

## **SÍNTESE DE UM PÓ COMPÓSITO WC-10%pCo NANOCRISTALINO ATRAVÉS DE MOAGEM POR BOLAS DE ALTA ENERGIA**

*Manuel<sup>1</sup>, J. B., Gomes<sup>2</sup>, U. U., Costa<sup>3</sup>, F. A., Silva<sup>4</sup>, A. G. P. e Macedo<sup>5</sup>, H. R.*  
UFRN – DFTE – Campus Universitário, 59072-970, Natal/RN – [harim@ufrnet.br](mailto:harim@ufrnet.br)

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (UFRN)

<sup>2</sup>Lab. de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, Depto. de Física Teórica e Experimental (UFRN)

<sup>3</sup>Laboratório de Metalurgia do Pó – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

<sup>4</sup>Laboratório de Materiais Avançados – Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

<sup>5</sup>Laboratório de Ensino e Pesquisa – Escola Agrícola de Jundiá (UFRN)

### **RESUMO**

*A preparação das ligas WC-Co é feita industrialmente pela sinterização de misturas de pós de carbeto de tungstênio e cobalto. A moagem por bolas de alta energia (MBAE) foi usada para produzir pós compósitos WC-Co. Essa técnica é capaz de produzir alta dispersão e refinamento da fase frágil na fase dúctil ou ligas quando pós com fases miscíveis são processados. Este trabalho discute o comportamento do pó compósito WC-10%pCo durante a MBAE efetuada a úmido por 100 h em moinho planetário. A microscopia eletrônica de varredura foi usada para observar mudança na forma e no tamanho das partículas do pó. O tamanho médio dos cristalitos de carbeto de tungstênio e do cobalto e as fases dos pós moídos foram analisados usando a difração de raios-X. Pó compósito WC-10%pCo nanocristalino foi obtido após 50 h de moagem. Com o aumento do tempo para 100 h, partículas compósitas WC-Co possuindo partículas de WC com tamanho nanométrico e alta dispersão dessa fase frágil na matriz dúctil (Co) foram produzidas. O tamanho médio dos cristalitos do WC ficou em 22,4 nm.*

Palavras-Chaves: Pós compósitos WC-Co, moagem por bolas de alta energia e MEV.

### **INTRODUÇÃO**

Metal duro é um material compósito cuja composição contém carbeto de tungstênio (WC) como componente principal e um metal, geralmente o cobalto. Este material apresenta alta dureza e um elevado nível de resistência à ruptura. Devido a essas características, o metal duro é utilizado em atividades tais como usinagem de metais, perfuração e corte de rochas, madeiras e plásticos e em peças sujeitas ao desgaste.

A moagem por bolas de alta energia (MBAE) tem sido empregada para produzir pós nanoestruturados, promover aumento de solubilidade sólida e dispersão da fase frágil na fase dúctil de materiais imiscíveis, assim como obter liga quando pós solúveis são utilizados.

A sinterização de composições tais como WC-Co ocorre basicamente devido ao cobalto (Snowball & Milner, 1968; Nelson & Milner, 1972), ou em termos mais gerais, devido ao metal ligante. O ângulo de contato entre o cobalto e o carbeto de tungstênio é zero. Isto faz com que o cobalto tenha enorme afinidade com a superfície das partículas de carbeto. Antes da formação da fase

líquida, que ocorre devido a uma reação eutética do sistema W-C-Co em temperatura que depende da quantidade de carbono na liga. Aglomerados de carbeto e cobalto são formados e crescem à medida que o cobalto se espalha por sobre as partículas de carbeto mais distantes. Os aglomerados continuam a crescer e se conectam. A partir deste momento passam a sinterizar como se fossem partículas grandes, com a diferença que eles se deformam enquanto sinterizam. Isso acontece ainda durante o aquecimento, abaixo da temperatura de formação do líquido. Carbono e tungstênio são dissolvidos pelo cobalto em quantidades cada vez maiores, à medida que se aumenta a temperatura. A solução de W e C na fase ligante provoca o crescimento de grão do carbeto de tungstênio pelo mecanismo de solução-precipitação mesmo abaixo da temperatura eutética.

Quando a fase líquida é formada, a estrutura já pode apresentar mais que 90% de densidade relativa, dependendo do tamanho médio de partícula dos pós de WC e Co. A fase líquida se espalha rapidamente pela estrutura e preenche os poros ainda existentes, provocando um rearranjo das partículas de carbeto. Uma descrição completa da cinética de sinterização e crescimento de grão em metal duro do tipo WC-Co pode ser observada na literatura (Silva, 1996),

Além disso, a etapa de espalhamento do metal ligante envolve várias partículas de carbeto, unindo-as e formando aglomerados (Macêdo, 2002). Esse é o processo que ocorre envolvendo pós convencionalmente preparados. Neste trabalho discute-se o comportamento do pó composto WC-10%pCo durante a MBAE efetuada a úmido por 100 h em moinho planetário. A microscopia eletrônica de varredura é usada para observar mudança na forma e no tamanho das partículas do pó.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Um pó de WC com tamanho médio de  $0,57 \mu\text{m}$ , fornecido pela WBH, Áustria, e um pó de Co com tamanho médio de  $0,95 \mu\text{m}$ , produzido pela H.S. Starck, Áustria, foram usados. A Figura 1 (a-b) mostra os pós de WC e Co. Um pó de carbono na forma de negro de fumo também foi usado. Pós WC-10%pCo foram preparados usando as técnicas de mistura mecânica e moagem de alta energia em moinho planetário *Fritsch Pulverisette 7*. Quatro bolas de metal duro de 14,8 mm de diâmetro e 100 g em massa foram usadas. O recipiente de moagem também é revestido por metal duro. A Tabela 1 mostra as condições de preparação dos pós compostos WC-10%pCo.

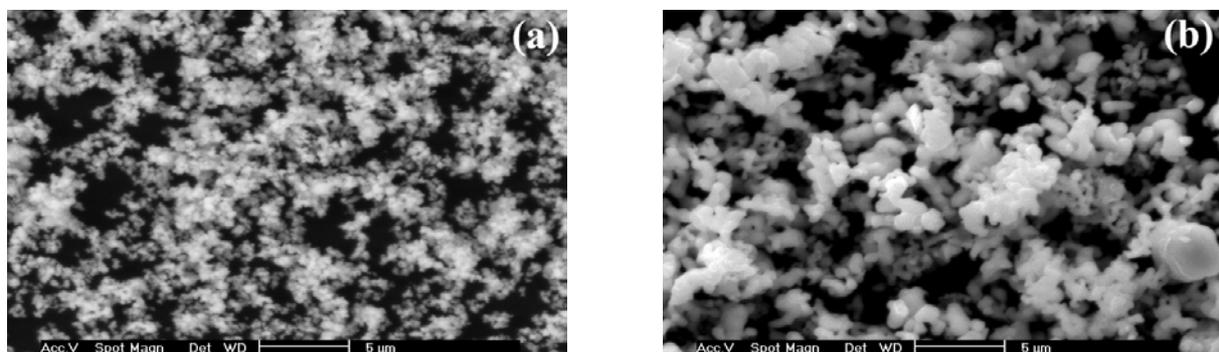


Figura 1 – Micrografias dos pós de WC (a) e Co (b).

A moagem foi efetuada em meio úmido. A mistura mecânica foi executada a seco sob ar atmosférico em moinho planetário sem o uso das bolas.

Tabela 1 – Condições dos experimentos de preparação dos pós WC-10%pCo.

| Ligas | Técnica de preparação | Tempo de processamento (h) | Líquido de moagem | Agente de controle do processo (2% em massa) | Negro de fumo (0,02% em massa) |
|-------|-----------------------|----------------------------|-------------------|--|--------------------------------|
| 1     | Mistura               | 1/6                        | -                 | Parafina                                     | Sim                            |
| 2     | Moagem                | 2                          | Ciclohexano       | "  | "                              |
| 3     | "                     | 50                         | "                 | "  | "                              |
| 4     | "                     | 100                        | "                 | "  | "                              |

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para observar o tamanho e a forma das partículas dos pós compósitos. A difração de raios-X foi utilizada para determinar o tamanho médio coerente de cristalito da fase WC dos pós preparados por meio da equação 1.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (nm) \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta$  é o ângulo de difração e o parâmetro  $B$  é a largura à meia altura do pico de maior intensidade. Essas informações foram obtidas usando um difratômetro com tubo de cobre. A deconvolução não foi efetuada para determinar o tamanho médio de cristalito.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 (a) mostra as partículas do pó WC-10%pCo preparado por mistura. Como esperado, as partículas originais de WC (de cor branca) e de Co (de cor cinza) podem ser vistas distribuídas heterogeneamente e sem nenhuma interação. Uma partícula O número (1) Neste tipo de processo não ocorre fratura das partículas, o que impede o refino e a interação das partículas constituintes dos pós. A aglomeração ou a ausência de um constituinte em determinada região é característica dos pós preparados pela técnica convencional de mistura. A baixa dispersão e a falta de interação dos constituintes do pó contribuem para obtenção de estruturas heterogêneas e dificultam o processo de sinterização.

A figura 2 (b-d) mostra as partículas do pó WC-10%pCo preparado por MBAE. Diferente do pó preparado por mistura, partículas de WC começam a ser introduzidas na fase dúctil de Co durante as duas primeiras horas de moagem, conforme mostrado na figura 2 (b). Todavia, muitas partículas de WC e de Co (de cor cinza) livres são vistas. Após 50h, não é mais possível encontrar partículas de WC livres. Isto mostra que elas foram incorporadas pela fase dúctil durante as sucessivas colisões entre essas partículas e os corpos de moagem (figura 2 (c)). Com o prosseguimento da moagem até 100h, as partículas são cada vez mais fraturadas, produzindo um maior refino e dispersão da fase frágil na matriz dúctil. Isto torna impossível distinguir visualmente uma fase da outra, como mostra a figura 2 (d). A MBAE altera a forma, o tamanho e a composição das partículas, de forma que as partículas obtidas após esse tempo de moagem diferem significativamente das partículas originais de WC e Co. Durante a moagem, as partículas de WC são fraturadas repetidamente e introduzidas nas partículas de cobalto. As partículas de Co são deformadas, soldadas a frio e fraturadas devido ao endurecimento produzido pelo trabalho a frio. Esses processos resultam na formação de partículas consistindo de uma matriz de cobalto e partículas de carbetos de tungstênio dispersadas na faixa submicrométrica. Elas são chamadas de partículas compósitas.

O refino da fase frágil e a sua dispersão na fase dúctil contribuem para o aumento de sinterabilidade do material, além de produzir estruturas com alta homogeneidade e com fino tamanho de grão em menor condições de tempo e temperatura de sinterização.

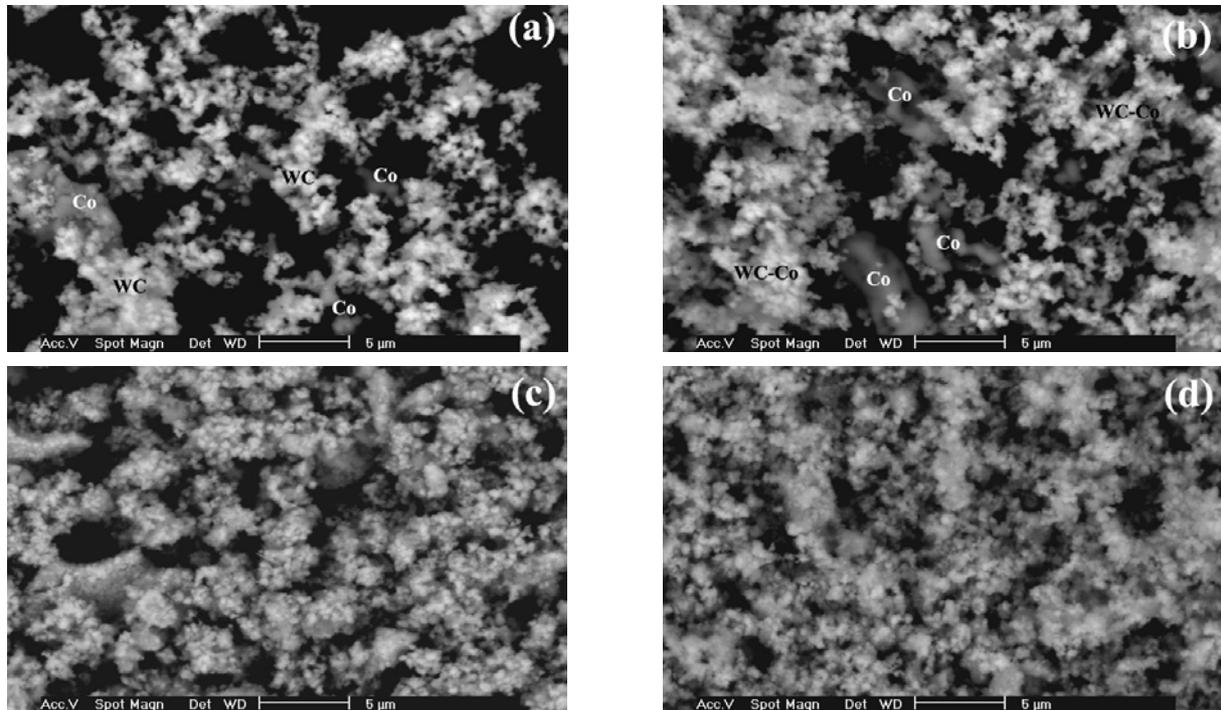


Figura 2 – Pó WC-10%pCo preparado por mistura (a). Pó WC-10%pCo preparado por MAE durante 2h (b), 50h (c) e 100h (d). A evolução da formação das partículas compostas é mostrada durante a moagem (b-d).

A figura 3 (a) mostra as difrações dos pós WC-10%pCo preparados por mistura e moagem. O carbeto de tungstênio permanece cristalino. Todavia, a moagem produziu mudanças no tamanho coerente dos seus cristalitos, sendo obtido um tamanho de 22,4 nm após 100h de moagem. A figura 3 (b) mostra o alargamento do pico (101) do WC causado pela MBAE.

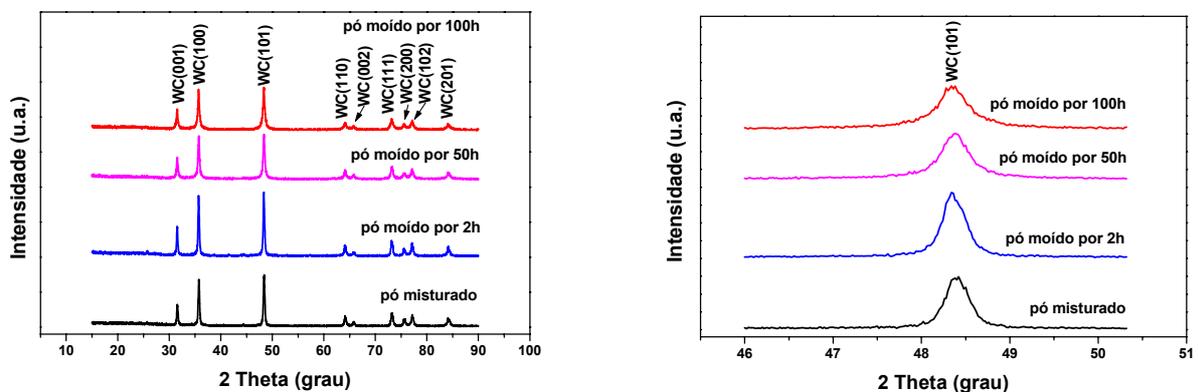


Figura 3 – (a) DRX dos pós WC-10%pCo e (b) alargamento do pico (101) do carbeto de tungstênio.

## CONCLUSÕES

A MBAE de pós WC-10%Co produz partículas compósitas com tamanho de cristalitos nanométrico e alta dispersão da fase frágil na matriz de cobalto após 100h.

A fase frágil do pó compósito permanece cristalina, embora o alargamento dos picos de difração seja detectado.

## REFERÊNCIAS

1. Da Silva, A. G. P. **Study on sintering and grain growth of WC-based hard metals**. 1996. Tese (Doutorado) - Universidade Técnica de Vienna, Áustria, 1996.
2. Leitner, G. **Untersuchung Von Ausgas und Sintervorgänger mit Methoden der Thermischen Analyse**, Pulvermetallurgie, 1992, Dresden, Germany, paper 11.
3. Macêdo, H. R. **Primeiro estágio de sinterização de ligas de metal duro: degaseificação e espalhamento de metais ligantes**. 2002. Tese (Doutorado) – UFRN, 2002.
4. Nelson, R. J., Milner, D. R. **Powder Metallurgy**, 15, 30 (1972) 346.
5. Snowball, R. F., Milner, D. R. **Powder Metallurgy**, 11, 21 (1968) 23.

## SYNTHESIS OF COMPOSITE POWDER WC-10%wCo NANOCRYSTALS THROUGH HIGH ENERGY MILLING

### ABSTRACT

The preparation of the WC-Co alloys is made industrially by sintering of mixtures of powders of carbide of tungsten and cobalt. High energy milling (MBAE) was used to produce composite powders WC-Co. This technique is capable to produce high dispersion and refinement of both fragile and ductile phases or alloys when powders with miscible phases are processed. This work shows the behavior of the powder composite WC-10%wCo during the effected MBAE at humid for 100 hours in planetary mill. The electronic microscopy of sweepings was used to observe change in the form and the size of particles of powders. The average size of the crystallites of carbide of tungsten and of cobalt and the phases of the powders worn out had been analyzed using X-rays diffraction. Composite powder nanocrystals WC-10%wCo was obtained 50 hours after milling. The increase of time for 100 hours, particles composites WC-Co with particles of WC with nanometer size and high dispersion of this fragile phase in the ductile matrix (Co) had been produced. The average size of the crystals of the WC was 22,4 nm.

**KEY-WORDS:** Composites powders WC-Co and high energy milling and MEV.