

Efeitos das características dos pós industriais de tungstênio e carboneto de tungstênio na microestrutura e dureza de metal duro para ferramentas de perfuração de rochas

L. A. C. Ybarra¹, A. L. Molisani², D. Rodrigues², H. N. Yoshimura^{2*}

¹Departamento de Exatas, Universidade Nove de Julho, R. Diamantina, 302, 02117-010, São Paulo – SP

²Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT,
Av. Prof. Almeida Prado, 532, 05508-901, São Paulo – SP.

(Recebido em 28/07/2008; revisado em 20/08/2008; aceito em 20/08/2008)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Investigou-se os efeitos das características de três pós industriais (matrix), dois a base de carbonetos de tungstênio e um a base de tungstênio, na microestrutura e na dureza de um metal duro para ferramenta de perfuração de rocha (coroa). As amostras na forma de coroa foram preparadas pela técnica de infiltração, onde o pó compactado em um molde de grafita, montado com um tubo (carcaça) de aço de baixo carbono, foi infiltrado por uma liga a base de cobre (binder) 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. Os resultados da análise microestrutural dos metais duros foram correlacionados com as características químicas, de fases, granulométricas, morfológicas e de compressibilidade dos pós investigados. Também foram determinadas as micro e macrodurezas dos metais duros e realizada a análise microestrutural da região da interface entre os metais duros e a carcaça de aço.

Palavras-chave: Metal duro; carboneto de tungstênio; infiltração; ferramenta de perfuração

Abstract:

The effects of three industrial powders, 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 powder in a graphite mold, assembled with a low-carbon steel shank, was infiltrated by a copper alloy (binder) 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. The measurement of micro and macro-hardness of the hard metals and the microstructural analysis of the region of the interface between the hard metals and the steel shank were also conducted.

Keywords: Hard metal; tungsten carbide; infiltration; drilling tool

* E-mail: hnyoshim@ipt.br (H. N. Yoshimura)

1. Introdução

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 ($5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e elevada dureza (18 a 22 GPa), que se mantém relativamente estável até cerca de 1000°C [1,2]. 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 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 [3-6].

O metal duro (cermet) de WC-Co, conhecido industrialmente como widia, é o compósito mais utilizado nas aplicações citadas acima. Este material é produzido usualmente por uma rota de tecnologia do pó, onde um corpo compactado, constituído por 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 cerca de 1330 e 1530°C, temperatura na qual ocorre formação de fase líquida rica em cobalto [2]. Embora extensivamente estudado [7-9], o metal duro de WC-Co continua sendo investigado, visando o aprimoramento da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas [2,10-12]. 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 de metais duros [13-19]. Além do cobalto, outros metais, como ligas de níquel e cobre, têm sido aplicados para compor a fase da matriz do metal duro, que atua como um ligante das partículas duras [7,18-23].

As ferramentas de corte (brocas e coroas) utilizadas na exploração de petróleo e gás natural, assim como na mineração, são constituídas geralmente de uma matriz de metal duro com dispersão de partículas de diamante na região superficial da ferramenta. Estas ferramentas são produzidas principalmente pela técnica de infiltração [6,24], onde um corpo compactado poroso de pós de carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico, denominados industrialmente de matrix, é infiltrado por uma liga metálica (de cobalto, níquel, cobre ou ferro), denominada industrialmente de binder, para promover 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 [25]. O metal duro tem a função de sustentar firmemente as partículas de diamante e a sua dureza e resistência ao desgaste devem ser otimizadas para que a ferramenta alcance a máxima eficiência de corte [6]. 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 [26]. As brocas e coroas, utilizadas para perfuração e coleta de testemunho, são constituídas de metal duro na região da “cabeça”, que contém os segmentos de corte e as saídas de água (Figura 1a). Ligado à cabeça, há um corpo tubular (“carcaça”) de aço baixo carbono, que é utilizado para fixar o dispositivo na coluna de perfuração. A ligação metalúrgica da interface entre o metal duro e a carcaça de aço (Figura 1b) é obtida no próprio processo de infiltração do metal duro [26].

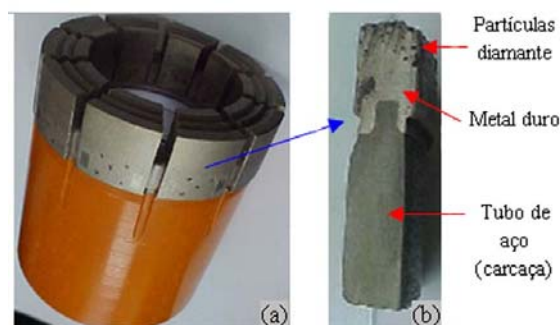


Figura 1 – (a) Vista geral de uma coroa diamantada para coleta de testemunho de rochas e (b) detalhe da seção transversal de um segmento da coroa mostrando a região do metal duro ligado à carcaça (tubo) de aço [26]

Embora as ferramentas de perfuração de rochas sejam largamente produzidas, há poucas informações na literatura sobre os efeitos dos parâmetros de processo no desempenho destas ferramentas. Os pós industriais matrix, por exemplo, são constituídos geralmente de uma mistura de pós e podem apresentar uma pequena fração de liga metálica, além de uma fração de material fluxante, junto com as partículas de carboneto de tungstênio [18,19], mas praticamente não há relatos sobre os efeitos das características destes pós na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos metais duros produzidos pela técnica de infiltração.

Neste trabalho, foram caracterizados três pós industriais matrix e verificados os seus efeitos na

microestrutura e na dureza do metal duro de uma ferramenta de perfuração de rocha (coroa) preparada pela técnica de infiltração. Como será mostrado, em alguns casos, a natureza das partículas contidas nos pós foi identificada somente após a análise microestrutural da seção dos metais duros infiltrados.

2. Materiais e métodos

Os três pós comerciais matrix investigados foram:

- i) pó A, carboneto eutético fundido (WC/W₂C);
- ii) pó B, carboneto WC macrocristalino; e
- iii) pó C, tungstênio.

Os demais materiais empregados foram: uma liga de cobre (90% Cu-4,5% Sn-2,5% Ni-2,0% Mn), usada como material de infiltração (binder); um fluxante (borax, Na₂B₄O₇·10H₂O), 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 utilizar as 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 este pó foi montado o tubo de aço (carcaça, Figura 2b) e dentro deste tubo foi introduzida a liga de infiltração e em seguida o fluxante; ao redor do tubo foi colocado o chamote ou a “areia queimada” (pó obtido da moagem de molde usado em fundição, preparado pelo processo Shell moulding, Figura 2c). O conjunto montado foi, então, introduzido em um forno elétrico pré-aquecido a 1100°C e mantido por um período de 30 min (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 [26]. 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 [27], 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 semi-quantitativa 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.

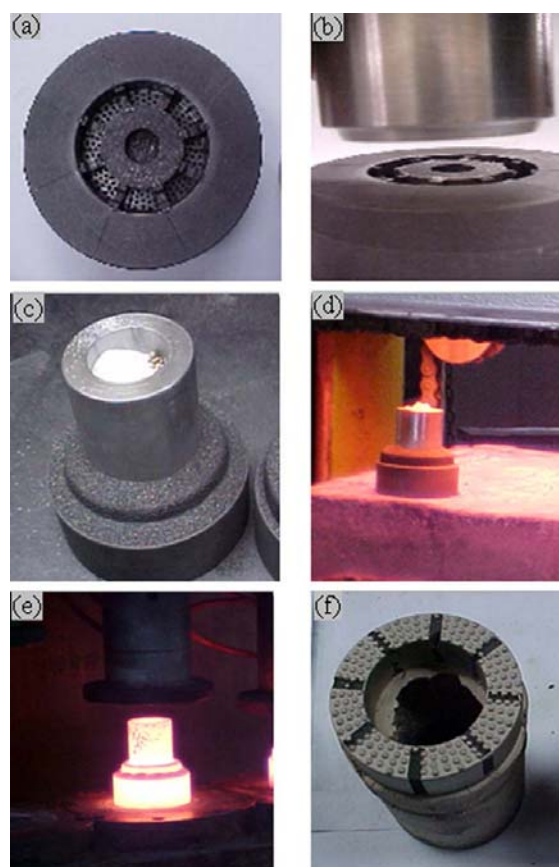


Figura 2 – Imagens das etapas de preparação da ferramenta de perfuração de rocha (coroa): (a) molde de grafita, onde o pó matrix é compactado; (b) montagem da carcaça de aço no molde de grafita, sobre o pó compactado; (c) esta montagem contendo a liga de infiltração e o fluxante no interior do tubo e o chamote na região periférica; (d) este conjunto inserido no forno para o ciclo de infiltração; (e) o mesmo logo após a remoção do forno; e (f) coroa infiltrada

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 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 com resistência suficiente para determinar as suas dimensões, mesmo na maior pressão aplicada. Deste modo, a metodologia adotada foi aumentar sucessivamente a pressão de compactação e medir o deslocamento do punção, com um paquímetro, para se 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, então, os corpos-de-prova foram polidos em uma politriz semi-automática (Buehler, Ecomet 3) com suspensões de diamante de 45 a 1 μm e com suspensão de sílica coloidal para acabamento final. A análise microestrutural foi realizada 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 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.

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

As composições químicas dos pós A e C foram relativamente próximas entre si e significativamente diferentes da composição do pó B (Tabela 1). O tungstênio foi o principal elemento identificado nos três pós, sendo cerca de 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 detectado 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 (Tabela 1).

A Figura 3 apresenta os resultados da análise por DRX dos pós A, B e C e a Tabela 2 apresenta os resultados da análise semi-quantitativa das fases cristalinas.

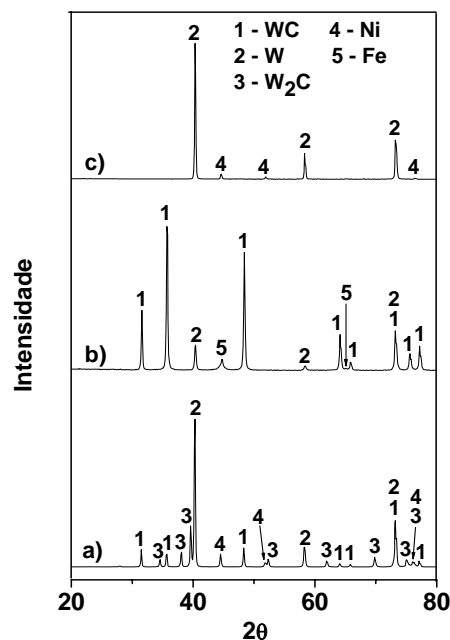


Figura 3 – Padrões de DRX dos pós *matrix*: (a) A, (b) B e (c) C

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	---

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%, Tabela 2). 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 por DRX foram

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

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

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 D_{M1} e D_{M2} são os tamanhos modais.

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).

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 dos demais pós. A fração passante na peneira de 44 µm (malha ABNT 325) foi cerca de 20, 74 e 88% para os pós A, B e C, respectivamente.

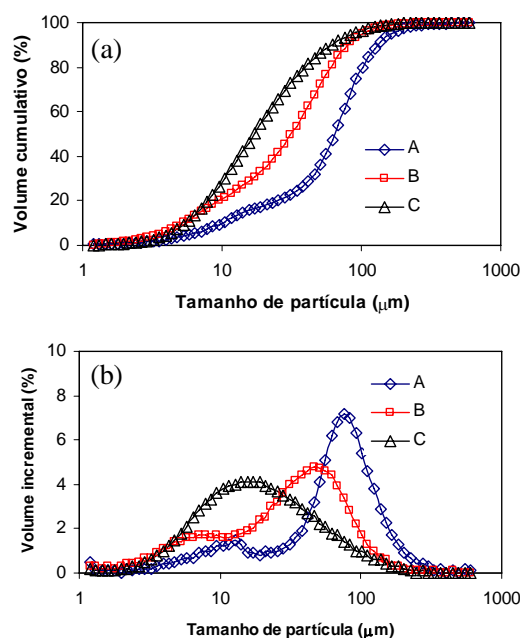


Figura 4 – Distribuição granulométrica (análise por difração a laser) dos pós A, B e C na forma: (a) cumulativa e (b) incremental

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. Estes pós apresentaram, além de partículas opacas, algumas partículas translúcidas, esbranquiçadas ou coloridas. Não foi observada a presença destas partículas translúcidas no pó C.

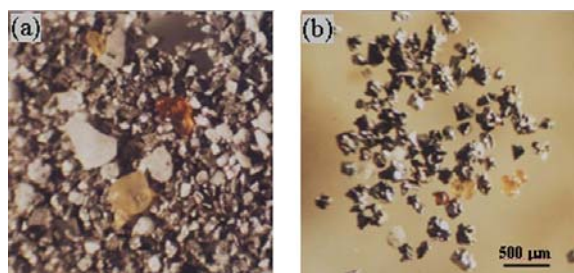


Figura 5 – Imagens de estereomicroscopia óptica da parte grossa (retida na malha ABNT 120, abertura de 0,125 mm) dos pós: (a) A e (b) B

3.1.3 Análise por MEV e EDS do pó A

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

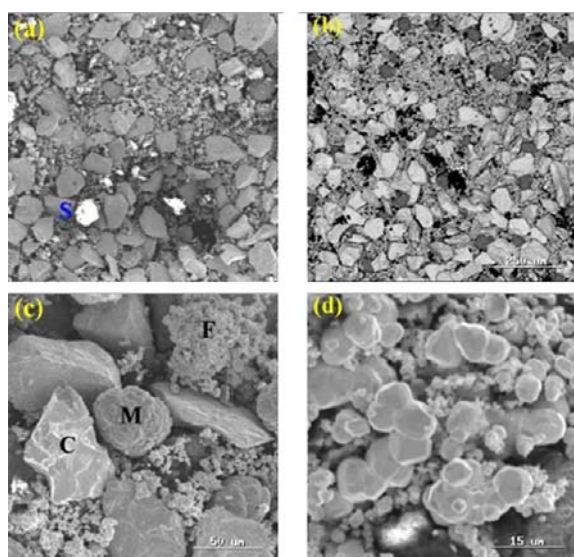


Figura 6 – Imagens de MEV do pó A: (a), (c) e (d) – imagem de elétrons secundários (SEI); e (b) – imagem de elétrons retroespalhados (BEI). (a) e (b) correspondem à mesma área de análise

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 principalmente entre cerca de 50 e 130 μm , 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 retroespalhados (Figura 6b), com forma relativamente isométrica, superfície irregular e tamanho variando entre cerca de 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 por DRX (Figura 3a), estas 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, variando entre cerca de 1 e 10 μm (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; e

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 por sódio e silício, pequena fração de carbono e traço de cloro. Esta partícula de silicato parece ser um fluxante adicionado ao pó, que foi observada como partícula translúcida por estereomicroscopia óptica (Figura 5a) e possivelmente é amorfa, não tendo sido, por isso, detectada na análise por DRX (Figura 3a).

No pó A, tanto as partículas grandes facetadas como as partículas 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 estas partículas (Figura 6b), que possibilitassem a

distinção das fases tungstênio, W_2C e WC, identificadas na análise por 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 cerca de 2 e 100 μm (Figura 7a). A fração de partículas finas neste pó foi maior do que a do pó A, em concordância com os resultados da análise granulométrica (Figura 4).

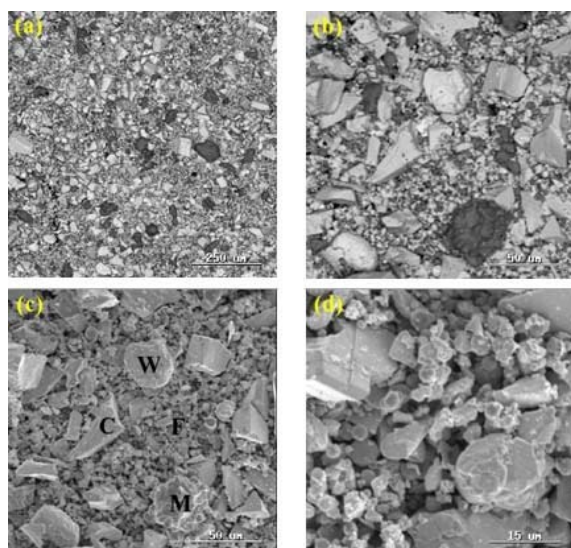


Figura 7 – Imagens de MEV do pó B: (a) e (b) – BEI; (c) e (d) – SEI. (b) e (c) correspondem à mesma área de análise

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 cerca de 10 e 70 μm , 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 por 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 cerca de 10 e 40 μm , apresentou na análise por EDS principalmente elemento tungstênio e pequenas frações de ferro e carbono. Esta partícula se apresentou em menor quantidade do que a partícula grande facetada de WC e os resultados da análise

por DRX (Figura 3b) indicaram que esta partícula é de tungstênio metálico;

partícula grande com morfologia tendendo a isométrica (indicada com M na Figura 7c): com coloração cinza escuro na imagem de elétrons retroespalhados (Figuras 7a e 7b), superfície irregular (Figura 7c) e tamanho variando entre cerca de 10 e 70 μm , apresentou na análise por EDS principalmente elemento ferro, seguido de silício e pequenas frações de carbono, tungstênio, manganês e níquel. Os resultados da análise por DRX (Figura 3b) indicaram que estas partículas são de liga metálica de ferro e a fração determinada de 7% foi coerente com a análise por MEV (Figura 7a); e

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 retroespalhados (Figura 7b), apresentou na análise por EDS principalmente o elemento tungstênio e pequenas frações de carbono e ferro. Segundo a análise por DRX, estas partículas podem ser tanto de WC como de tungstênio metálico.

No pó B não foi observada presença de partícula de fluxante na análise por MEV (Figura 7a), embora tenha sido observada por estereomicroscopia óptica (Figura 5b), indicando que a fração de fluxante neste pó 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 variando entre cerca de 2 e 10 μm (Figura 8c) e formando aglomerados com tamanhos de até aproximadamente 60 μm (Figura 8a).

Foram identificados dois tipos de partículas no pó C:

partícula fina com coloração cinza claro na imagem de elétrons retroespalhados (indicada com letra W na Figura 8b): apresentou na análise por EDS principalmente o elemento tungstênio e pequena fração de carbono, identificada como tungstênio metálico, conforme análise por DRX (Figura 3c); e

partícula fina com coloração cinza escuro na imagem de elétrons retroespalhados (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 por DRX (Figura 3c). O tamanho do aglomerado das partículas de níquel foi menor do que o do aglomerado das partículas de tungstênio (Figura 8b).

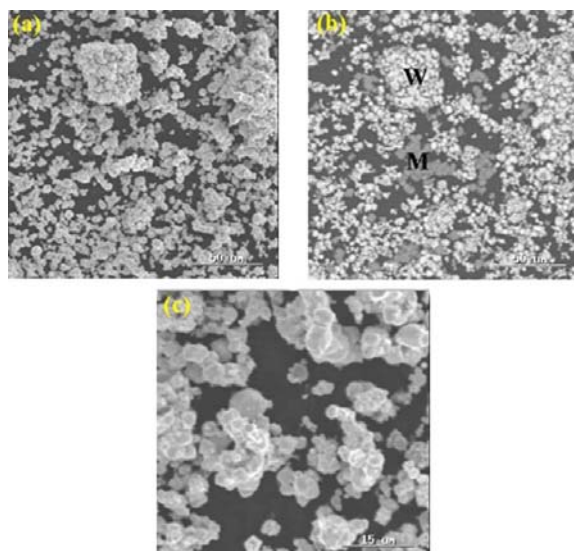


Figura 8 – Imagens de MEV do pó C: (a) e (c) – SEI; (b) – BEI. (a) e (b) correspondem à mesma área de análise

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 $10 \mu\text{m}$) observadas por MEV (Figura 8c). O resultado da análise semi-quantitativa 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 corpos 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), devido à 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), devido à sua distribuição unimodal e ao tamanho médio menor do que os dos 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 entre cerca de 50 e 500 kPa, os valores de densidade verde dos três pós aumentaram pouco com o aumento da pressão de compactação.

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%

Apesar da sensibilidade à pressão de compactação (inclinação da curva logarítmica, Figura 9b) ter sido ligeiramente maior nos pós de menores densidades, as densidades verdes dos corpos compactados foram determinadas principalmente pela densidade aparente solta dos respectivos pós (Tabela 5).

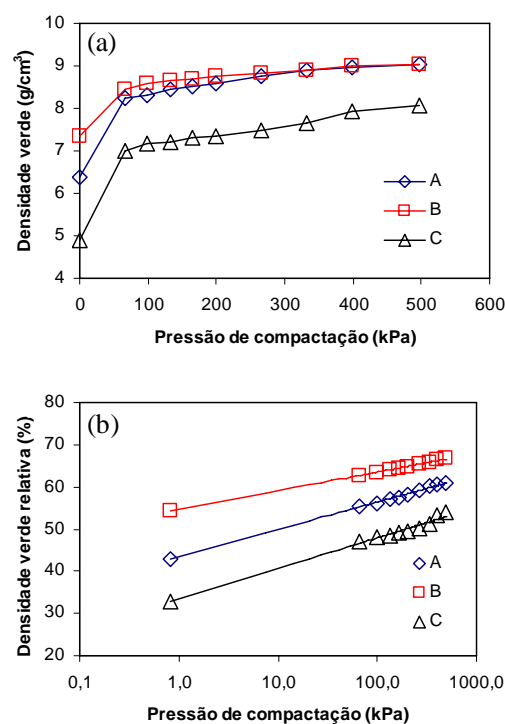


Figura 9 – Curvas de compactação dos pós A, B e C: (a) densidade verde e (b) densidade verde relativa em função da pressão de compactação

As características de baixa compressibilidade dos pós A, B e C estão relacionadas à baixa capacidade de deformação plástica destes pós, 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 corpos compactados das amostras de metal duro preparadas com os pós A, B e C foram 44, 37 e 53%, respectivamente.

3.3. Caracterização dos metais duros

3.3.1 Análise microestrutural do metal duro A

A Figura 10a mostra uma micrografia óptica do metal duro A (preparado com o pó A), onde se observam partículas cinzas facetadas, partículas escuras irregulares e arredondadas e poros dispersos na matriz. As partículas grandes facetadas (indicada com C na Figura 10b) apresentaram distribuição relativamente homogênea na matriz (Figura 10a). Além disso, as partículas mais alongadas mostraram uma tendência para 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 de partículas finas dispersas na matriz (indicada com F na Figura 10b).

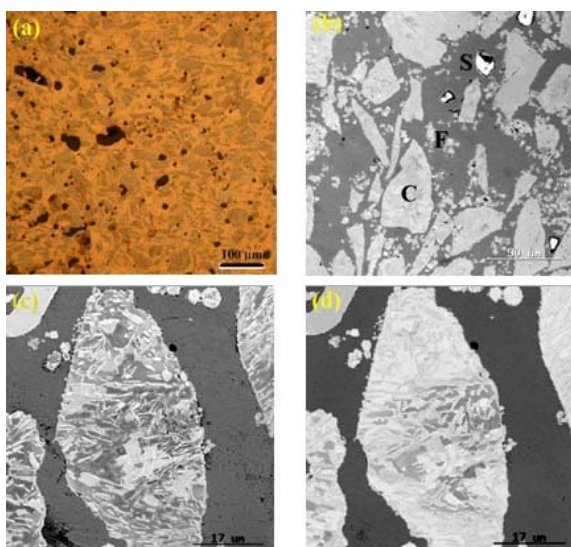


Figura 10 – Micrografias do metal duro A: (a) – microscopia óptica; (b) e (c) – MEV-SEI; (d) – MEV-BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

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 mostraram pequenas variações dos elementos minoritários, mas em geral a matriz se apresentou quimicamente homogênea (Figura 10d). Não foram observadas

partículas de liga de níquel, que estavam presentes no pó A (partículas cinza escuro na Figura 6b), indicando que estas 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.

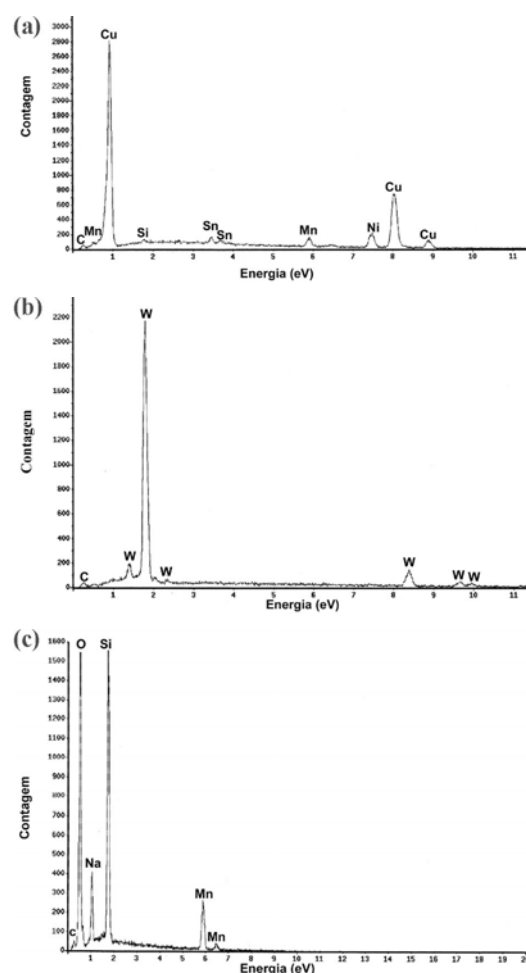


Figura 11 – Espectros de EDS do metal duro A: (a) matriz; (b) partícula grande facetada; e (c) partícula de silicato

A análise por EDS das partículas grandes facetadas, assim como das partículas finas (indicadas com as letras C e F, respectivamente, na Figura 10b), mostrou predominância de tungstênio e traço de carbono (Figura 11b). Possivelmente, as partículas finas, principalmente aquelas com morfologia tendendo a esférica (Figura 10c), são de tungstênio metálico. Já as partículas grandes facetadas apresentaram, nas imagens de elétrons retroespalhados (Figura 10d), contrastes no seu interior, indicando regiões com variação de composição química. Considerando que os

elementos detectados por EDS nestas partículas foram tungstênio e carbono (Figura 11b), os contrastes são, ao menos em parte, decorrentes das fases WC e W_2C identificadas por DRX (Figura 3a), como esperado para um pó de carboneto eutético WC/ W_2C . A elevada fração de 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 nestes dois tipos de partículas, as partículas grandes facetadas possivelmente também apresentaram a fase tungstênio metálico. Os resultados, portanto, indicaram que as partículas grandes facetadas são constituídas pela mistura das fases tungstênio metálico, W_2C e WC.

Foram observados alguns poros arredondados com dimensões de até cerca de 50 μm na microestrutura do metal duro A. Muitas regiões escuras, 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 por EDS destas partículas mostrou que são constituídas de altos teores de oxigênio e silício, seguido de sódio e manganês (Figura 11c). Inicialmente levantou-se a possibilidade de que os poros haviam sido preenchidos por resíduos de polimento, principalmente da última etapa com sílica coloidal. Entretanto, a análise da superfície de fratura mostrou que estas partículas, constituídas provavelmente por silicato de sódio e manganês, fazem parte da microestrutura do metal duro A. Estas partículas são as mesmas partículas grandes irregulares observadas no pó A, descritas como fluxante (Figuras 5a, 6a e 6b). As partículas de silicato geralmente estavam destacadas da matriz de liga de cobre (Figura 10b), caracterizando-se, portanto, como um defeito microestrutural. Este resultado indicou que estas partículas não apresentaram comportamento adequado de fluxante nas condições de infiltração empregadas neste trabalho, pois elas não fundiram antes da infiltração da liga metálica e, portanto, permaneceram 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 WC- W_2C -W (~50 a 100 μm) e pequena fração de partículas

finas (< 5 μm), possivelmente, de tungstênio metálico; também 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 metal duro B

A micrografia de MEV da Figura 12a mostra partículas heterogeneamente dispersas na matriz do metal duro B (preparado com o pó B). As partículas grandes facetadas (indicada com C na Figura 12c) apresentaram, na análise por EDS, o elemento tungstênio e traço de carbono e foram identificadas como sendo de WC, conforme os resultados das análises do pó B (Figuras 3b e 7c). Estas partículas apresentaram seção com contraste homogêneo na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 12d). As partículas grandes com formato arredondado (indicada com W na Figura 12c) foram identificadas como sendo de tungstênio metálico, conforme os resultados das análises do pó B (Figura 7c). Estas partículas apresentaram, em geral, um halo na região da superfície (Figura 12d). Os resultados de EDS mostraram presença de tungstênio e traço de carbono no núcleo, enquanto o halo apresentou, além destes elementos, uma pequena fração de ferro. Na análise por EDS do pó B, ferro também foi detectado nas partículas de tungstênio, indicando que estas partículas 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 (indicada com F na Figura 12c) foram constituídas principalmente de fase WC e, em pequena fração, de tungstênio metálico.

O espectro de EDS da matriz do 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. Estas 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. Estas características mostraram que as partículas de liga de ferro presentes no pó B (Figura 7b) foram dissolvidas pela liga 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 pode ter crescido pela difusão do elemento ferro para o seu interior.

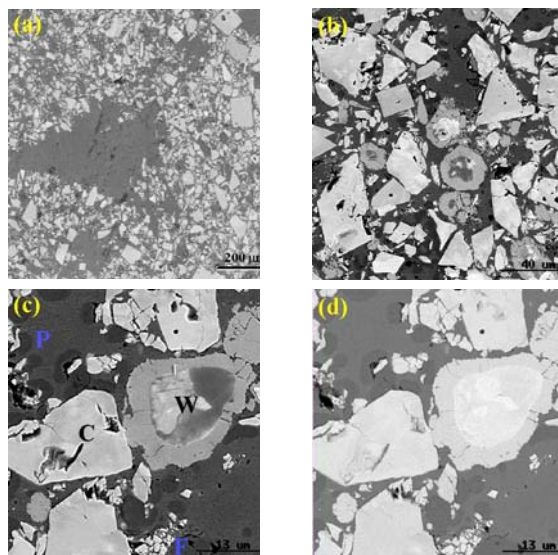


Figura 12 – Imagens de MEV do metal duro B: (a) e (c) – SEI; (b) e (d) – BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

A microestrutura do metal duro B apresentou grandes regiões da matriz praticamente isentas de partículas de WC e tungstênio, com dimensões variando de cerca de 100 a 300 μm (Figura 12a). Uma possibilidade para ocorrência deste defeito seria a presença de vazios com estas dimensões no corpo compactado, devido ao mau empacotamento das partículas, e o seu preenchimento com a liga de infiltração. Entretanto, o pó B, utilizado para a preparação deste metal duro, foi o pó que apresentou a melhor compactação (porosidade estimada de 37%, Figura 9b), o que sugere que vazios com cerca de 100 a 300 μm não estavam presentes no corpo compactado. O pó B apresentou partículas de liga de ferro com tamanhos de até cerca de 50 μm (Figura 7b). A dissolução destas partículas na liga de infiltração pode ter facilitado a formação dos defeitos. Entretanto, pelas dimensões dos defeitos, somente a dissolução das partículas de ferro não justifica a formação das grandes regiões da matriz livres de partículas. Como as partículas de WC se apresentaram mais adensadas ao redor dos defeitos (Figura 12a), pode-se dizer que estas partículas movimentaram e rearranjaram para uma condição de maior empacotamento durante a infiltração da liga de cobre. Isto contribuiu para aumentar o tamanho das regiões da matriz livre de

partículas de WC. O rearranjo de partículas é um dos mecanismos de densificação que pode ocorrer durante a sinterização de pós assistida por fase líquida [28]. As menores dimensões das partículas de carboneto no metal duro B (Figura 12a), em relação ao metal duro A (Figura 10b), podem ter facilitado o processo de rearranjo de partículas. Além destes defeitos, poros também foram observados na microestrutura, porém não foram observadas partículas de silicato, como as observadas no metal duro A. Este resultado indicou que as partículas de fluxante presentes no pó B (Figura 5b) fundiram e escoaram para fora do corpo compactado antes da infiltração da liga de cobre.

Em suma, a microestrutura do 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, sendo que no resfriamento ocorreu formação de precipitados ricos em ferro na matriz de liga de cobre.

3.3.3 Análise microestrutural do metal duro C

A amostra de metal duro C (preparada com o pó C) apresentou partículas finas de tungstênio dispersas na matriz (Figura 13a). Estas partículas apresentaram morfologia tendendo a esférica (Figura 13b). Porém, as partículas finas de níquel, identificadas no pó C (Figura 8b), não foram observadas na matriz do metal duro C, indicando que elas foram dissolvidas na liga de infiltração, como observado no metal duro A. A análise por EDS indicou que a matriz apresentou 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 partículas de tungstênio do metal duro B (Figura 12d).

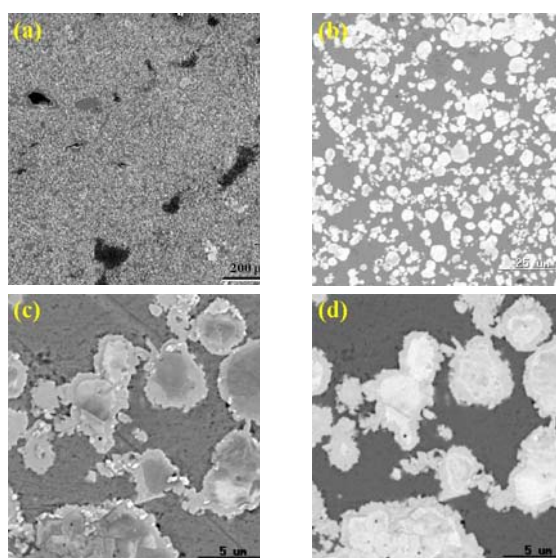


Figura 13 – Imagens de MEV do metal duro C: (a) e (c) – SEI; (b) e (d) – BEI. (c) e (d) correspondem à mesma área de análise

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 com dimensões de até cerca de 100 μm também foram observados (Figura 13a). O material apresentou ainda vários poros irregulares relativamente grandes com até cerca de 200 μm (Figura 13a). Como o pó C foi o pó que apresentou a menor compressibilidade (Figura 9b), a baixa densidade do corpo compactado pode ter sido a causa da formação dos poros grandes nesta amostra. Ainda que vazios com cerca de 200 μm não estivessem presentes no corpo compactado, a falta de liga infiltrante pode ter causado a densificação local do material e a conseqüente formação de poros pelo rearranjo das partículas de tungstênio. Outra possibilidade é que tenha ocorrido infiltração total no corpo compactado, mas em decorrência da elevada quantidade de liga infiltrada (53% em volume, estimada pela porosidade), pode também ter ocorrido excessiva retração durante a solidificação da matriz, o que levou à formação dos poros (“rechupe”).

3.3.4 Análise térmica dos metais duros

A Figura 14 apresenta os resultados da análise térmica diferencial (ATD) dos três metais duros preparados. Nesta figura também é apresentado o resultado da liga de infiltração. Todas as curvas apresentaram um pico exotérmico relacionado com a solidificação da liga metálica (matriz do metal

duro). A Tabela 6 apresenta as temperaturas de início (*liquidus*), de pico e de final (*solidus*) de solidificação dos materiais analisados, obtidas com base na Figura 14.

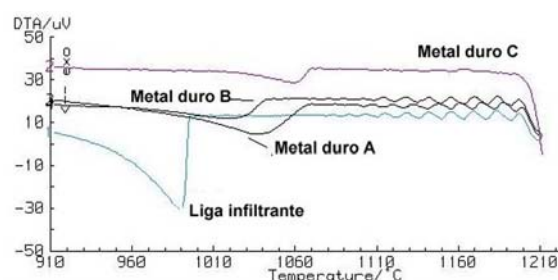


Figura 14 – Curvas de resfriamento da análise térmica diferencial (ATD) da liga de infiltração e dos metais duros A, B e C

Tabela 6: Temperaturas (em °C) de início (*liquidus*), de pico e de final (*solidus*) de solidificação da liga de infiltração e da matriz dos 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

A temperatura *liquidus* determinada para a liga de cobre de infiltração foi de 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 para as matrizes dos 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 no sentido de aumentar a refratariedade da liga da matriz. As temperaturas *liquidus* determinadas para as matrizes dos metais duros A, B e C variaram entre 1045 e 1070°C (Tabela 6), indicando 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.

A Tabela 7 apresenta as composições das matrizes dos metais duros calculadas com base nas frações volumétricas de poros estimadas dos respectivos corpos 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 $8,9 \text{ g/cm}^3$ (cobre puro) para a liga de infiltração. No 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 para as 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 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. Estes resultados indicaram que o níquel é mais eficiente do que o ferro para aumentar a temperatura *liquidus* da liga de infiltração. 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 neste 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 para as 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

3.3.5 Dureza dos metais duros

A Figura 15 apresenta os resultados da análise de micro e macrodureza Vickers dos metais duros A, B e C. A matriz do metal duro A apresentou menor dureza (147 HV) do que a matriz do metal duro B (216 HV). A dureza da matriz do metal duro C (221 HV) foi próxima da dureza do metal duro B, entretanto, devido ao limitado espaço isento de partículas na matriz do metal duro C (Figura 13b), este valor pode estar superestimado. A macrodureza do metal duro C (270 HV) foi significativamente menor do que as dos demais metais duros, devido à maior fração de liga metálica na matriz e à presença apenas de partículas de tungstênio metálico, como fase de reforço. O metal duro A apresentou valor médio de macrodureza (454 HV) maior do que o do metal duro B (365 HV), indicando que as partículas

híbridas de WC-W₂C-W são mais duras do que as partículas de WC macrocristalino.

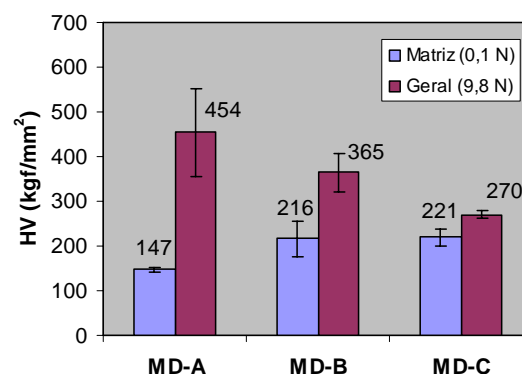


Figura 15 – Resultados de micro e macrodureza Vickers dos metais duros A, B e C. A barra de erro corresponde a ± 1 desvio padrão

Para a aplicação, é necessário haver metais duros com diferentes durezas para perfurar diferentes formações rochosas [26]. Assim, em termos de dureza do metal duro, as três amostras de coroa preparadas têm potencial de serem utilizadas em operações de perfuração de rochas e coleta de testemunho.

Microestrutura da interface entre metal duro e carcaça de aço

A Figura 16 apresenta imagens de MEV da região da interface entre os metais duros e a carcaça (tubo) de aço. Em geral, observou-se a ocorrência de boas ligações metalúrgicas entre as matrizes dos três metais duros investigados e o aço (Figura 16a). Observou-se, também, que a liga de cobre penetrou, provavelmente, pelos contornos de grão do aço (Figura 16b). Foram realizadas microanálises químicas por EDS nas posições indicadas com os números 1 a 3 na Figura 16b (metal duro A) e os resultados são apresentados na Figura 17. As principais diferenças observadas entre os resultados da análise por EDS da liga infiltrada no aço (posição 1, Figura 17a), em comparação com os resultados da matriz do metal duro A (Figura 11a), foram o maior teor de ferro e 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 infiltração da matriz do metal duro. A análise por EDS desta 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).

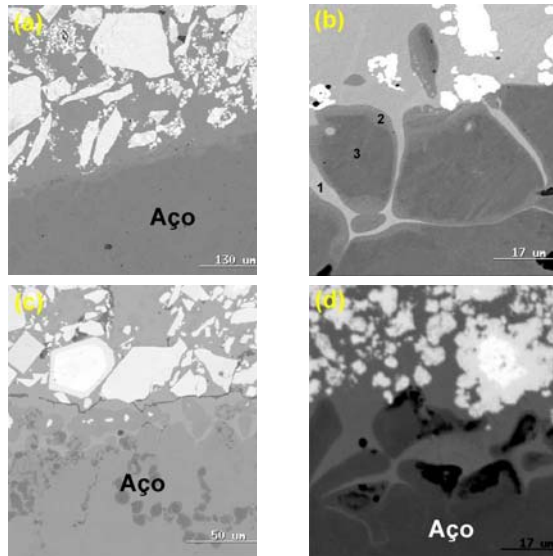


Figura 16 – Micrografias de MEV (imagens de elétrons retroespalhados – BEI) da região da interface entre a carcaça (tubo) de aço e o metal duro: (a) e (b) A; (c) B; e (d) C

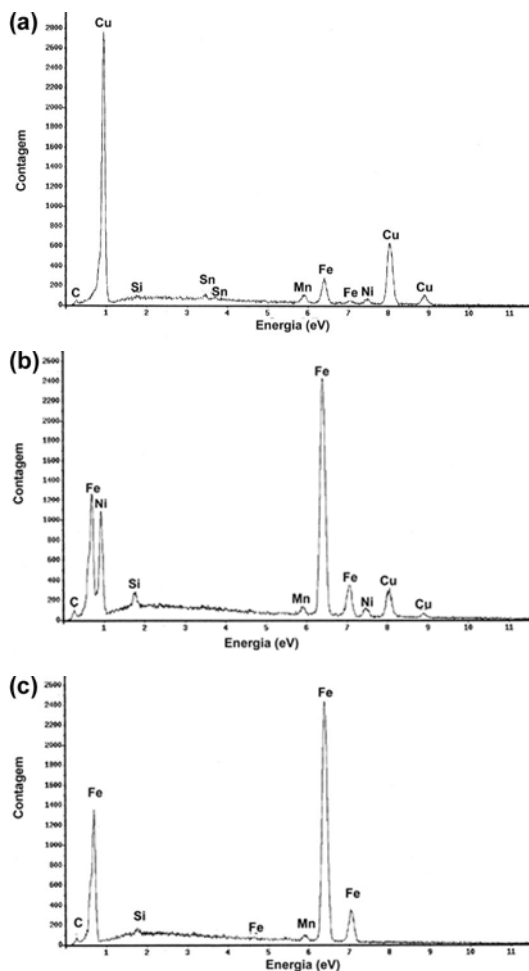


Figura 17 – Espectros de EDS das posições: (a) 1, (b) 2 e (c) 3, indicadas na micrografia da Figura 16b

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. Deste modo, o ferro dissolvido, proveniente da carcaça de aço, entrou em solução no líquido da liga de infiltração, enquanto o níquel e o cobre presentes nesta liga difundiram para a carcaça de aço (Figura 16b). Este processo resultou em uma interface com forte adesão entre o metal duro e o aço. A dissolução preferencial dos contornos de grão do aço pela liga de cobre acarretou, em algumas regiões da interface, na separação total do grão da carcaça de aço, ficando este totalmente envolto pela liga de cobre (Figuras 16b a 16d).

4. Conclusões

Os três pós industriais 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 destes pós também apresentaram partículas de fluxante, possivelmente de um vidro a base de silicato de sódio. A distribuição granulométrica do pó matrix determinou a densidade relativa do corpo compactado e, como consequência, determinou o volume de poros que foi preenchido pela liga de infiltração. O grau de compactação dos pós foi determinado principalmente pela distribuição granulométrica, sendo que os pós com distribuição bimodal apresentaram maiores densidades relativas do que o pó com distribuição unimodal de tamanhos de partículas.

No processo de infiltração empregado para produção de ferramentas de corte de rochas, os três pós matrix resultaram em amostras de coroa sem defeitos macroscópicos, mas com diferentes defeitos microestruturais na região do metal duro infiltrado pela liga de cobre. Os metais duros apresentaram microestruturas constituídas basicamente de partículas refratárias (carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico) dispersas em uma matriz de liga de cobre. O 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 WC-W₂C-W, entremeadas com aglomerados de partículas finas possivelmente de tungstênio, mas apresentou também defeitos na forma de inclusões de silicato. Este metal duro apresentou a maior dureza entre as amostras investigadas. O metal duro preparado com o pó B apresentou dispersão heterogênea de partículas grandes e pequenas de WC e de tungstênio, embora o corpo compactado deste pó tenha apresentado a

maior densidade relativa. O metal duro preparado com o pó C apresentou dispersão relativamente homogênea de partículas finas de tungstênio, mas apresentou também grandes poros, possivelmente decorrentes da baixa compressibilidade deste pó. A dureza deste 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, conseqüentemente, influenciar no grau de homogeneidade de dispersão das partículas refratárias no metal duro. Neste sentido, o níquel foi mais eficiente do que o ferro, resultando em dispersões mais homogêneas das partículas de carboneto de tungstênio e/ou tungstênio metálico na matriz de liga de cobre.

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

Em termos de aplicação, os três metais duros investigados apresentam potencial para serem utilizados em ferramentas de perfuração de rochas, mas todos podem ser melhorados pela eliminação ou minimização de defeitos microestruturais. No caso do pó A, sugere-se que as partículas de fluxante sejam retiradas do pó, para evitar a formação de inclusões de silicato no metal duro infiltrado. Já no caso do pó B, a substituição das partículas de liga de ferro por uma liga de níquel pode favorecer a obtenção de uma microestrutura com dispersão mais homogênea das partículas de WC na matriz de liga de cobre. Por fim, no caso do pó C, recomenda-se alterar a distribuição granulométrica do pó para aumentar a sua compressibilidade, o que pode diminuir a formação de poros no metal duro infiltrado.

Referências

- [1] Lin, M.-H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining. *Ceramics International*, V. 31, p. 1109-1115, 2005.
- [2] 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.
- [3] Goetzel, C.G. Infiltration. In: *Metals Handbook, Powder Metallurgy*. Ohio: American Society for Metals, 9. ed., V. 7, p. 551-566, 1984.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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).
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Gomes, U.U. Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações. Natal: Editora Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1995.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Van Acker, K.; Vanhoyweghen, D.; Persoons, 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.
- [20] Klein, A.N.; Snoeijer, B.; Santos, J.N.; Ribas, H.I. Desenvolvimento de metais duros sem cobalto. In: *Anais do Seminário de Metalurgia do Pó*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, p. 473-485, 1991.
- [21] Kim, S.; Min, K.-H.; Kang, S. Rim structure in Ti(C_{0.7}N_{0.3})-WC-Ni cermets. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 86, n. 10, p. 1761-1766, 2003.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] German, R.M. *Liquid phase sintering*. New York: Plenum Publishing Corp., 1985.
- [26] 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.
- [27] ASTM B212-99. *Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*. West Conshohocken: ASTM International, 2006.
- [28] 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.