

## **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL NA SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE METÁLICO Co POR Ti EM METAL DURO**

**Jeuziane Duarte Lamim, jeuziane@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Hellen Cristine Prata de Oliveira, hellen@uenf.br<sup>1</sup>**  
**Adriano Correa Batista, adrianoCorrea77@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Cristiane Marinho dos Santos, sircmarinho@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Renan da Silva Guimarães, renansg@yahoo.com.br<sup>1</sup>**  
**Marcello Filgueira, marcello@uenf.br<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF / Centro de Ciência e Tecnologia – CCT / Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PPGECM / Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes / Rio de Janeiro, CEP: 28013-600, Brasil.

**Resumo:** Pós nanométricos de WC, e dos ligantes Co, Ti e Ti-Co, são usados a fim de diminuir e até mesmo substituir o Co nestes compósitos, verificando a eficiência dos novos ligantes. Amostras de misturas com pós nanométricos de WC com 10% peso Co, WC-9% peso de Ti-1% peso Co, WC-10% peso Ti foram sinterizadas a uma temperatura de 1500°C no tempo de 1 hora sob vácuo de 10<sup>-2</sup> mbar para o processamento de metal duro. A caracterização estrutural pela difração de raios X e microestrutural pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva (EDS) dos materiais sinterizados. Foi observada a presença da fase W<sub>2</sub>C nas amostras sinterizadas, e das fases Co<sub>3</sub>W nas amostras com teores de Co e uma boa distribuição da faz ligante, levando a formação de pequenos “lagos” de Co e Ti com porosidade pequena e bem distribuída.

**Palavras-chave:** Sinterização convencional, WC nanométrico, Análise estrutural WC-Co/Ti

### **1. INTRODUÇÃO**

O cobalto é o metal mais frequentemente usado como ligante para a produção de metal duro, isto devido à fácil molhabilidade do carbetto de tungstênio pelo cobalto líquido na temperatura de sinterização, porém os ligantes a base de titânio têm sido objeto de alguns estudos relacionados à substituição do Co pelo Ti, devido às propriedades de resistência ao desgaste, dureza e tenacidade obtidas – Bhowmik, et al. (2006) e Pornsin-sirirak, et al. (2003), sendo significativo, pois a redução no teor de Co é de interesse tecnológico.

Neste trabalho, foi feita a substituição total ou parcial do Cobalto (Co) por Titânio (Ti), em ligas de metal duro. Amostras de misturas de WC-10%pCo (grupo I), WC-9%pTi/1%pCo (grupo II) e WC-10%pTi (grupo III) foram sinterizadas a uma temperatura de 1500°C no tempo de 1 hora para o processamento de metal duro. A caracterização foi realizada por meio da evolução microestrutural dos sinterizados, análises de DRX, MEV e microanálise por EDS, confirmaram a presença da fase W<sub>2</sub>C nas amostras dos três grupos, e das fases Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C nas amostras do Grupo I, mostrando a formação de TiC na liga WC-Ti, do carbetto bimetálico de (W, Ti)<sub>x</sub> C<sub>1-x</sub>, e da solução sólida W-Ti, (Borges, 2007; Lamim, 2009).

### **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram preparadas amostras com 10% em peso de Co, 10% em peso de Ti, e 9% em peso de Ti adicionado a 1% em peso de Co usando pós nanométricos de WC, com o objetivo de comparar os resultados do Ti e Ti-Co com os do Co, a fim de verificar a eficiência dos mesmos na substituição ao Co, do ponto de vista estrutural e microestrutural.

A razão para se empregar a mistura ligante à base de Ti com 1% peso de Co, serve para analisar a substituição parcial de Co, por Ti-Co, com o controle das propriedades de interesse.

Para o processamento do Metal Duro foram utilizados pós de WC fornecido pela *Sumitomo* com tamanho médio de partículas de 125 nm. O pó de Co fornecido pela *Umicore* e o de Ti fornecido pela *MERCK*, ambos com tamanho médio de partícula de 3,6 µm.

A mistura dos pós foi realizada a seco em um moinho de bolas de alta energia – SPEX 8000. Foi utilizado o valor do Poder de Micro Forjamento de 3:1, para o tempo de moagem de 5 horas – detalhes em Milheiro (2006).

As amostras foram produzidas, com dimensões em torno de  $5 \times 4$  mm (diâmetro  $\times$  altura), a partir das misturas compactadas em matriz de aço utilizando uma prensa hidráulica marca DAN-PRESSE com capacidade de 20 toneladas, mediante pressão de 200 MPa.

A sinterização foi realizada em um forno resistivo da bp Engenharia a 1500 °C durante 1 hora, sob vácuo de  $10^{-2}$  mbar.

Foram sinterizadas amostras de metal duro, sendo WC-10%pCo (grupo I), WC-9%pTi-1%pCo (grupo II) e WC-10%pTi (grupo III).

As amostras sinterizadas foram preparadas metalograficamente pelo método convencional para materiais de alta dureza.

## 2.1. Difração de Raios X (DRX)

Através da DRX as fases presentes no metal duro foram identificadas, com o equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, utilizando a radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , voltagem de 35 KV, corrente de 40 mA,  $2\theta$  variando de 25 a 65° com passo de 0,03° e tempo de 1 segundo.

## 2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com MEV foram observados os aspectos microestruturais das amostras, detalhes da morfologia, avaliação da efetividade de sinterização através dos componentes estruturais: porosidade, segregação, formação de fases, etc. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SSX-550, voltagem de 10keV e elétrons secundários (SE).

## 2.3 Microanálise por Espectroscopia Dispersiva de Elétrons (EDS)

Com o auxílio do EDS acoplado ao MEV foram realizadas as microanálises pontuais. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, foi possível obter informações qualitativas da composição das amostras na região micrométrica da incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de fases e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

## 3 Resultados e Discussões

### 3.1 Caracterização Estrutural

Com o DRX verificou-se as fases presentes nas amostras dos grupos I, II, III, conforme figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

O difratograma do metal duro WC-10%pCo (grupo I), Fig. 1, identificou a presença das fases  $\text{W}_2\text{C}$ , e neta- $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ).

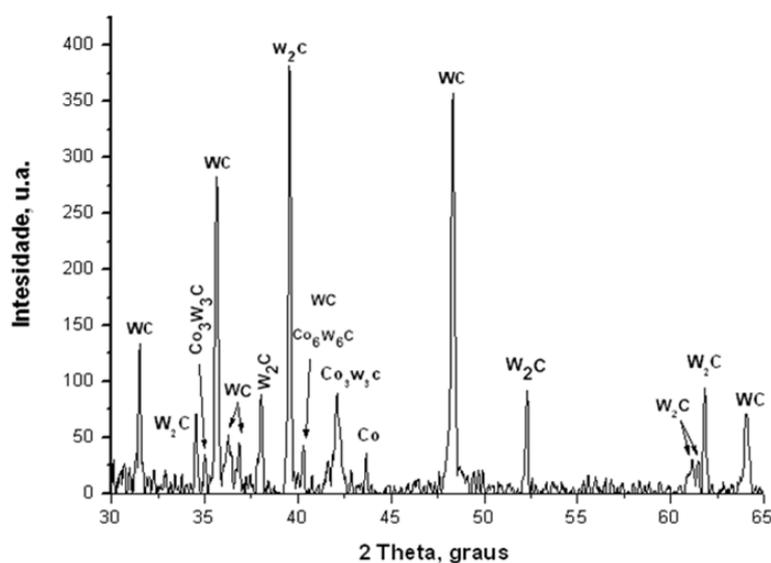


Figura 1 – Difratograma de metal duro WC-10%pCo.

A figura 2, metal duro WC- 9%pTi -1%pCo (grupo II), observa-se que com a redução do teor de cobalto, não houve a formação das fases. A composição Ti -Co reduz o teor de cobalto a um valor de 1% em peso, evitando-se, ao máximo, as indesejáveis fases intermetálicas.

Contudo, a fase  $W_2C$  permanece presente. Importante notar que parte do carbono, oriundo do WC se ligou ao Ti, ou seja, houve dissociação química do WC, pois o titânio é mais ávido por carbono que o tungstênio, formando, inicialmente o composto  $(W,Ti)_x C_{1-x}$  e também formou o TiC.

Devido à depleção do carbono, e à estabilidade do cerâmico TiC, há tungstênio livre em excesso, e este reage com o titânio, formando a solução sólida Ti-W<sub>ss</sub>. O cobalto promove a formação de fase líquida, mesmo em pequenas quantidades, melhorando a densificação da liga de metal duro WC-Ti-Co, em relação à liga WC-Ti.

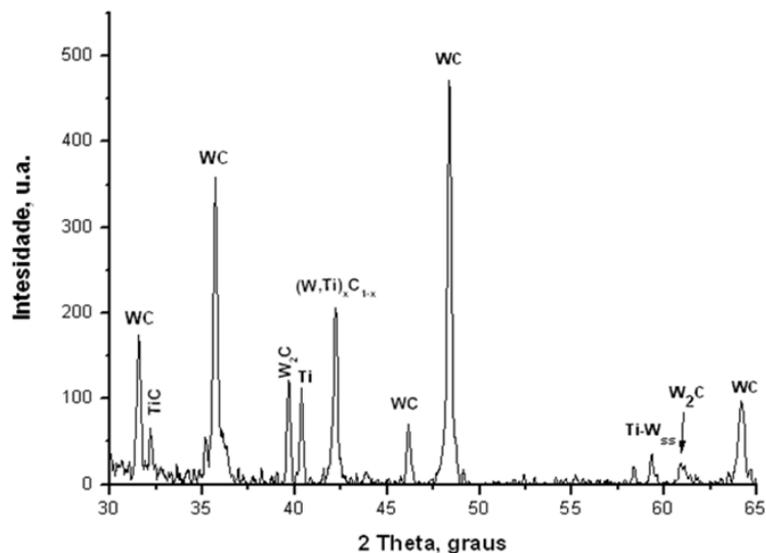


Figura 2 – Difratograma de metal duro WC- 9%pTi-1%pCo

A figura 3 revela para o metal duro WC-10%pTi (grupo III) que com a adição de titânio na matriz ligante, promove a redução da fase  $W_2C$ , dando lugar à formação dos compostos  $(W, Ti)_x C_{1-x}$  e TiC.

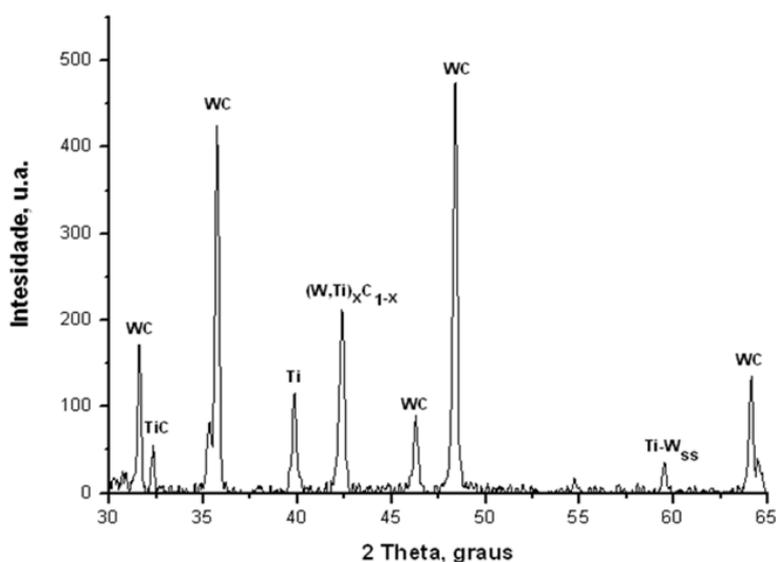


Figura 3 – Difratograma de metal duro WC- 10%pTi

As figuras 4, 5 e 6 obtidas por MEV ilustram os aspectos microestruturais do metal duro. A figura 4 mostra o metal duro do grupo I sinterizada, com a presença de poros, fase ligante de Co e WC.

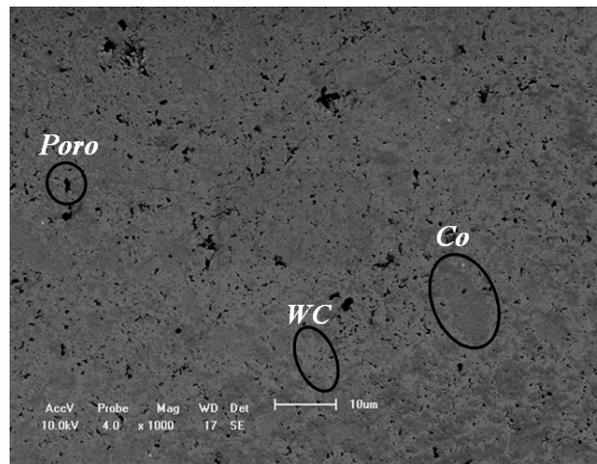


Figura 4 – Microestrutura de metal duro WC-10%pCo

As figuras 5 e 6 do grupo II e III, onde o elemento base do ligante é o Ti, observa-se que não houve uma sinterização tão eficaz quanto ao do Co, sendo característica marcante destes sistemas, uma considerável porosidade residual, e baixa efetividade de sinterização, face à pouca ou nenhuma formação de fase líquida entre os grão de WC.

A figura 5 apresenta uma microestrutura mais densa, do que a da figura 6, onde o Co promoveu a formação de fase líquida – porém em pouca quantidade.

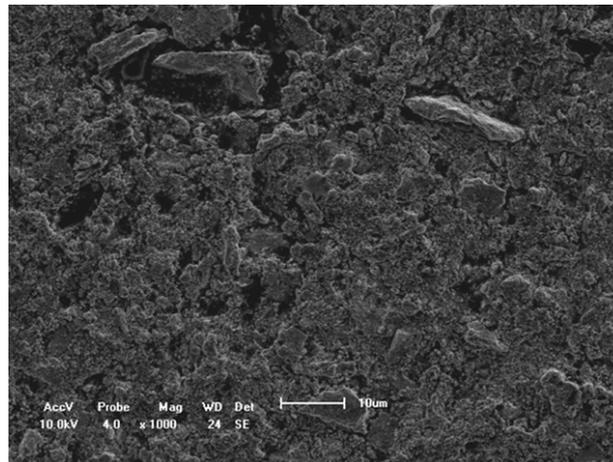


Figura 5 – Microestrutura de liga de metal duro WC-9%pTi-1%pCo (grupo II)

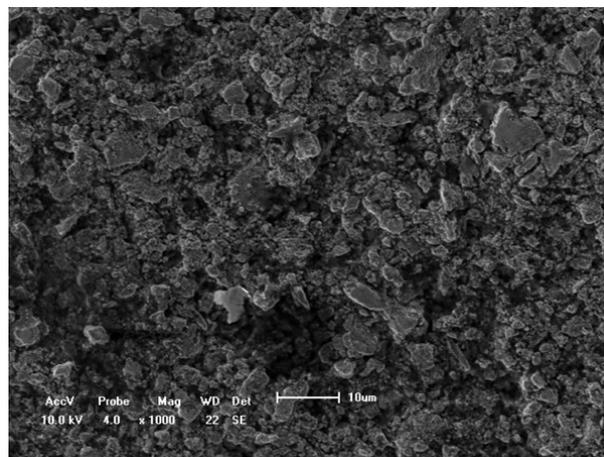


Figura 6 – Microestrutura de liga de metal duro WC-10%pTi (grupo III)

Com relação às microestruturas dos grupos II e III, conforme as figuras 5 e 6, mostra a deficiência da consolidação durante o processo de sinterização. A presença de maior porosidade, e de grãos de WC fracamente ligados à matriz de Ti ou de Ti-Co, mostrando fraca adesão entre as partículas WC-WC face a uma baixa difusão e ausência de fase líquida.

Na microanálise quantitativa via EDS realizada em pontos da figura 7, temos a amostra WC-10p%Co (Grupo I), mostrando a fase Co (ponto 1); para o ponto 2 a fase WC; no ponto 3 o compósito WC-Co e no ponto 4 a formação da fase  $W_2C$ . Na tabela 1, a quantificação dos elementos presentes na amostra.

Tabela 1 – Análise quantitativa do metal duro WC-10%Co

<i>Elementos</i>	<i>% Atômica</i>			
	<i>Ponto 1</i>	<i>Ponto 2</i>	<i>Ponto 3</i>	<i>Ponto 4</i>
<i>C</i>	20.393	40.498	42.103	38.938
<i>O</i>	-	-	-	-
<i>Co</i>	43.311	13.648	14.430	9.379
<i>W</i>	36.296	45.854	43.467	51.683

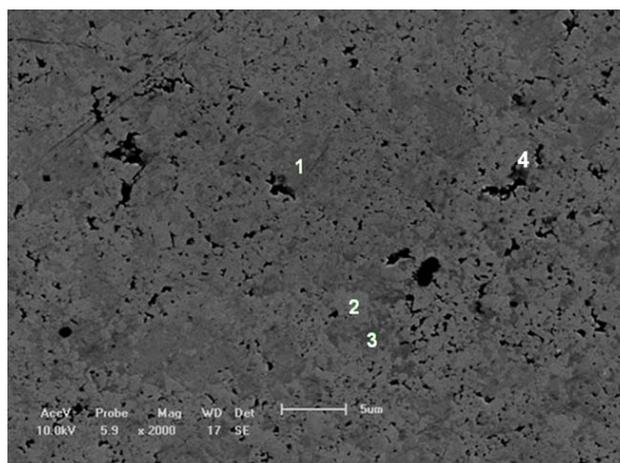


Figura 7 - Micrografia da amostra de WC-10p%Co (Grupo I)

Na figura 8 tem-se a amostra de WC-9%pTi/1%pCo (Grupo II), mostrando os resultados qualitativos aparentemente para o ponto 1 a fase WC; no ponto 2 a fase  $W_2C$ ; nos pontos 3 e 4 a fase WC e no ponto 5 o composto  $(W,Ti)_x C_{1-x}$ . Na tabela 2, a quantificação dos elementos presentes na amostra.

Tabela 2 – Análise quantitativa metal duro WC-9%pTi/1%pCo

<i>Elemento</i>	<i>% Atômica</i>				
	<i>Ponto 1</i>	<i>Ponto 2</i>	<i>Ponto 3</i>	<i>Ponto 4</i>	<i>Ponto 5</i>
<i>C</i>	44.821	57.009	37.605	45.082	47.028
<i>Ti</i>	9,979	9.746	10.122	8.505	9.711
<i>Co</i>	3.683	2.340	3.194	3.628	2.636
<i>W</i>	41.517	30.905	49.079	42.785	12.001

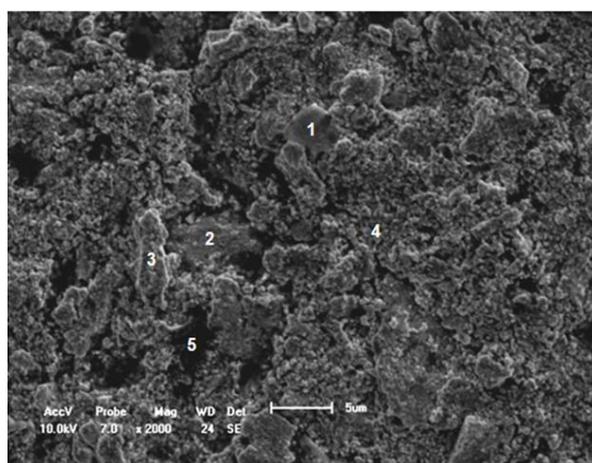


Figura 8 - Micrografia da amostra de WC-9%pTi/1%pCo (Grupo II)

Na figura 9 tem-se a amostra de WC-10%pTi (Grupo III), onde para os pontos 1, 2, 3 e 4 representam a fase WC mantendo a porcentagem de Ti em 9%. Na tabela 3, a quantificação dos elementos presentes na amostra.

Tabela 3 – Análise quantitativa metal duro WC-10%pTi

<i>Elemento</i>	<i>% Atômica</i>			
	<i>Ponto 1</i>	<i>Ponto 2</i>	<i>Ponto 3</i>	<i>Ponto 4</i>
<i>C</i>	40.979	40.144	47.758	44.978
<i>Ti</i>	9.605	9.577	9.829	9.980
<i>W</i>	49.416	50.279	42.413	45.042

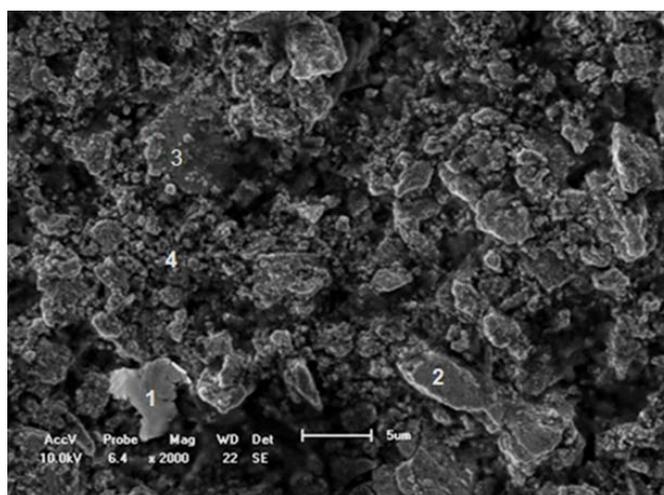


Figura 9 - Micrografia da amostra de WC-10%pTi (Grupo III)

### 3. Conclusões

A distribuição da fase ligante foi homogênea na maioria das amostras, levando à formação de pequenos “lagos” de Co e Ti. Observa-se considerável presença de poros, além de regiões de crescimento de grãos – características inerentes ao metal duro.

Nos difratogramas do grupo de amostras I, nota-se presença das fases neta. Observa-se que a fase  $W_2C$  surge nas amostras dos grupos I e II, indicando que esta fase é formada pela depleção do C do WC. Também, para os grupos II e III, houve a formação das fases  $(W, Ti)_x C_{1-x}$ , W-Ti e TiC.

Os resultados do trabalho mostraram que é possível processar metal duro através de uma rota convencional de metalurgia do pó, a partir de grãos nanométricos de WC e dos ligantes Co e Ti onde podemos notar as observações de DRX, MEV e EDS, acerca da formação das fases envolvidas e o aspecto físico observado. Aspectos microestruturais e físicos impossibilitam o uso do Ti puro como ligante. Contudo, a adição de pequenas quantidades de Co ao Ti, indica ser promissora com ligante para metal duro. Isto é bastante significativo, pois esta redução no teor de Co é de fundamental importância tecnológica e estratégica.

### 4. REFERÊNCIAS

- Bhowmik, S.; Bonin, H.W.; Bui, V.T.; Weir R.D. 2006, ‘Durability of adhesive bonding of titanium in radiation and aerospace environments’. v. 26, p. 400-405.
- Borges, L. H. F., 2007, “Sinterização Termobárica e por Fase Líquida da Liga de Metal Duro WC-10%p Co Usando Pós Nanométricos de WC”. Dissertação de Mestrado, UENF.
- Lamim, J. D., 2009, “Sinterização e Caracterização de Ligas de Metal Duro Contendo Cobalto e Titânio Usando Pós Nanométricos de WC”. Dissertação de Mestrado, UENF.
- Milheiro, F. A. C., 2006, “Produção e caracterização de pós compostos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia”. Dissertação de Mestrado, UENF.
- Pornsin-sirirak, N. T.; Tai, Y. C.; Nassef, H.; Ho, C. M. 2003, ‘Titanium-alloy MEMS wing technology for a micro aerial vehicle application’. Sensors and Actuators A: Physical, v. 89, 95-103.

## STRUCTURAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION IN THE REPLACE OF THE Co METAL ALLOY WITH IN HARD METAL

Jeuziane Duarte Lamim, jeuziane@gmail.com<sup>1</sup>  
Hellen Cristine Prata de Oliveira, hellen@uenf.br<sup>1</sup>  
Adriano Correa Batista, adrianocorrea77@gmail.com<sup>1</sup>  
Cristiane Marinho dos Santos, sircmarinho@gmail.com<sup>1</sup>  
Renan da Silva Guimarães, renansg@yahoo.com.br<sup>1</sup>  
Marcello Filgueira, marcello@uenf.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF / Centro de Ciência e Tecnologia – CCT / Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PPGECM / Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes / Rio de Janeiro, CEP: 28013-600, Brasil.

**Abstract:** *Nanosized WC, and binders Co, Ti and Ti-Co, are used to process hardmetals. Titanium (Ti) was proposed to reduce and even replace the Co in these composites, verifying the effectiveness of the new binders. Samples of nanosized WC with 10 wt% Co, 9 wt% WC 1 wt% Ti - Co, WC-10 wt% Ti were cold compacted at 200 MPa and sintered at 1500 °C during 1 hour under vacuum of 10<sup>-2</sup> mbar for the processing of hardmetal were performed. The structural characterization by X-ray diffraction and microstructure by scanning electron microscopy (SEM) and EDS microanalysis of the sintered material. We observed the presence of the W<sub>2</sub>C phase in the sintered samples, and Co<sub>3</sub>W phases in the samples with Co content and a good distribution of binder phase, leading to formation of small "pool" of Co and Ti and small porosity and well distributed. It was proved that using Ti as binder phase, the neta phase formation was avoided.*

**Keywords:** *conventional sintering, nanosized WC, titanium.*