram um halo na região da superfície (Figura 12d). Os resultados de EDS mos-

traram presença de tungstênio e traço de carbono no núcleo, enquanto o halo apresentou, além desses elementos, uma pequena fração de ferro. Na análise por EDS do pó B, ferro também foi detectado nas partículas de tungstênio, indicando que elas apresentavam originalmente um halo com ferro difundido superficialmente. As partículas pequenas de tungstênio apresentaram ferro difundido até o seu interior (Figura 12b). As partículas finas (F, Figura 12c) foram constituídas principalmente de fase WC e, em pequena fração, de tungstênio metálico.

O espectro de EDS da matriz do cermet (metal duro) B apresentou predominância de cobre, pequenas proporções de ferro, manganês, estanho e silício e traços de níquel e carbono. A matriz também apresentou partículas ricas em ferro, contendo ainda silício e pequenas proporções de cobre, manganês, níquel, estanho, tungstênio e carbono. Essas partículas (regiões cinza escuro, indicada com P na Figura 12c) geralmente estavam associadas às partículas de WC ou de tungstênio e, em alguns casos, envolveram totalmente as partículas pequenas de WC. Essas características mostraram que as partículas de liga de ferro presentes no pó B (Figura 7b) foram dissolvidas pela liga de cobre de infiltração e, durante o resfriamento do material, as partículas ricas em ferro precipitaram sobre as partículas de WC e tungstênio. Considerando que a liga de cobre apresentava elevado teor de ferro enquanto estava líquida durante o processo de infiltração, é possível que o halo das partículas de tungstênio tenha crescido pela difusão do elemento ferro para o seu interior.

A microestrutura do cermet (metal duro) B apresentou grandes regiões da matriz praticamente isentas de partículas de WC e tungstênio, com dimensões variando de 100 a 300 µm, aproximadamente (Figura 12a). Uma possibilidade para ocorrência desse defeito seria a presença de vazios com essas dimensões no compactado, em

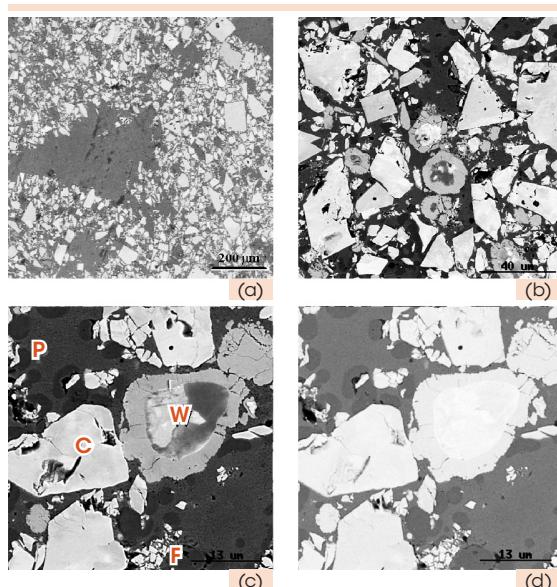


Figura 12: Imagens de MEV do metal duro B: (a) e (c) - SEI; (b) e (d) - BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

razão do mau empacotamento das partículas, e seu preenchimento com a liga de infiltração. No entanto, foi o pó B, utilizado para a preparação desse metal duro, que apresentou a melhor compactação (porosidade estimada de 37%, Figura 9b), o que sugere que vazios de cerca de 100 a 300 μm não estavam presentes no compactado. O pó B apresentou partículas de liga de ferro de cerca de 50 μm (Figura 7b). A dissolução dessas partículas pela liga de infiltração pode ter facilitado a formação dos defeitos. Entretanto, pelas dimensões destes, somente a dissolução das partículas de ferro não justifica a formação das grandes regiões da matriz livres de partículas. O aspecto adensado de partículas de WC ao redor dos defeitos (Figura 12a) sugere que ocorreu rearranjo e consequente empacotamento, enquanto a matriz de liga de cobre estava líquida, formando ou intensificando as regiões da matriz livre de partículas. O rearranjo de partículas é um dos mecanismos de densificação que podem ocorrer durante a sinterização de pós assistida por fase líquida (MOLISANI; GOLDENSTEIN; YOSHIMURA, 2006). As menores dimensões das partículas de carboneto no cermet (metal duro) B (Figura 12a), em relação ao cermet (metal duro) A (Figura 10b), podem ter facilitado o processo de rearranjo de partículas. Além desses defeitos, poros também foram observados na microestrutura, mas não havia presença de partículas de silicato, como as identificadas no cermet (metal duro) A. Esse resultado indicou que as partículas de fluxante presentes no pó B (Figura 5b) fundiram e escoaram para fora do compactado antes da infiltração da liga de cobre.

Em suma, a microestrutura do cermet (metal duro) B consistiu de uma matriz de liga de cobre com dispersão heterogênea de partículas, com distribuição bimodal de tamanhos (partículas grandes, ~20 a 100 μm , e partículas finas, < 10 μm), majoritariamente de WC e pequena fração de tungstênio metálico. As partículas de liga de

ferro presentes no pó *matrix* B foram dissolvidas pela liga de cobre de infiltração, tendo ocorrido no resfriamento, formação de precipitados ricos em ferro na matriz de liga de cobre.

3.3.3 Análise microestrutural do cermet (metal duro) C

A Figura 13 apresenta micrografias do cermet (metal duro) C (preparado com o pó C) que mostra partículas finas de tungstênio, com morfologia tendendo a esférica, dispersas na matriz (Figura 13b). Não foram observadas as partículas finas de níquel identificadas no pó C (Fig 8b), indicando que foram dissolvidas pela liga de infiltração, como observado no cermet (metal duro) A. A matriz apresentou, na análise por EDS, predominância de cobre, pequenas proporções de manganês, estanho e níquel e traços de silício, ferro e carbono. Em grande aumento (Figuras 13c e 13d), observou-se um fino halo contendo ferro (~1 μm) na região superficial das partículas de tungstênio, similar ao observado nas de tungstênio do metal duro B (Figura 12d).

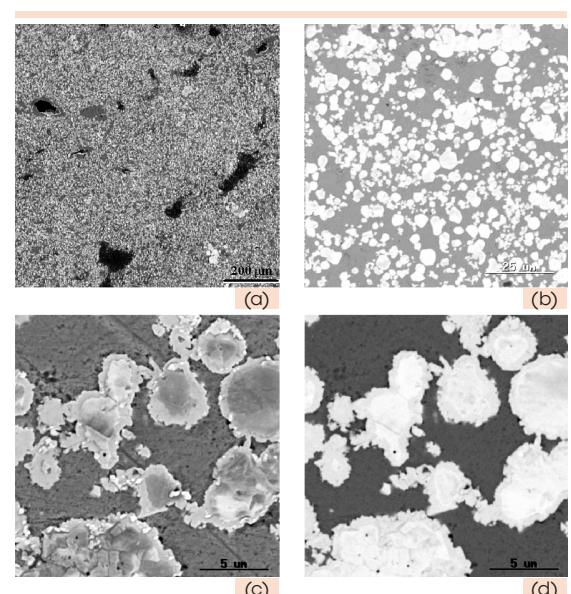


Figura 13: Imagens de MEV do cermet (metal duro) C: (a) e (c) - SEI; (b) e (d) - BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

Fonte: os autores.

De forma geral, as partículas de tungstênio apresentaram distribuição relativamente homogênea na matriz de liga de cobre (Figura 13b). Entretanto, aglomerados de partículas e regiões isentas de partículas de, no máximo, cerca de 100 µm também foram observados (Figura 13a). O material apresentou ainda vários poros irregulares relativamente grandes de aproximadamente 200 µm (Figura 13a). Como o pó C mostrou menor compressibilidade (Figura 9b), a baixa densidade do compactado pode ter sido a causa da formação dos poros grandes nessa amostra. Ainda que vazios de aproximadamente 200 µm não estivessem presentes no compactado, a falta de liga infiltrante pode ter causado a densificação local do material e a consequente formação dos poros pelo rearranjo das partículas de tungstênio. Como a quantidade de liga de cobre infiltrada no compactado do pó C foi elevada (53% em volume, estimado pela porosidade), pode também ter ocorrido excessiva retração durante a solidificação da matriz, levando à formação dos poros (“rechupe”).

3.3.4 Análise térmica dos cermets (metais duros)

A Figura 14 apresenta os resultados da análise térmica diferencial (ATD) dos três cermets (metais duros) preparados e o resultado da liga de infiltração. Todas as curvas apresentaram um pico endotérmico relacionado com a solidificação da liga metálica (matriz do metal duro). A Tabela 6 apresenta as temperaturas de início (*liquidus*), de pico e de fim (*solidus*) de solidificação dos materiais analisados.

A temperatura *liquidus* determinada da liga de cobre de infiltração foi 995°C (Tabela 6). Assim, o estágio do processo de infiltração, realizado a 1100°C, correspondeu a 105°C de superaquecimento em relação à temperatura de fusão completa da liga de infiltração. As temperaturas *liquidus* e *solidus* determinadas das matrizes dos

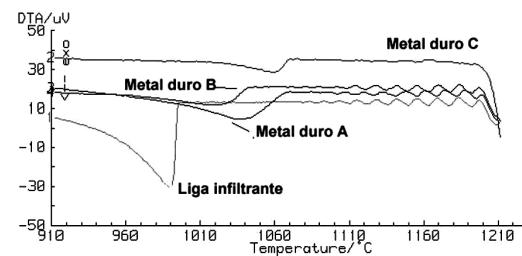


Figura 14: Curvas de resfriamento da análise térmica diferencial (ATD) da liga de infiltração e dos cermets (metais duros) A, B e C

Fonte: os autores.

metais duros foram maiores do que as respectivas temperaturas da liga de infiltração (Tabela 6), mostrando que as partículas de ligas de níquel e/ou ferro presentes nos pós *matrix* atuaram para aumentar a refratariidade da liga da matriz. As temperaturas *liquidus* determinadas das matrizes dos cermets (metais duros) A, B e C variaram entre 1045 e 1070°C (Tabela 6), o que indica que, durante o processo de infiltração, as partículas de ligas de níquel e/ou ferro foram dissolvidas no líquido infiltrado, e a matriz do metal duro manteve-se líquida no patamar de 1100°C.

Tabela 6: Temperaturas (em °C) de início (*liquidus*), de pico e de final (*solidus*) de solidificação determinadas a partir das curvas de ATD (Figura 14) da liga de infiltração e da matriz dos cermets (metais duros) A, B e C

Temp.	Infiltr.	MD A	MD B	MD C
Liquidus	995	1070	1045	1070
Pico	990	1035	1020	1060
Solidus	<910	930	960	1010

Fonte: Os autores.

A Tabela 7 apresenta as composições das matrizes dos cermets (metais duros) calculadas com base nas frações volumétricas de poros estimadas dos respectivos compactados (Figura 9), composição química da liga de infiltração (90% Cu-4,5% Sn-2,5% Ni-2,0% Mn) e composições químicas dos pós A, B e C (Tabela 1). Foram realizadas as seguintes suposições para os cálculos: i) todo carbono estava na forma de carboneto ou dissolvido

nas partículas de tungstênio, e os demais elementos presentes nos pós *matrix* (Tabela 1) compunham as ligas de níquel e ferro; ii) desprezou-se o poro residual nos metais duros, e iii) adotou-se a densidade de 8,9 g/cm³ (cobre puro) para a liga de infiltração. No cermet (metal duro) A, o teor de silício na matriz foi menor do que o calculado (Tabela 7), pois parte estava presente na forma de partículas de silicato (Figura 10b). As composições calculadas das matrizes (Tabela 7) indicaram que, no metal duro B, o ferro dissolvido na matriz (~19%) foi a principal causa do aumento de 50°C na temperatura *liquidus* da liga de cobre em relação à da liga de infiltração (Tabela 6), enquanto, nos cermets (metais duros) A e C, o níquel dissolvido (~6 a 8%) foi o principal responsável pelo aumento de 75°C na temperatura *liquidus* da liga de cobre. Esses resultados indicaram que o níquel é mais eficiente que o ferro para aumentar a temperatura *liquidus* da liga de cobre. A menor temperatura *liquidus* da matriz do metal duro B pode ser uma indicação de que a viscosidade da matriz líquida, durante o processo de infiltração, foi menor nesse cermet (metal duro), o que pode ter favorecido a atuação do mecanismo de rearranjo de partículas e a formação da microestrutura heterogênea (Figura 12a).

Tabela 7: Composições químicas calculadas das matrizes dos metais duros A, B e C

MD	%Cu	%Ni	%Fe	%Si	%Sn	%Mn
A	80,1	6,4	0,8	7,0	3,8	1,8
B	72,0	2,4	18,9	1,4	3,6	1,8
C	80,9	8,4	1,3	3,5	4,0	1,8

Fonte: Os autores.

3.3.5 Dureza dos metais duros

A Figura 15 apresenta os resultados da análise de micro e macrodureza Vickers dos cermets (metais duros) A, B e C. A dureza da matriz do cermet (metal duro) A de 147 HV foi menor do que a dureza da matriz do cermet (metal duro) B (216 HV). A dureza da matriz do cermet (metal duro) C (221 HV) esteve próxima da do cermet (metal duro) B; no entanto, devido ao limitado espaço isento de partículas na matriz do cermet (metal duro) C (Figura 13b), esse valor pode estar superestimado. A macrodureza do cermet (metal duro) C (270 HV) foi significativamente menor do que a dos demais cermets (metais duros), em decorrência da maior fração de liga metálica da matriz e da presença apenas de partículas de tungstênio metálico como fase de reforço. O valor médio da macrodureza do cermet (metal duro) A (454 HV) foi maior do que o do cermet (metal duro) B (365 HV), indicando que as partículas híbridas W-W₂C-WC endureceram mais o cermet (metal duro) A do que as partículas de WC em relação ao cermet (metal duro) B.

duro) C (221 HV) esteve próxima da do cermet (metal duro) B; no entanto, devido ao limitado espaço isento de partículas na matriz do cermet (metal duro) C (Figura 13b), esse valor pode estar superestimado. A macrodureza do cermet (metal duro) C (270 HV) foi significativamente menor do que a dos demais cermets (metais duros), em decorrência da maior fração de liga metálica da matriz e da presença apenas de partículas de tungstênio metálico como fase de reforço. O valor médio da macrodureza do cermet (metal duro) A (454 HV) foi maior do que o do cermet (metal duro) B (365 HV), indicando que as partículas híbridas W-W₂C-WC endureceram mais o cermet (metal duro) A do que as partículas de WC em relação ao cermet (metal duro) B.

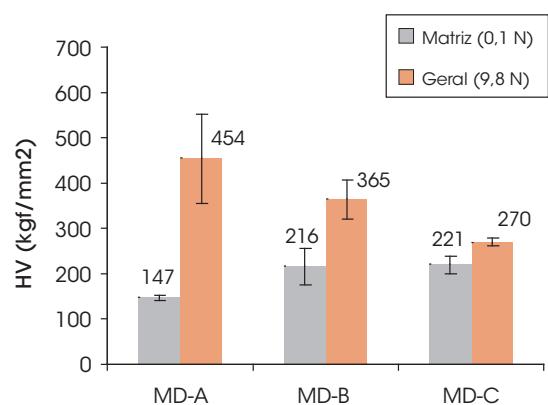


Figura 15: Resultados de micro e macrodureza Vickers dos cermets (metais duros) A, B e C. A barra de erro corresponde a ± 1 desvio padrão

Fonte: os autores.

3.4 Microestrutura da interface entre cermet (metal duro) e carcaça de aço

A Figura 16 apresenta imagens de MEV da região da interface entre os cermets (metais duros) e a carcaça (tubo) de aço. Observou-se a ocorrência de boas ligações metalúrgicas entre as matrizes dos três cermets (metais duros) investigados

e o aço (Figura 16a) e também que a liga de cobre penetrou de forma preferencial provavelmente pelos contornos de grão do aço (Figura 16b). Foram realizadas microanálises químicas por EDS nas posições indicadas com os números 1, 2 e 3 na Figura 16b (metal duro A). Os resultados são apresentados na Figura 17. As principais diferenças observadas entre os resultados da análise por EDS da liga de cobre infiltrada no aço (posição 1, Figura 17a), em comparação com os resultados da matriz do cermet (metal duro) A (Figura 11a), foram o maior teor de ferro e o menor de níquel. Na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 16b), observou-se a presença de uma fina camada com contraste diferente na superfície do aço em contato com a liga de cobre da matriz do metal duro. A análise por EDS dessa camada (posição 2, Figura 17b) mostrou elevado teor de níquel e uma pequena fração de cobre em relação à composição do aço (posição 3, Figura 17c).

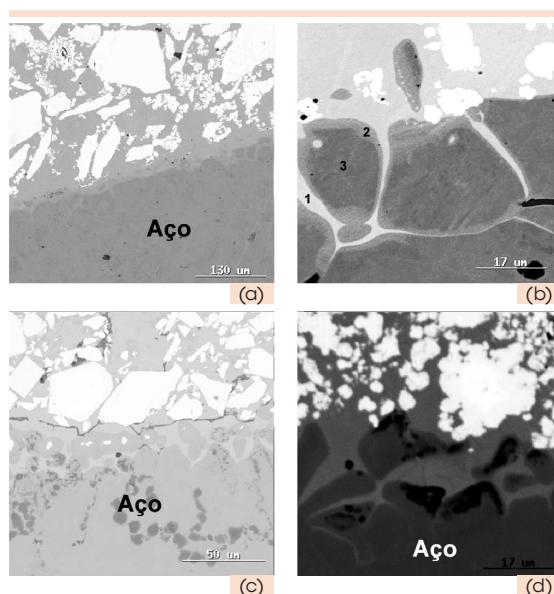
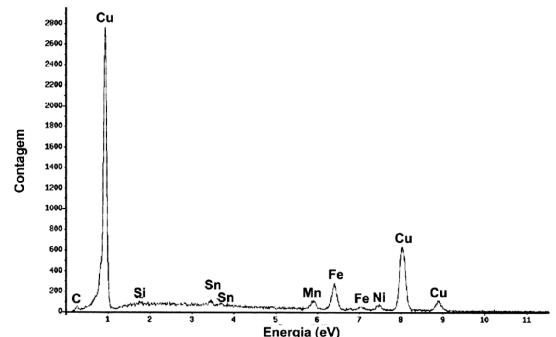
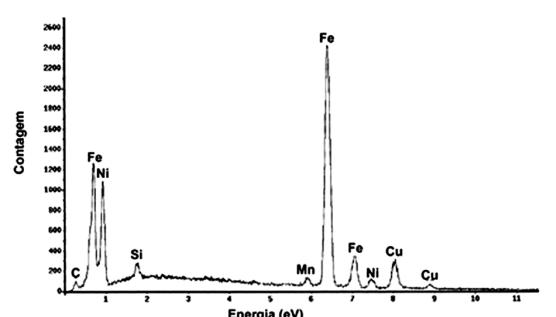


Figura 16: Micrografias de MEV (imagem de elétrons retroespalhados – BEI) da região da interface entre a carcaça (tubo) de aço e o cermet (metal duro): (a) e (b) A; (c) B; e (d) C
Fonte: os autores.

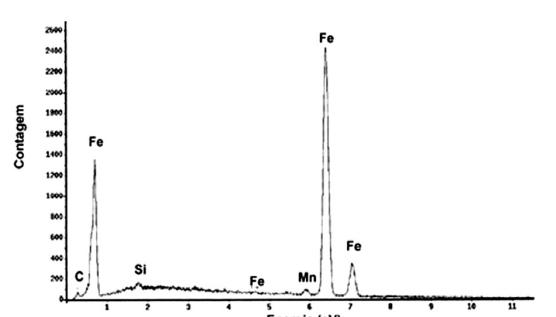
Os resultados indicaram que, durante o processo de infiltração, a liga de cobre fundida dissolveu fortemente os contornos de grão e parcialmente a superfície do aço, e o ferro do aço dissolvido entrou em solução no líquido da liga de cobre. O níquel e o cobre, presentes na liga de infiltração, difundiram para o interior do aço sólido (Figura



(a)



(b)



(c)

Figura 17: Espectros de EDS das posições: (a) 1, (b) 2 e (c) 3, indicadas na micrografia da Figura 16b
Fonte: os autores.



16b). Esse processo resultou em uma interface com forte adesão entre o cermet (metal duro) e o aço. A dissolução preferencial dos contornos de grão do aço pela liga de cobre acarretou, em algumas regiões da interface, a separação total do grão da carcaça de aço, ficando o grão totalmente envolto pela liga de cobre (Figuras 16b a 16d).

4 Sumário e conclusões

Os três pós de *matrix* investigados apresentaram, além das partículas refratárias (carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico), uma pequena fração (5 a 7%) de partículas de liga metálica de níquel ou ferro. Dois desses pós também apresentaram partículas de fluxante, possivelmente de um vidro à base de silicato de sódio. A distribuição granulométrica do pó *matrix* determinou a densidade relativa do corpo compactado e, como consequência, estabeleceu o volume de poros que foi preenchido pela liga de infiltração. O grau de compactação dos pós foi determinado principalmente pela distribuição de tamanho de partículas, e os pós com distribuição bimodal apresentaram maiores densidades relativas do que o pó com distribuição unimodal.

No processo de infiltração empregado para produção de ferramentas de corte de rochas, os três pós *matrix* resultaram em amostras de coroa macroscopicamente sãs, mas com diferentes defeitos microestruturais na região do cermet (metal duro) infiltrado pela liga de cobre. A microestrutura dos cermets (metais duros) preparados consistiu basicamente de partículas refratárias (carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico) dispersas na matriz de liga de cobre. O cermet (metal duro) preparado com o pó A, cuja granulometria foi a mais grossa entre os pós investigados, apresentou dispersão relativamente homogênea de partículas grandes híbridas de W-WC-W₂C – entremeadas

com aglomerados de partículas finas, possivelmente de tungstênio –, mas também defeitos na forma de inclusões de silicato. Esse cermet (metal duro) apresentou a maior dureza entre as amostras investigadas, e o preparado com o pó B, dispersão heterogênea de partículas grandes e pequenas de WC e de tungstênio, embora o compactado desse pó tenha apresentado a maior densidade relativa. O cermet (metal duro) preparado com o pó C mostrou dispersão relativamente homogênea de partículas finas de tungstênio, mas também grandes poros, possivelmente decorrentes da baixa compressibilidade desse pó. A dureza desse cermet (metal duro) foi a menor entre as amostras investigadas.

A função das partículas de níquel e ferro presentes nos pós *matrix*, que foram dissolvidas pela liga de cobre durante o processo de infiltração, parece ser a de aumentar as temperaturas de solidificação (*liquidus* e *solidus*) da liga de cobre e, consequentemente, influenciar no grau de homogeneidade de dispersão das partículas refratárias no cermet (metal duro). Nesse sentido, o níquel foi mais eficiente do que o ferro, resultando em dispersões mais homogêneas de partículas carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico na matriz de liga de cobre.

Em geral, as interfaces entre os cermets (metais duros) e a carcaça de aço da coroa apresentaram boa ligação metalúrgica (ancoragem), em decorrência da dissolução parcial do aço pela liga de cobre e da difusão de elementos dessa liga no aço.

Agradecimentos

LACY agradece à Joelise L.A. Manhonletti pela análise em difração de raio X, ao André Luiz Molisani pela análise em MEV, ao Prof. Dr. Daniel Rodrigues pela análise térmica e difração de raio X e ao LTC laboratório de tecnologia ce-

râmica da Divisão de Química do IPT pelo uso de suas instalações e equipamentos.

HNY agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora – DT.

The process of infiltration in drilling tools of rocks using powders of tungsten and tungsten carbides: characteristics and results of the microstructure and cermet hardness

The process of infiltration for manufacturing of rock drilling tools (crown) analyzed three process with the utilization of the three powders (matrix), two containing tungsten carbides and one containing tungsten particles, on the microstructure and hardness of a hard metal for rock drilling tool (crown) were investigated. The crown samples were prepared by the infiltration technique, where the compacted matrix powder in a graphite mold, assembled with a steel shank, was infiltrated by a copper alloy in order to consolidate the hard metal and to join it with the steel shank. The powders and/or the cross-sections of the hard metals were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, particle size analysis, density, optical and scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and differential thermal analysis. Beside the predominant phases, tungsten carbide and/or tungsten, the powders presented a small fraction of metallic particles. The results of microstructural analysis of hard metals were correlated with the chemical, phase, particle size and morphology, and compressibility characteristics of the powders investigated. Also were determinate the micro and macrohardness of the hard metals and realized the microstructural analysis on the region of the interface between the hard metals and the steel shank and also difference of temperature on process of infiltration on each matrix powder.

Key words: Cermet. Drilling tool. Infiltration. Hard metal. Tungsten carbide.

Referências

- ASTM B212-99. *Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*. West Conshohocken: ASTM International, 2006.
- BELLOSI, A.; MEDRI, V.; MONTEVERDE, F. Processing and properties of Ti(C,N)-WC-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 11, p. 2669-2676, 2001.
- BODHAK, S.; BASU, B.; VENKATESWARAN, T.; JO, W.; JUNG, K.-H.; KIM, D.-Y. Mechanical and fretting wear behavior of novel (W,Ti)C-Co cermets. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 5, p. 1639-1651, 2006.
- FAVROT, N.; BESSON, J.; COLIN, C.; DELANNAY, F. Cold compaction and solid-state sintering of WC-Co-based structures: experiments and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 5, p. 1153-1161, 1999.
- GERMAN, R. M. *Liquid phase sintering*. New York: Plenum Publishing Corp., 1985.
- GOETZEL, C. G. Infiltration. In: *Metals Handbook, Powder Metallurgy*. Ohio: American Society for Metals, 9. ed., v. 7, p. 551-566, 1984.
- GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora UFRN, 1995.
- JUNG, J.; KANG, S. Effect of nano-size powders on the microstructure of Ti(C,N)-xWC-Ni cermets. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 7, p. 2178-2183, 2007.
- KIM, C. S.; MASSA, T.R.; ROHRER, G.S. Interface character distributions in WC-Co composites. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 3, p. 996-1001, 2008.
- KIM, J. D.; KANG, S. J. L.; LEE, J. W. Formation of grain boundaries in liquid-phase-sintered WC-Co alloys. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 2, p. 500-503, 2005.
- KIM, S.; MIN, K. H.; KANG, S. Rim structure in Ti(C0.7N0.3)-WC-Ni cermets. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 10, p. 1761-1766, 2003.
- KIM, Y. P.; JUNG, S. W.; KANG, S. J. L.; KIM, B. K. Enhanced densification of liquid-phase-sintered WC-Co by use of coarse WC powder: experimental support for the pore-filling theory. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 8, p. 2106-2109, 2005.
- KINGERY, W. D.; NIKI, E.; NARASIMHAN, M. D. Sintering of oxide and carbide-metal compositions in presence of a liquid phase. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 44, n. 1, p. 29-35, 1961.
- KLEIN, A. N.; SNOEIJER, B.; SANTOS, J. N.; RIBAS, H. I. Desenvolvimento de metais duros sem cobalto. In: *Anais... Seminário de Metalurgia do Pó*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, p. 473-485, 1991.



- KLIMPEL, A.; DOBRZANSKI, L. A.; LISIECKI, A.; JANICKI, D. The study of properties of Ni-W₂C and Co-W₂C powders thermal sprayed deposits. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 164-165, p. 1068-1073, 2005.
- KO, J. Y.; PARK, S. Y.; YOON, D. Y.; KANG, S. J. L. Migration of intergranular liquid films and formation of core-shell grains in sintered TiC-Ni bonded to WC-Ni. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 12, p. 2262-2267, 2004.
- KURLOV, A. S.; GUSEV, A.I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides. *Russian Chemical Reviews*, v. 75, n. 7, p. 617-636, 2006.
- LAY, S.; LOUBRADOU, M.; SCHUBERT, W.-D. Structural analysis on planar defects formed in WC platelets in Ti-doped WC-Co. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 10, p. 3229-3234, 2006.
- LEE, H. R.; KIM, D. J.; HWANG, N. M.; KIM, D. Y. Role of vanadium carbide additive during sintering of WC-Co: mechanism of grain growth inhibition. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 86, n. 1, p. 152-154, 2003.
- LIN, M. H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining. *Ceramics International*, V. 31, p. 1109-1115, 2005.
- MARTÍNEZ, V.; ECHEBERRIA, J. Hot isostatic pressing of cubic boron nitride-tungsten carbide/cobalt (cBN-WC/Co) composites: effect of cBN particle size and some processing parameters on their microstructure and properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 2, p. 415-424, 2007.
- MOLISANI, A. L.; GOLDENSTEIN, H.; YOSHIMURA, H. N. Sinterização de cerâmicas técnicas no estado sólido e assistida por fase líquida. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, BT/PMT/0601, 2006.
- PARIKH, N. M.; HUMENIK, Jr., M. Cermets: II, wettability and microstructure in liquid-phase sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 40, n. 9, p. 315-320, 1957.
- SANTHANAM, A. T.; TIERNEY, P.; HUNT, J. L. Cemented carbides. In: *Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Ohio: American Society for Metals, 10. ed., V. 2, p. 950-977, 1990.
- SEEKER, U.; EXNER, H. E. Exaggerated grain growth in cemented carbides due to inhomogeneous milling. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 70, n. 2, p. C31-C32, 1987.
- VAN ACKER, K.; VANHOYWEGHEN, D.; PERSOOONS, R.; VANGRUNDERBEEK, J. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings. *Wear*, v. 258, p. 194-202, 2005.
- YBARRA, L. A. C. *Microestrutura e Resistência da Interface Cermet-Aço em Ferramenta de Perfuração de Rocha*. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2005.
- ZHANG, S. H.; CHO, T. Y.; YOON, J. H.; FANG, W.; SONG, K. O.; LI, M. X.; JOO, Y. K.; LEE, C. G. Characterization of microstructure and surface properties of hybrid coatings of WC-CoCr prepared by laser heat treatment and high velocity oxygen fuel spraying. *Materials Characterization*. In press. (doi:10.1016/j.matchar.2008.01.003).

Recebido em 18 dez. 2008 / aprovado em 22 jan. 2009

Para referenciar este texto

YBARRA, L. A. C. et al. O processo de infiltração em ferramentas de perfuração de rochas com o uso dos pós de tungstênio e carboneto de tungstênio: as características e resultados da microestrutura e dureza do cermet. *Exacta*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 57-76, jan./mar. 2009.