

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DA LIGA 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co

Hellen Cristine Prata de Oliveira¹, hcprata@yahoo.com.br

Stênio Cavalier Cabral¹, stenio.cavalier@hotmail.com

Renan S. Guimarães¹, renansg@yahoo.com.br

Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii¹, guerold@uenf.br

Marcello Filgueira¹, marcello@uenf.br

¹ Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF / Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PPGECM / Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, 28015-620, Campos dos Goytacazes/RJ.

Resumo: Antigamente as ligas utilizadas em ferramentas diamantadas apresentavam um elevado teor de cobalto, o qual é indesejável, uma vez que é altamente tóxico e caro. Ao longo dos anos, estas ligas tiveram seu teor de cobalto reduzido, como a liga NEXT100[®]. Este estudo visa caracterizar a estrutura e a microestrutura da liga comercial NEXT100[®] - 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co. O pó NEXT100[®] foi prensado a quente em uma matriz de grafite a 35MPa / 800 °C / 3 minutos. Foi realizada a caracterização estrutural e microestrutural por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise via EDS. Foi demonstrado que as amostras apresentaram a presença de duas fases, a de Cu (CFC) e da solução sólida Fe(α) (CCC) – e uma solução sólida CoFe. Aspectos microestruturais como alta densificação, distribuição homogênea de fases e pouca presença de poros foram observadas também.

Palavras chave: liga NEXT 100[®], sistema Fe-Cu-Co, MEV/EDS

1 INTRODUÇÃO

Algumas técnicas consideradas inovadoras de sinterização são capazes de sinterizar estruturas em curtíssimos intervalos de tempo. Por outro lado, é sabido que, quando se emprega altas taxas de aquecimento, obtêm-se igualmente altas taxas de sinterização. A sinterização com auxílio de pressão possui dois fatores promotores de sinterização e que são usados simultaneamente: temperatura e pressão. A temperatura promove o aumento de transporte de material enquanto que a pressão intensifica ainda mais este transporte, por deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras. Este método é recomendado quando se deseja sinterizar materiais que são dificilmente sinterizados somente por aquecimento ou quando se quer garantir o fechamento completo da porosidade de estruturas usualmente sinterizadas apenas por aquecimento (Da Silva e Alves Júnior, 1998).

Por muitos anos o cobalto tem sido usado no processamento das ferramentas diamantadas, por isso, quase a totalidade das ferramentas diamantadas comerciais é feita utilizando como ligante o cobalto e em grandes quantidades. Apesar de promover elevada aderência para com o diamante, o mesmo é altamente tóxico, quando do seu beneficiamento, é pouco disponível no mercado nacional e é muito caro quando comparado com pós facilmente encontrados no mercado brasileiro (Oliveira, 2005; Clark e Kamphuis, 2002).

Com o passar dos anos essas ligas metálicas a base de cobalto tiveram seu teor reduzido, como nas ligas de Cobalite HDR, Cobalite CNF, KEEN e NEXT (Oliveira, 2005; Clark e Kamphuis, 2002; Del Villar *et al.*, 2001; Kamphuis e Serneels, 2004; Eurotungstene, 2005).

Atualmente muitos pesquisadores têm buscado em criar ferramentas diamantadas com baixo teor de cobalto e até mesmo eliminá-lo das matrizes metálicas. Uma das ligas que tem se destacado neste perfil é a NEXT.

A liga pré-ligada NEXT 100[®] (49,5%Cu-25,2%Fe-24,1%Co) sinterizada a temperatura baixa como 720°C, mostrou resultado de 97% de densidade teórica. A dureza desta liga está entre 85 e 109 HRB. Em relação à estrutura desta liga, sabe-se que ligas a base de Fe-Cu-Co formam soluções sólidas de CoFe e fases como a dúctil Cu e a solução sólida Fe(α), morfológicamente distribuídas de forma homogênea sem nenhuma direção preferencial da fase Cu devido ao fluxo plástico que este promove advindo das tensões aplicadas durante a prensagem a quente (Del Villar *et al.*, 2001).

Os defeitos mais conhecidos que têm levado ao decaimento da eficiência das ferramentas de corte levando-as a se fragilizar mais cedo são: pós contaminados, inclusões, defeitos causados durante os processos de sinterização e

defeitos microestruturais. Assim como a adição de agentes ligantes errados os quais podem causar o surgimento de filme de óxidos e inclusões na matriz o que iniciaria um defeito resultando na fratura (Zeren e Karagöz, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar a estrutura e a microestrutura da liga comercial NEXT100®, amplamente utilizada como matriz de ligação para os diamantes em ferramentas de corte, sendo que as informações sobre sua estrutura são muito escassas na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foi estudada a liga metálica para ferramentas diamantadas do sistema Fe-Cu-Co, de acordo com a composição química, em peso, da liga comercial NEXT 100®:

- 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co

As sinterizações destes pós metálicos foram realizadas na prensa a quente industrial *Pyramid*, que se encontra no Setor de Materiais de Alta Dureza – SMAD/UENF, utilizando os parâmetros: 35 MPa / 800 °C / 3 minutos.

A análise difratométrica da amostra pesquisada foi efetuada em um difratômetro da marca *Shimadzu*, disponível no LAMAV/UENF, utilizando filtro de ferro no feixe primário, com uma tensão de 40 Kv e corrente de 30 mA. A varredura foi feita variando 2θ de 30 a 100°, com passo ($\Delta\theta$) de 0,03 s e tempo de 0,5 s, usando a radiação de Cu-K α .

A determinação das características dos difratogramas e a identificação das fases presentes nas amostras foram realizadas com o auxílio das fichas cristalográficas do banco de dados do JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

O MEV é um equipamento amplamente empregado na investigação microestrutural dos materiais, utilizado principalmente para fornecer detalhes da superfície, bem como imagem topográfica da superfície examinada. Diversos acessórios podem ser incorporados ao MEV com o objetivo de ampliar os resultados que podem ser obtidos.

Através da análise do MEV foi possível obter imagens da amostra em grandes aumentos, gerados a partir de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). A análise da microestrutura da liga NEXT 100 foi realizada no microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550, disponível no LAMAV//UENF, sendo as imagens geradas a partir de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV, foi realizada a microanálise de modo pontual e em linha, obtendo informações sobre a formação de novos compostos, análise quantitativa de fases/soluções sólidas e a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios X característicos.

Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de verificar a homogeneidade ou não da região em observação, permitindo que se correlacione à microscopia eletrônica com informações da composição detalhada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O difratograma obtido a partir da liga NEXT 100 está apresentado na Fig. 1, evidenciando a presença predominante da solução sólida Fe(α) e da fase Cu. A solução sólida Fe(α) é uma solução de cobalto em ferro CCC cuja rede cristalina resultante é CCC, pois o diagrama de fases Fe-Co mostra alta solubilidade entre Fe e Co a temperatura sinetridada. Enquanto que a fase rica em Cu é dúctil e possui rede CFC.

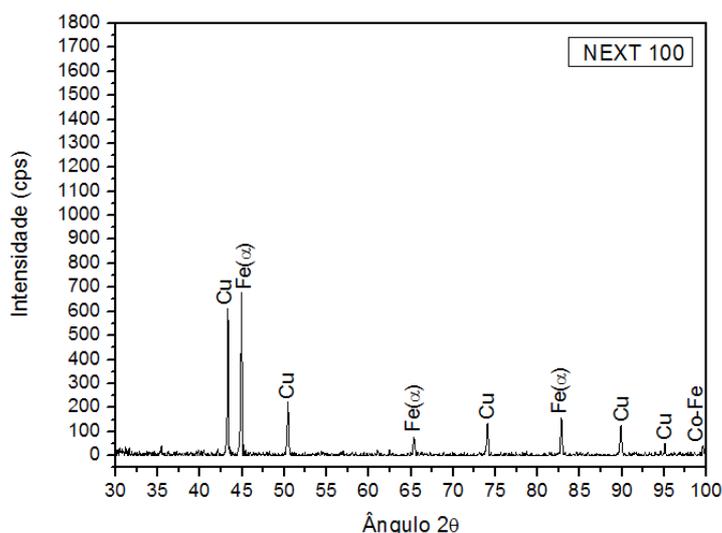


Figura 1 - Difratograma da liga NEXT 100.

A presença de uma segunda fase dura CoFe, de rede cristalina CCC, na matriz de Cu, a qual possui baixa solubilidade no Fe e Co, foi observada em torno de 99,61°, pois o diagrama de fases Fe-Co mostra alta solubilidade

entre Fe e Co. O difratograma desta análise é muito similar àquele descrito por Del Villar *et al.* (2001) e De Oliveira *et al.* (2009).

Para que este pico determinado como CoFe pertencesse a solução sólida Fe(α), teria que ter distância interplanar e ângulo 2θ próximos aos valores apresentados no cartão JCPDS de número 491568. A alta solubilidade entre Fe e Co e a prensagem a quente a temperatura de 800°C, podem ter contribuído para a formação desta fase dura de CoFe. É relevante que se observe além da posição do pico o formato do mesmo, pois este se mostra pouco definido, demonstrado pelo alargamento da base, uma fase pouco cristalina e pela intensidade do pico nota-se a baixa contagem do referido plano cristalográfico. Como a lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina, e que a composição da base (grupo idêntico de átomos que em conjunto formam a rede cristalina) determina a intensidade relativa dos feixes difratados, isto induz a pensar que pela baixa contagem e má formação do pico, pode vir a ter o princípio da formação da fase dura CoFe. Assim sendo, para os outros picos que identificariam esta fase dura, poderia ter baixa contagem e manifestação em ângulos acima de 99,61°, sendo que os mesmos poderiam vir a estar camuflados na faixa de intensidade do *background* (Kittel, 2006).

Espera-se que a pequena diferença entre os diâmetros atômicos de Fe e Co, 0,124 e 0,125 nm respectivamente, contribua para a formação de solução sólidas de Fe-Co, sendo mais prováveis de ocorrerem e em maior quantidades nas ligas Fe-Cu-Co. O mesmo não ocorre para os sistemas de Fe-Cu e Co-Cu, o que dificulta a formação de soluções sólidas de Fe-Cu e Co-Cu, verificando a ausência destes nas análises de raios X.

Através do cálculo da integral dos picos do difratograma da liga NEXT 100, foi obtido uma análise semiquantitativa das fases, Tab. 1.

Tabela 1 – Análise semiquantitativa das fases presentes na liga NEXT 100.

| <i>Liga</i> | <i>Fases Metálicas (%)</i> | | |
|-----------------|--------------------------------|-----------|-------------|
| | <i>Fe(α)</i> | <i>Cu</i> | <i>CoFe</i> |
| NEXT 100 | 42,98 | 52,06 | 2,42 |

A liga metálica NEXT 100 - 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co apresentou em sua estrutura a presença da solução sólida Fe e em maior quantidade a fase dúctil Cu. A ausência da fase de Co no difratograma pode ser explicada através do diagrama de fase Fe-Co, o qual mostra alto limite de solubilidade para o Co, caracterizado pela região de solução sólida rica em Fe (fase Fe (α)).

As micrografias da Fig. 2 obtidas por elétrons SE fornecem contraste topográfico da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os BSE fornecem imagem característica de contraste de fase, de composição e de número atômico.

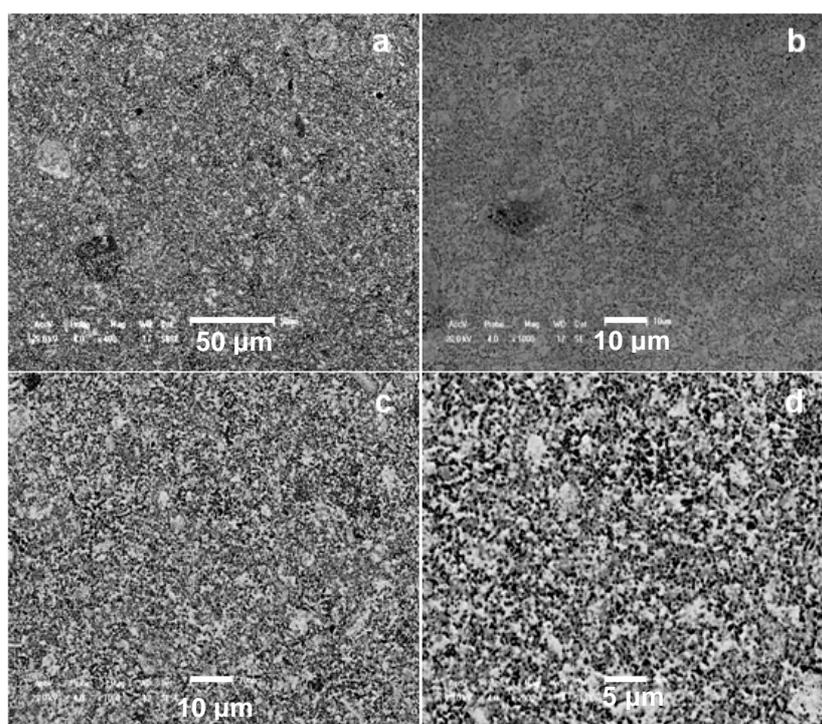


Figura 2 – Microestrutura da liga NEXT 100 observada com elétrons: (a, c, d) BSE e (b) SE. Ampliação: (a) 400x, (b, c) 1000x e (d) 2000x.

O aspecto microscópico da liga metálica NEXT 100, revela homogeneidade entre os elementos, onde a solução sólida Fe (α) e a fase dura CoFe estão bem distribuídas pela matriz de Cu e, a ausência de poros devido à boa sinterização por fase sólida entre os elementos.

Não foi verificada nestas micrografias uma direção preferencial da fase dúctil Cu, como resultado da deformação plástica causada pela aplicação da pressão à alta temperatura, conforme observado por Del Villar *et al.* (2001). Uma maior homogeneidade na microestrutura surge na contribuição da alta temperatura no mecanismo de transporte de massa.

Na Fig. 3 apresenta-se a imagem da microestrutura da liga NEXT 100 obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 4000x. Observa-se a estrutura da liga, com a identificação das regiões onde foi realizada a análise por EDS pontual. A análise química quantitativa da liga metálica 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co, referente à microanálise de modo pontual, se encontra na Tab. 2.

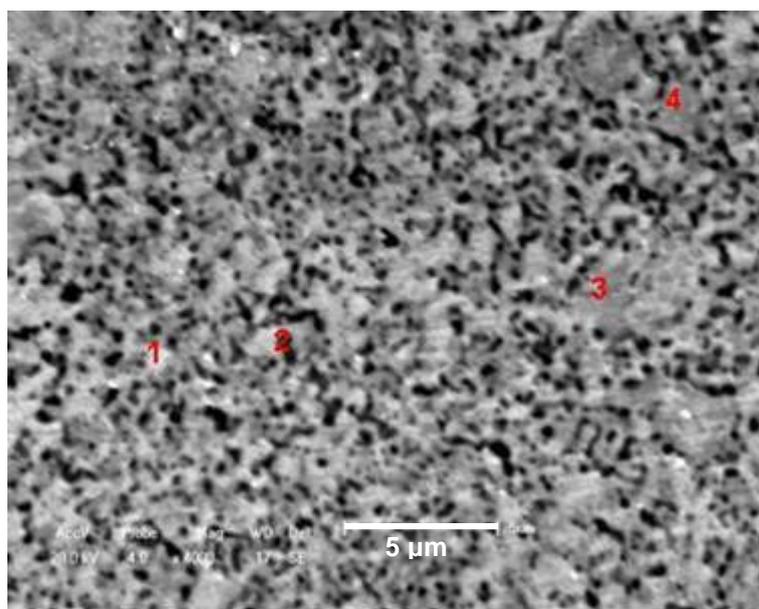


Figura 3 – Microestrutura da liga NEXT 100, com a identificação das regiões da microanálise pontual por EDS.

Tabela 2 – Análise química quantitativa da liga metálica NEXT 100 referente à microanálise pontual por EDS.

| Elemento | % Atômica | | | |
|----------|-----------|---------|---------|---------|
| | Ponto 1 | Ponto 2 | Ponto 3 | Ponto 4 |
| O | 30,349 | 40,577 | 38,772 | 35,752 |
| Fe | 20,820 | 19,632 | 18,878 | 21,921 |
| Co | 17,515 | 12,242 | 6,092 | 18,328 |
| Cu | 31,316 | 17,794 | 24,020 | 10,249 |

Por toda amostra verificou-se a presença de óxidos e das fases de forma homogênea. A detecção de oxigênio nesta liga pode estar relacionada à formação de óxidos na superfície da amostra durante contato com o ar atmosférico e até mesmo a microanálise por EDS poderia ter sido afetada pelo *hardware* do MEV. O ponto 1, região branca, se refere a fase rica em Cu; ponto 2, detalhe em preto, provavelmente a existência de óxidos; ponto 3, em cinza claro, solução rica em Cu com cristais de ferrita (Ren *et al.*, 2007) e no ponto 4, contraste cinza, a fase dura CoFe. Estes resultados são similares aos encontrados na literatura (Del Villar *et al.* 2001; De Oliveira *et al.*, 2009).

A Fig. 4 apresenta a imagem da microestrutura obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 4000x. Foi realizada a análise por EDS ao longo de uma linha, sendo que na Fig. 5 está apresentada a variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para a liga NEXT 100, não sendo observada nenhuma grande diferença na contagem dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na liga. Maiores detalhes desta distribuição homogênea estão na Fig. 6, a qual mostra a interação entre os elementos, revelando os locais ao longo da linha em que houve a formação de soluções sólidas e regiões ricas em Fe, Cu e Co.

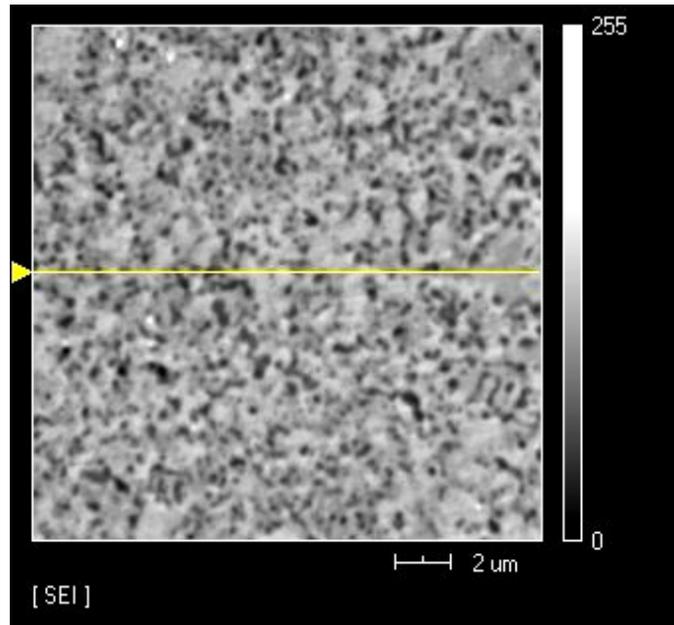


Figura 4 – Região analisada numa posição inicial para verificar a distribuição em linha dos elementos Fe, Cu e Co da liga NEXT 100.

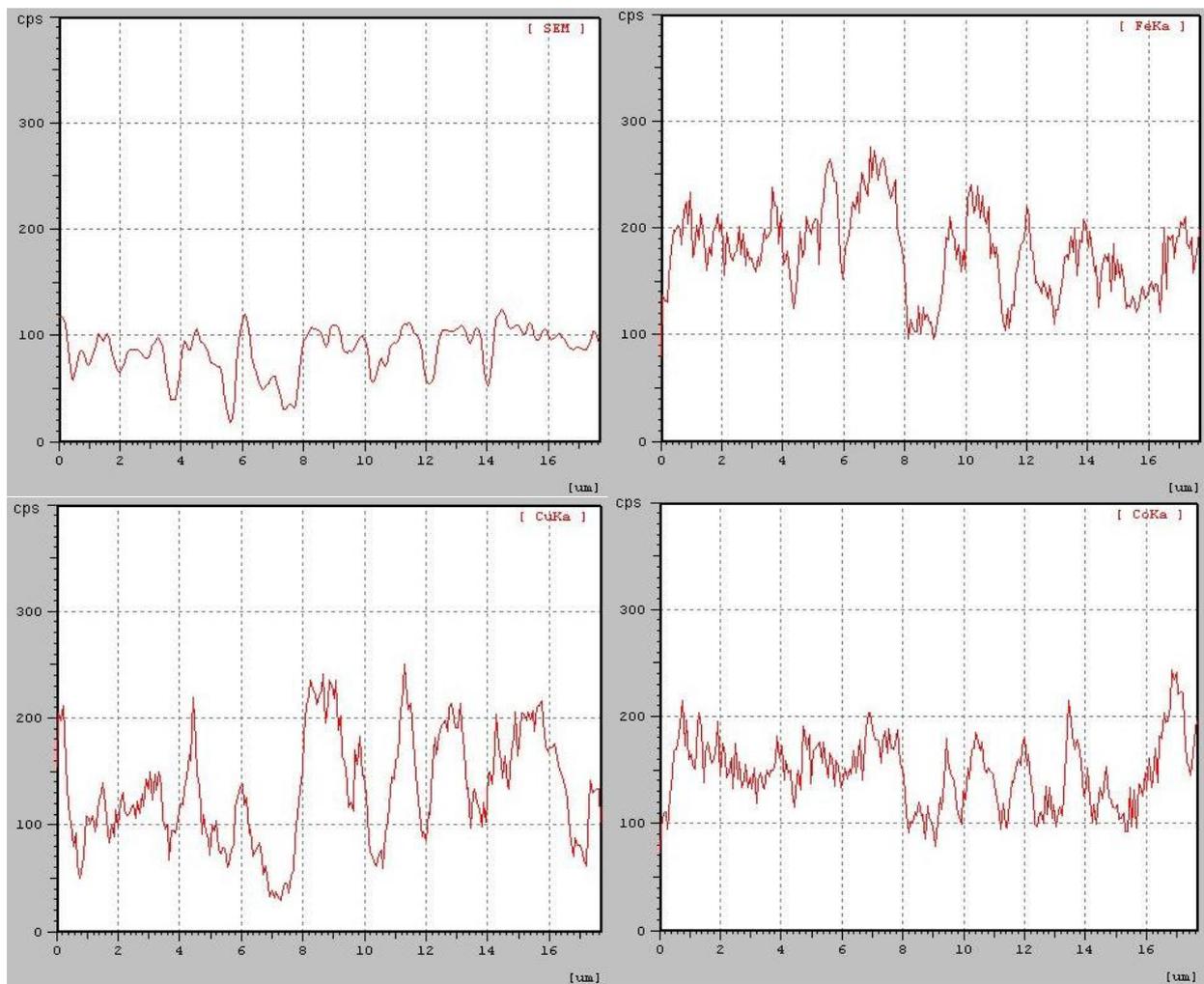


Figura 5 – Variação de intensidade de emissão característica de raios X ao longo da linha para a liga NEXT 100 (Fig.4).

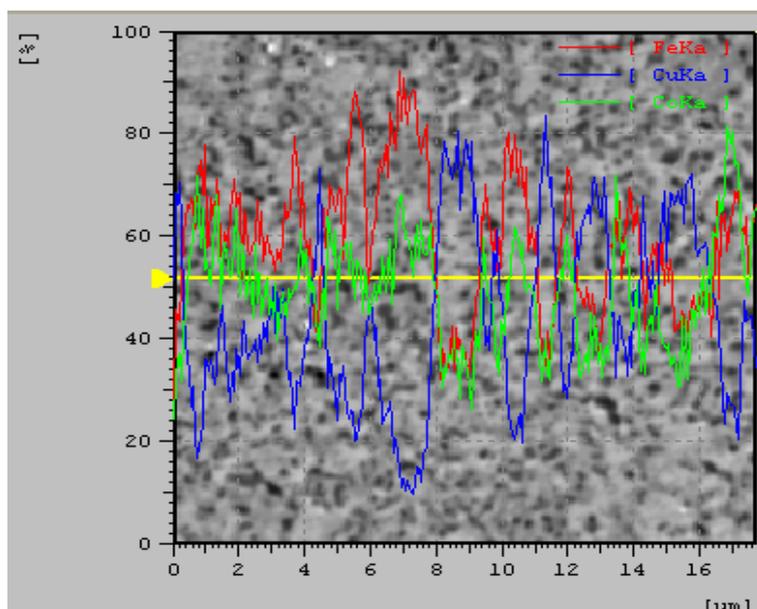


Figura 6 – Sobreposição das intensidades de emissão característica de raios X ao longo da linha para a liga NEXT 100 (Fig. 4).

De acordo com a Fig. 6, para a faixa aproximadamente de 4,8 a 8 μm , tem-se a solução sólida CoFe por toda sua extensão, mas em torno de 6 μm verifica-se a diminuição da intensidade de Fe e Co e um aumento de Cu, o que indica a presença da fase Cu naquele ponto. Entre 8 e 9,2 μm as intensidades de Fe e Co diminuem enquanto que a de Cu aumenta, revelando naquela região clara ao longo da linha a fase rica em Cu. Em nenhum momento observou-se a sobreposição de intensidades de Fe-Cu e Cu-Co, o que sugere a baixa solubilidade entre os mesmos para a formação de soluções sólidas.

A Fig. 7 mostra a imagem da microestrutura obtida por MEV em elétrons SE com o aumento de 4000x, referente à liga metálica NEXT 100. Foi realizada a análise por EDS por mapeamento por raios X característicos de Fe, Cu e Co, sendo que na Fig. 8 está apresentada a emissão característica de raios X para a área selecionada na liga NEXT 100, observando a dispersão dos elementos, comprovando a distribuição homogênea dos elementos na liga.

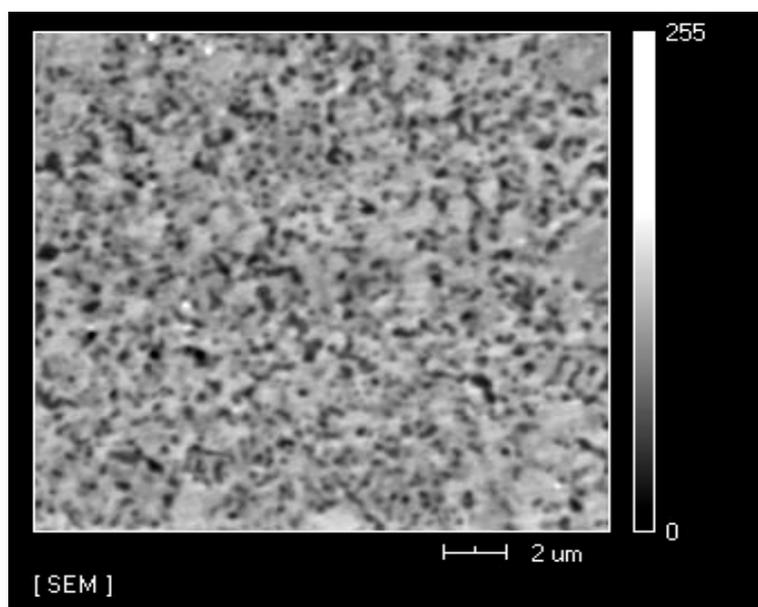


Figura 7 – Região analisada para verificar a distribuição composicional dos elementos Fe, Cu e Co da liga NEXT 100.

Através do mapeamento por emissão característica de raios X dos elementos Fe, Cu e Co, atribui-se à intensidade de maior contraste aquela região rica para um determinado elemento e para as regiões escuras, a ausência do elemento mapeado, Fig. 8.

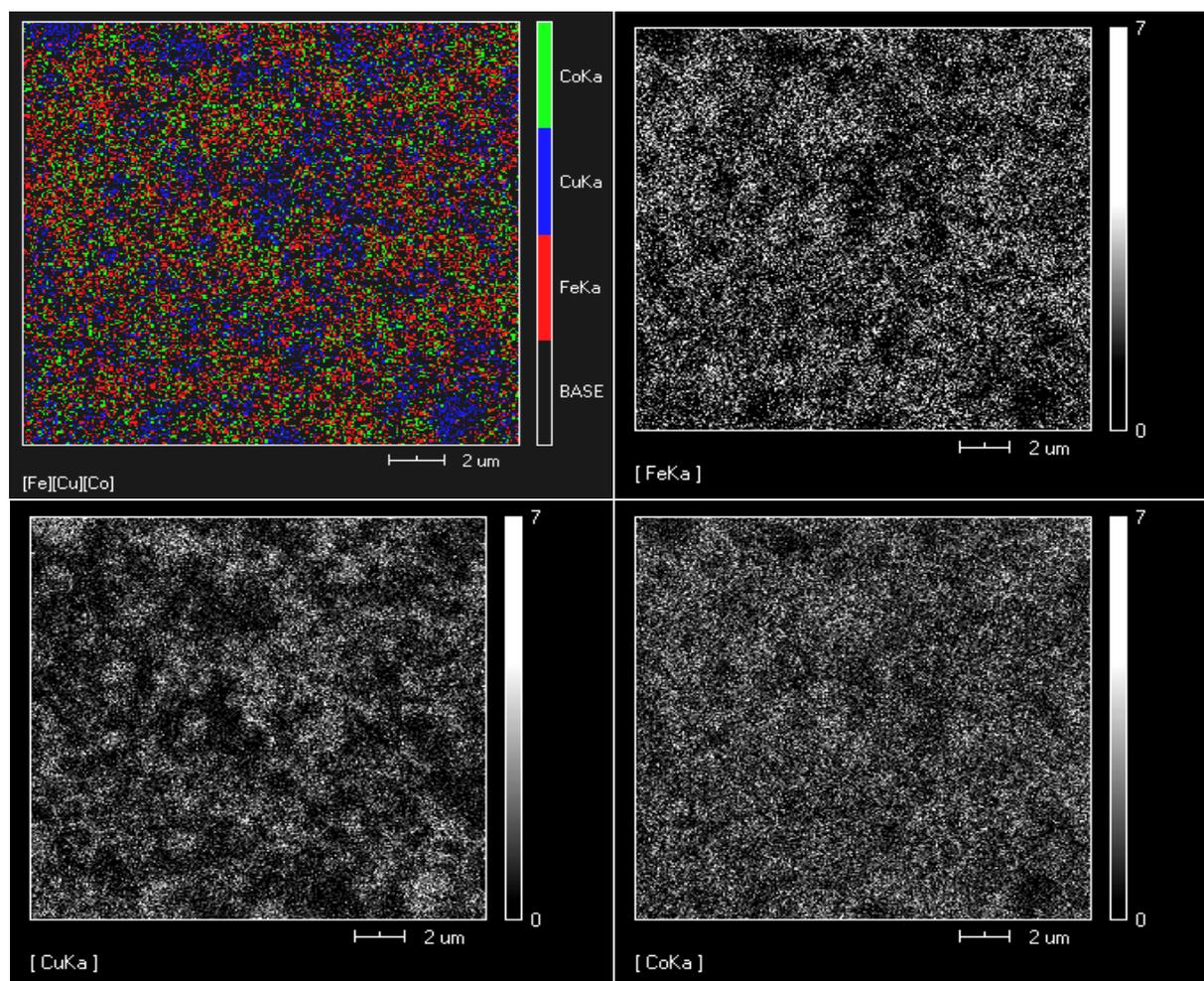


Figura 8 – Mapeamento por emissão característica de raios X da liga NEXT 100 (Fig. 7).

Pela sobreposição dos elementos mapeados, as regiões em azul correspondem à fase Cu, enquanto que as colorações em vermelho e verde, Fe e Co respectivamente, situam-se nas mesmas regiões indicando também a formação de solução sólida CoFe.

4 CONCLUSÕES

A liga comercial NEXT 100, obtida pela prensagem a quente a 800°C, possui estrutura composta por pela fase dúctil Cu (CFC) e pela solução sólida Fe(α) (CCC), além da formação da fase dura CoFe (CCC).

Não foi verificada nesta liga nenhuma direção preferencial da fase dúctil Cu, como resultado da deformação plástica causada pela aplicação da pressão à alta temperatura. Tão pouco a presença de poros residuais que indicam a má sinterização durante a prensagem a quente.

Pelas análises por MEV/EDS foi observado que a distribuição dos elementos químicos Fe, Cu e Co foram de forma homogênea por toda a amostra.

5 AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES pela bolsa concedida para realização deste trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Clark, I.E.; Kamphuis, B. 2002, “Cobalite HDR – A New Prealloyed Matrix Powder for Diamond Construction Tools”. Industrial Diamond Review. n.3. p.177-182.

Da Silva, A. G. P.; Alves Júnior, C. 1998, “A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização”. Cerâmica, São Paulo, n.290, v.44.

De Oliveira, H.C.P.; Cabral, S.C.; Guimarães, R.S.; Bobrovnitchii, G.S.; Filgueira, M. 2009, "Processing and characterization of a cobalt based alloy for use in diamond cutting tools". Mat.-wiss. u. Werkstofftech. v.40, n.12, p. 907-909.

Del Villar, M.; Muro, P.; Sánchez, J.M.; Iturriza, I.; Castro, F. 2001, "Consolidation of diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders". Powder Metallurgy. n.1. v.44. p. 82-90.

Eurotungstene. 2005, "Keen – a new concept in prealloyed powders". Industrial Diamond Review. v.3, p. 45-47.

Kamphuis, B.; Serneels, B. 2004, "Cobalt and nickel free bond powder for diamond tools: Cobalite CNF". Industrial Diamond Review. n.1. p. 26-32.

Kittel, C. 2006, "Introdução à Física do Estado Sólido". LTC. 8ed. Rio de Janeiro/RJ, 578p.

Oliveira, L.J. 2005, "Processamento e Caracterização do Sistema Fe-Cu-Diamante Para Uso em Pérolas de Fios Diamantados". Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 122p.

Ren, H.; Wang, H.; Liu, Z.; An, Z. 2007, "Nanometer Stripe Microstructure of Supersaturated Solid Solution in Fe-Cu Alloy". Journal of Iron and Steel Research, International. 14(1). p. 64-68.

Zeren M., Karagöz S. 2006, "Defect characterization in the diamond cutting tools". Materials Characterization. 57, p.111–114.

STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co ALLOY

Hellen Cristine Prata de Oliveira
Stênio Cavalier Cabral
Renan S. Guimarães
Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii
Marcello Filgueira

Abstract: Formerly the alloys used in diamond tools showed a high content of cobalt which was undesirable, since it is highly toxic and expensive. Over the years, these alloys had their cobalt content reduce, such as NEXT 100[®] alloy. This study aims to characterize the structure, microstructure of the NEXT 100[®] - 25,2%Fe-49,5%Cu-24,1%Co. The NEXT 100[®] powder was hot pressed in a graphite matrix at 35MPa/800°C/3 minutes. It was performed structural and microstructural characterization by x-ray diffraction, electronic microscopy (SEM) and microanalysis/EDS. It was demonstrated that the samples showed the presence of two phases, Cu (fcc) and the solid solution Fe(α) (bcc) – the former is a CoFe solid solution. Microstructural aspects are high densification, homogeneous distribution of phases, and little presence of pores.

Keyword: NEXT 100[®] alloy, Fe-Cu-Co system, SEM/EDS