

## **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE METAL DURO WC-6Co (%massa) SINTERIZADO VIA SPS (SPARK PLASMA SINTERING)**

G. Boidi <sup>1,a</sup>, A.J. Tertuliano<sup>1</sup>, D. Rodrigues<sup>2</sup>, I.F. Machado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Mecatrônica e Sistema Mecânicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Mello Moraes, 2231. CEP: 05508-930. São Paulo, S.P., Brazil

<sup>2</sup> BRATS- Filtros Sinterizados e Pós Metálicos, CEP: 07750-000, Cajamar, Brazil

<sup>a</sup>guido.boidi@usp.br

### **RESUMO**

*Objetivo deste trabalho é obter uma amostra de metal duro (WC-6Co, %massa) via SPS (Spark Plasma Sintering) e avaliar as propriedades mecânicas por medidas de dureza e tenacidade a fratura. O material foi sinterizado a 1100 °C com tempos de patamar diferentes (1 min, 5 min, 10 min). A microestrutura foi avaliada por microscopia óptica e eletrônica de varredura e as propriedades mecânicas por medidas de dureza (macro e micro) e nanoindentação. Uma amostra de referência foi utilizada para comparar os resultados obtidos com as amostras manufaturadas via SPS. A tenacidade a fratura foi calculada com o método de Palmqvist. Os melhores resultados foram obtidos no material sinterizado via SPS por um tempo de 10 minutos, no qual atingiu-se densidade relativa de 97% e dureza de aproximadamente 1600 HV<sub>10</sub>.*

Palavras-chaves: *Metal duro, sinterização, SPS, tenacidade a fratura, nanoindentação.*

## INTRODUÇÃO

O metal duro é utilizado como ferramenta em diversas aplicações, devido à sua alta dureza e resistência ao desgaste. É uma liga de carboneto de tungstênio (WC) com um ligante metálico, como por exemplo cobalto, níquel ou cromo, produzida por metalurgia do pó. A porcentagem de ligante varia em relação à aplicação e as propriedades mecânicas desejadas. De forma geral aumentando a porcentagem de ligante ocorre um aumento da tenacidade do material de um lado e do outro ocorre uma diminuição da dureza e da resistência ao desgaste. Outro aspecto importante do ponto de vista da manufatura é que a utilização do ligante faz que a temperatura de sinterização seja inferior, devido à menor temperatura de fusão em relação ao WC (1). Neste trabalho foi estudado o metal duro (WC com 6% em massa de cobalto), aqui denominado WC-6Co. A técnica utilizada para consolidação das amostras por sua vez é conhecida como *Spark Plasma Sintering* (SPS), método desenvolvido no Japão no começo dos anos de 1990 (2). Nesse processo a aplicação simultânea de carga e a passagem de corrente elétrica contínua pulsada na amostra permitem obter elevadas taxas de aquecimento, até 100 °C/min, diminuindo assim os tempos de sinterização. Além disso a Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (SPS) tem mostrado ser um método eficiente de sinterização para se obter elevada densificação e crescimento de grãos limitada no WC-Co (3).

Com isso apresenta-se como objetivo deste trabalho comparar a densificação e as propriedades mecânicas do WC-6Co entre amostras produzidas via SPS e um material comercial utilizado como referência e produzido pela sinterização convencional. Foram utilizados três patamares de sinterização, com o objetivo de atingir grau de densificação diferente. A tenacidade à fratura foi medida pelo método de Palmqvist, sendo uma ótima aproximação para o metal duro com essa composição química (4,5,6). Também foi utilizada a técnica de endetação instrumentada como forma de se avaliar os materiais estudados em microescala.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi WC-6%Co em massa, com tamanho médio das partículas de 2 µm, fornecido pela Sandvik. Este material (11,4 g de WC-6Co) foi

colocado em um molde de grafite de alta densidade. Este molde consiste em um cilindro de 50 mm de diâmetro externo e 14 mm de diâmetro interno, onde o pó é acondicionado entre dois punções também de grafite de alta densidade.

O molde é então posicionado entre os punções na câmara de sinterização. Foi utilizado o equipamento de sinterização por corrente elétrica pulsada, denominado de *Spark Plasma Sintering* (SPS), modelo DR.SINTER® SPS1050, de fabricação SPS Syntex Inc. (antiga Sumitomo). Este equipamento opera com corrente de até 5000 A, tensão máxima de 10 V, carga máxima de 100 kN, vácuo de aproximadamente 10 Pa, sendo que 1700 °C é a máxima temperatura de operação. As amostras foram sinterizadas a 1100 °C, 60 MPa de pressão e o tempo de patamar foi de respectivamente 1, 5 e 10 minutos. A taxa de aquecimento foi de 100 °C/min até a temperatura de sinterização. Os ciclos térmicos são esquematizados na figura 1. As amostras obtidas via SPS tem diâmetro de 14 mm e altura de aproximadamente 5 mm.

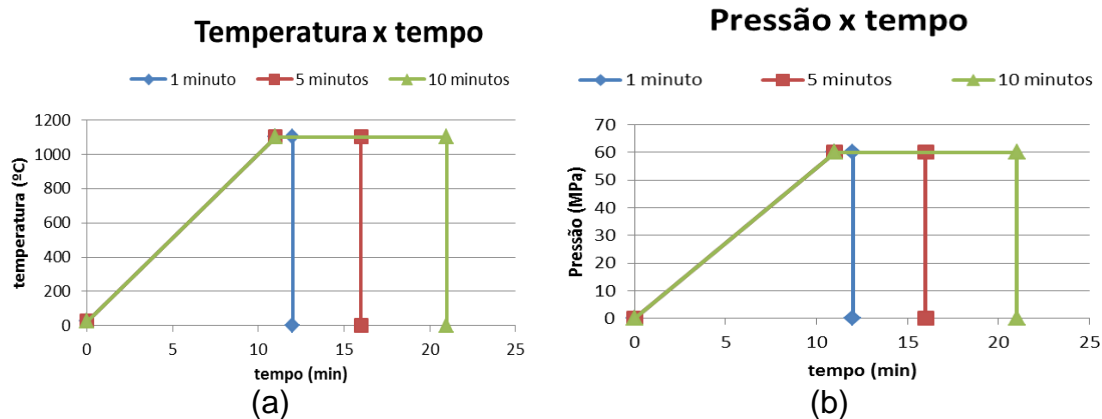


Figura 1 – Ciclos de sinterização via SPS: a) temperatura e b) pressão.

Depois da sinterização a densidade relativa das amostras foi medida utilizando o método de Arquimedes. A amostra de referência é uma broca comercial de metal duro - WC-6Co - produzida pela Datron (7).

A caracterização microestrutural foi avaliada utilizando microscopia óptica – Leika DCM3D, Eletrônica de Varredura (MEV) – Jeol JSM 6010LA, espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Com o objetivo de obter imagens com ótima resolução, devido ao tamanho pequeno dos grãos, foi utilizado um MEV com fonte de elétrons de emissão de campo (FEG, Field Emission Guns), Inspect 50.

Já a avaliação das propriedades mecânicas foi conduzida utilizando medidas de dureza Vickers (30 kgf, 10 kgf) e nanoindentação instrumentada – HYSITRON TI

950® triboindenter, sendo que a endentação instrumentada foi utilizada para calcular a dureza e o módulo elástico reduzido do material ( $E_r$ ), seguindo o método de Oliver e Pharr (8). Foi utilizada uma ponta Berkovick. O módulo elástico é calculado com base na equação 1, em que  $E$  e  $\nu$  são o módulo elástico e de Poisson, respectivamente do material endentado. Os parâmetros do penetrador são conhecidos, sendo  $E_i=1140$  GPa e  $\nu_i=0,07$ , respectivamente.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (1)$$

## RESULTADOS

### Densidade relativa

A densidade relativa foi calculada considerando uma densidade de  $14,8 \text{ g/cm}^3$  para o WC-6Co sem poros. Os valores obtidos através do método de Arquimedes são resumidos na tabela 1.

Tabela 1 – Densidade relativa das amostras sinterizadas via SPS e de referência.

<b>Amostra de referência</b>	<b>SPS (1 min)</b>	<b>SPS (5 min)</b>	<b>SPS (10 min)</b>
99%	95%	96%	97%

### Microestrutura e análise do pó

A figura 2 mostra a caracterização inicial do pó de partida. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio FEG. Pode ser observado na figura 2, que tanto as partículas de cobalto como de WC tem dimensões aproximadas entre  $0,5$  e  $3 \mu\text{m}$ , as quais estão homogeneamente distribuídas. A composição química foi confirmada por uma análise utilizando energia dispersiva (EDS), obtendo valores de aproximadamente  $5,4 \%$  em massa de Co e  $94,6\%$  de W, desconsiderando na análise o carbono, figura 3.

Na figura 4 temos os resultados das amostras sinterizadas e também do material comercial. As micrografias mostram que não há uma diferença significativa entre as microestruturas. O efeito de maior tempo de sinterização leva a um pequeno aumento da densidade, mas influencia muito pouco o tamanho de grão do material, o que do ponto de vista tecnológico é bastante positivo.

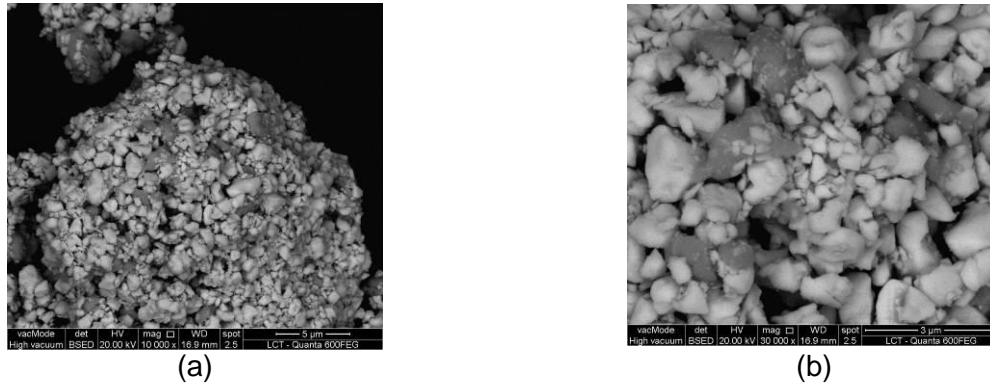


Figura 2 – imagens com fonte FEG do pó utilizado na sinterização via SPS com aumento de a) 10'000 vezes e b) 30'000 vezes, elétrons retroespalhados.

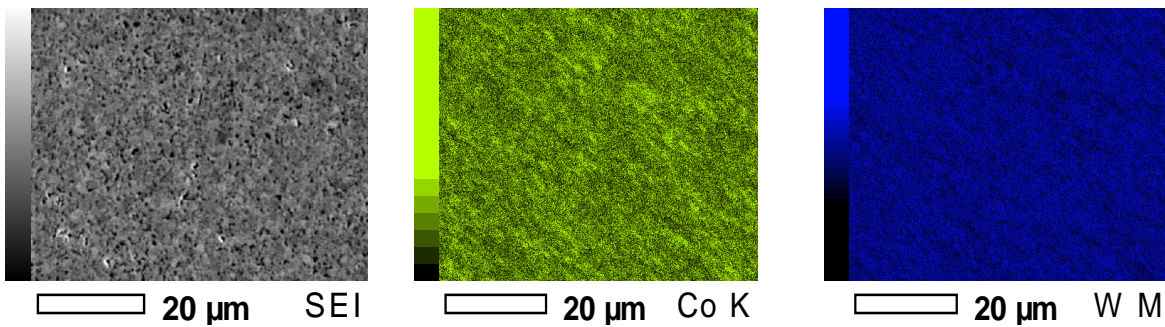


Figura 3 – análise EDS da amostra sinterizada via SPS por 10 minutos, aumento de 2000 vezes.

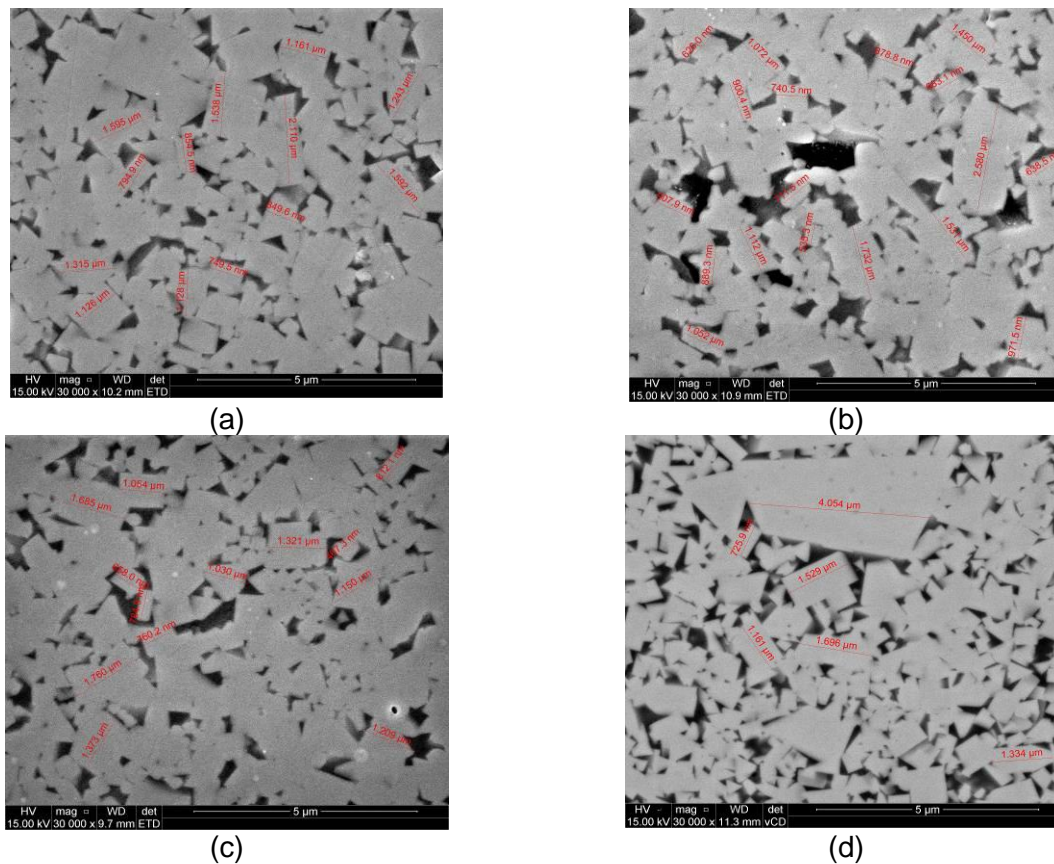


Figura 4 – imagens de FEG das amostras consolidadas via SPS com tempos de a) 1, b) 5 c) 10 minutos e d) da amostra de referência, elétrons retroespalhados.

## Dureza

A tabela 2 mostra resultados de dureza na amostra de referência e nos materiais sinterizados via SPS. São observados valores bastante próximos, o que mostra que os diferentes processos de consolidação e a aparente diferença de densidade não teve muita influência nas propriedades mecânicas de forma macroscópica. Já com as cargas mais baixas, que é o caso de endentação instrumentada, são observadas maiores diferenças e fica mais claro o efeito do tempo na densificação dos materiais estudados. Isto será apresentado na sequência.

Tabela 2 – Dureza das amostras sinterizadas via SPS e de referência, com carga de 30 kgf, 10 kgf e 1N.

	<b>Amostra de referência</b>	<b>SPS (1 min)</b>	<b>SPS(5 min)</b>	<b>SPS(10min)</b>
HV 30 kgf	1650 ± 20	1630 ± 20	1630 ± 20	1660 ± 25
HV 10 kgf	1650 ± 25	1635 ± 15	1600 ± 35	1630 ± 30
HV 1N*	1700 ± 45	1500 ± 84	1600 ± 55	1800 ± 84

\*Nanoendentação com ponta Berkovich

## Tenacidade a fratura

Além da dureza, a tenacidade também é muito importante em materiais utilizados como ferramentas, pois além da resistência ao desgaste as ferramentas são normalmente sujeitas ao impacto. As medidas de dureza foram apresentadas na tabela 2 e a avaliação da tenacidade foi conduzida utilizando o método de Palmqvist para calcular a tenacidade a fratura do material ( $K_{IC}$ ):

$$K_{IC} = 0,0246 (E/H)^{2/5} (H*W)^{1/2} \quad (2)$$

sendo E o módulo de elasticidade, H a dureza, W a relação entre carga aplicada (P) e a soma do comprimento das trincas no ensaio de dureza ( $L=l_1+l_2+l_3+l_4$ ), também chamado de tenacidade de Palmqvist ( $W=P/L$ ). O modelo teórico e as medidas experimentais feitas no material podem ser observadas na figura 5. A medida c representa a soma da semi-diagonal da endentação (a) e do comprimento da trinca (l), sendo  $c= l+a$ .

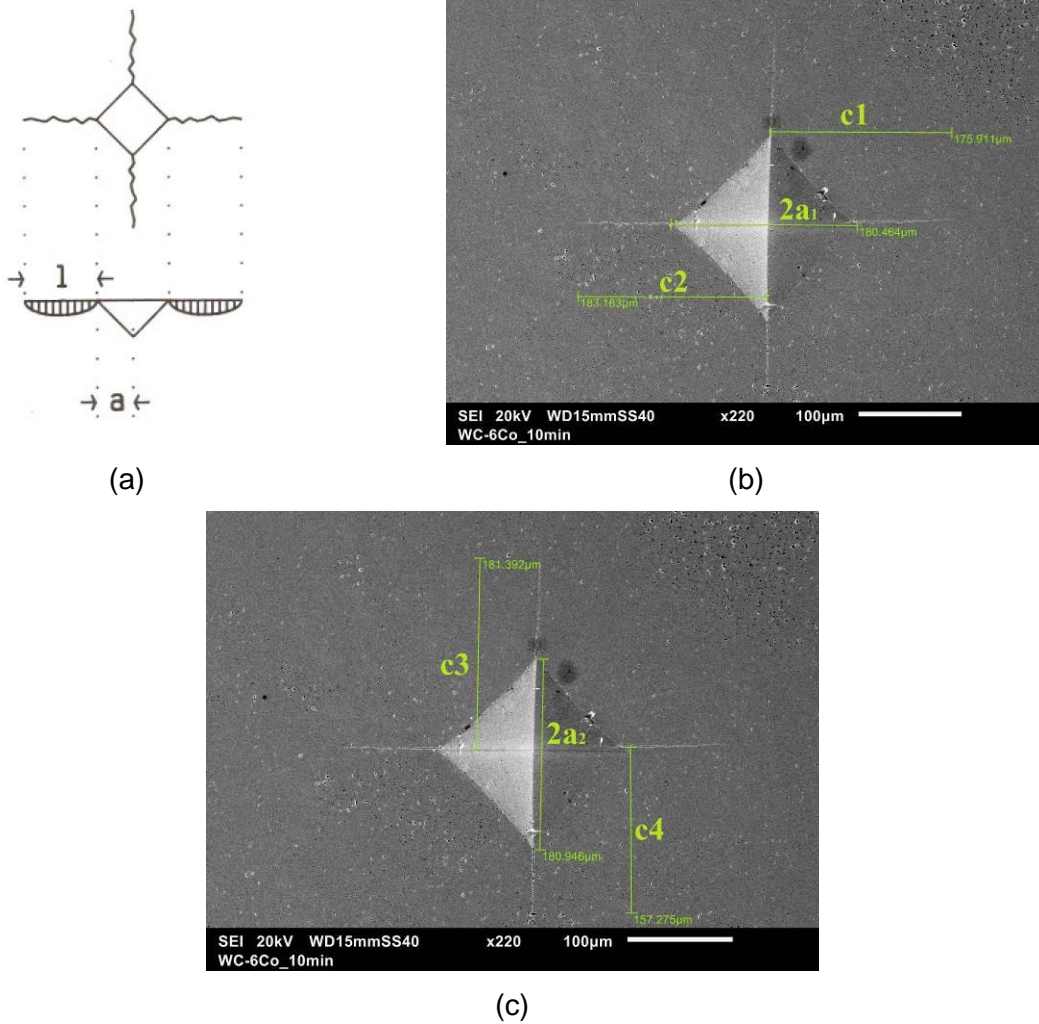


Figura 5 – a) esquema do modelo teórico de Palmqvist (6), b) e c) medidas experimentais feita utilizando o MEV, elétrons secundários.

Foram feitas 5 medidas de dureza em cada amostra, com carga de 10 kgf e 30 kgf. Foram medidas as duas diagonais da endentação ( $2a_1$  e  $2a_2$ ) e o parâmetro  $c$ . Da diferença algébrica entre  $c$  e  $a$  ( $l=c-a$ ) obteve-se o valor do comprimento das trincas ( $l_1, l_2, l_3$  e  $l_4$ ) e sucessivamente o valor soma  $L$  ( $L=l_1+l_2+l_3+l_4$ ). Os valores médios de  $L$  obtidos nas diversas condições são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 – valores médios do comprimento das trincas  $L$  ( $L=l_1+l_2+l_3+l_4$ ) para as amostras sinterizadas e de referência, carga de 10 kgf e 30 kgf.

Valor médio do comprimento das trincas $L$ ( $\mu\text{m}$ )		
	10 kgf	30 kgf
Amostra de referência	$83,6 \pm 16,6$	$269,4 \pm 37,5$
1 min	$119,4 \pm 22,6$	$336,8 \pm 42,6$
5 min	$59,0 \pm 13,3$	$186,0 \pm 27,8$
10 min	$54,7 \pm 12,5$	$200,0 \pm 33,4$

Com base nos resultados de dureza Vickers, antes de utilizar o método de Palmqvist, foi observado que a relação entre os parâmetros geométricos  $l/a$  (tamanho da trinca e metade da diagonal da endentação) tem valores entre 0,25 e 1,25. É importante comentar que através de uma carga suficientemente elevada no ensaio de dureza é possível produzir trincas no material frágil. Para essa composição do metal duro e as cargas de 10 e 30 kgf, essa condição foi obtida e o método de Palmqvist aproxima bem os resultados de  $K_{IC}$  (6). Os resultados são apresentados na tabela 4. Os valores obtidos de  $K_{IC}$  são de acordo com a literatura (5,10,11,12,13).

Tabela 4 – Tenacidade a fratura das amostras sinterizadas via SPS e de referência, com carga de 10 kgf e 30kgf.

		Ref.	SPS 1 min	SPS 5 min	SPS 10min
10 kgf	$K_{IC}$ (MPa m <sup>0,5</sup> )	12,8	11,0	14,5	14,8
30 kgf	$K_{IC}$ (MPa m <sup>0,5</sup> )	12,4	11,4	13,5	14,5

#### Endentação Instrumentada

Para a avaliação utilizando nanoendentação instrumentada, as amostras passaram por um superpolimento em sílica coloidal de 1  $\mu$ m por 15 minutos. Os ensaios foram feitos com carga de 1 N em áreas pré-definidas ao microscópio óptico, do Tribo-indenter Hysitron, como regiões com menor quantidade de poros, mas ainda assim de forma aleatória dentro dessa região. Foram feitas 5 medidas para cada amostra. As endentações foram conduzidas no módulo *High Load* (HL), com tempos de: carregamento de 5 segundos, patamar de 5 segundos e descarregamento de 5 segundos.

A tabela 5 mostra os resultados do módulo de elasticidade obtidos utilizando nanoendentação instrumentada, método de Oliver e Pharr (8). Esse resultados foram obtidos com carregamento de 1 N e a curva de carregamento está apresentada na figura 6.

Tabela 5 – Modulo de elasticidade das amostras sinterizadas via SPS e de referência.

	Ref.	SPS 1 min	SPS 5 min	SPS 10min
E (GPa)	450 $\pm$ 30	380 $\pm$ 15	420 $\pm$ 15	480 $\pm$ 15



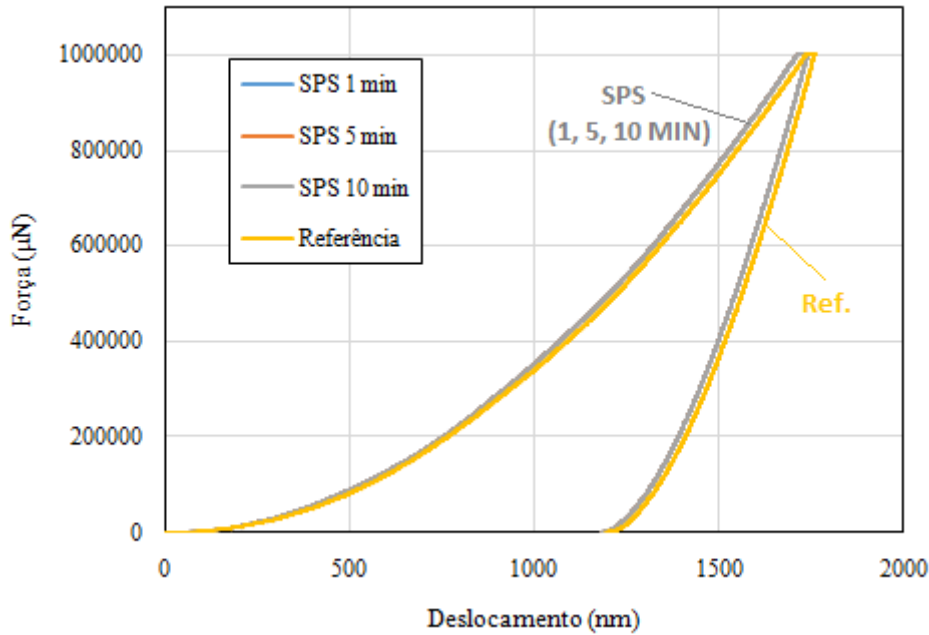


Figura 6 – Curva de carregamento e descarregamento durante o ensaio de nanoindentação instrumentada.

Da figura 6 é possível observar somente duas curvas, enquanto as curvas de carregamento no material produzido por SPS estão sobrepostas.

Já para ser feita a avaliação de tenacidade, há a necessidade de se produzir trincas e utilizar o método de Palmqvist. Com esse objetivo de produzir trincas nos carbonetos foi utilizada uma ponta Berkovich. Essas análises seguiram procedimentos semelhantes a de Casellas et al. (9), que estudou a tenacidade a fratura de um aço ferramenta, produzindo trincas na nanoindentação em carbonetos de cromo através de uma ponta Berkovich. No entanto, na análise conduzida neste trabalho não foi possível usar essa técnica, pois WC-Co não apresentou formação de trincas, mesmo com o carregamento de 2 N, que é a carga limite do equipamento. Como não foi possível observar a fratura nas nanoindentações feitas nas amostras, o cálculo da tenacidade foi conduzido apenas com base nas macroindentações (Vickers).

## CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS ADICIONAIS

Os principais resultados deste trabalho permitiram concluir que:

1. A densidade obtida nas amostras sinterizadas via SPS teve valores crescentes a medida que aumentou o tempo de sinterização, chegando até 97% no caso de um tempo de 10 minutos de patamar. A amostra de referência apresentou quase a total ausência de poros, tendo uma densidade relativa de 99%, considerando uma densidade teórica de 14,8 g/cm<sup>3</sup>.
2. O maior tempo de patamar parece não ter afetado de maneira significativa no tamanho de grão.
3. A macrodureza (10 e 30 kgf) teve valores próximos de 1600 HV para todas as condições. Na nanoindentação não foi possível obter trincas nos carbonetos. Na literatura (9) os carbonetos estudados tem dimensão maiores (10-20 µm) e apresentam valores de  $K_{IC}$  ao redor de 2,2 e 3,7 MPa m<sup>0,5</sup>. Essas duas condições podem justificar a não ocorrência de trinca no carboneto de WC estudado, sendo de dimensões menores, aproximadamente 2-3 µm, e com tenacidade maior, superior a 10 MPa m<sup>0,5</sup>.
4. Com relação a tenacidade a fratura os melhores resultados foram atingidos pela amostra sinterizada via SPS com tempo de 10 minutos. Apesar de mais poros, as condições de 5 e 10 minutos apresentaram maior  $K_{IC}$  que a amostra de referência, embora os resultados tenham sido próximos. Os mesmos valores de  $K_{IC}$  foram obtidos utilizando cargas diferentes (10 kgf e 30 kgf), o que confirma a possibilidade de utilizar o método de Palmqvist independentemente da carga utilizada (6).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e a BRATS LTDA pelo generoso suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) TRENT, E. M.; WRIGHT, P. K. **Metal Cutting**. USA: Butterworth-Heinemann, 2000.
- (2) TOKITA, M.; **Mechanism of spark plasma sintering** Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermomechanical Processing of Advanced Materials, JWRI, Osaka University, Japan, p.69-76, 1997.
- (3) ERIKSSON, M.; RADWAN, M.; SHEN, Z. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 36, p. 31–37, 2013~
- (4) CHA, S. I.; HONG, S. H.; KIM, B. K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 351, p. 31–38, 2003.
- (5) SOLEIMANPOUR, A. M.; ABACHI, P.; SIMCHI, A. Microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 31, p. 141–146, 2012
- (6) SPIEGLER, R.; SCHMAUDER, S.; SIGL, L. S. Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing. **Journal of Hard Materials**, v. 1, n. 3, 1990
- (7) DATRON: (<http://www.datron.com/tools/tools.php>) acesso 20/08/2016.
- (8) OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p.1564-1580, 1992
- (9) CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of carbides in tool steels evaluated by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4277–4286, 2007.
- (10) DIAS, A. M. S. et al. Análise Numérica do Ensaio de Indentação em WC - 6Co Numerical Analysis of Indentation Testing in WC - 6C O. p. 1–10, 2016.
- (11) DIAS, A. M. S.; GODOY, G. C.; MODENESI, P. J. Análise numérica do ensaio de indentação em materiais com comportamento frágil. **Revista Materia**, v. 15, n. 1, p. 056–069, 2010.
- (12) DOI, H. et al. A systematic investigation of elastic moduli of Wc-Co alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 1, n. 5, p. 1417–1425, 1970.
- (13) LLANES, L.; TORRES, Y.; ANGLADA, M. On the fatigue crack growth behavior of WC-Co cemented carbides: Kinetics description, microstructural effects and fatigue sensitivity. **Acta Materialia**, v. 50, n. 9, p. 2381–2393, 2002.

## **MECHANICAL CHARACTERIZATION OF CEMENTED CARBIDE WC-6Co (%wt) MANUFACTURED BY SPS (SPARK PLASMA SINTERING)**

### **ABSTRACT**

*This work aimed to manufacture cemented carbide (WC-6%wtCo) obtained by SPS (Spark Plasma Sintering) process and to carry out the mechanical characterization by hardness and fracture toughness. The material was consolidated at 1100 °C for different holding times (1 min, 5 min, 10 min), in order to evaluate the densification. A reference sample was also used to be compared to SPS. Optical and scanning electron microscopy were carried out to characterize the microstructural features of the samples and mechanical properties were obtained by hardness measurements (micro and macro) and instrumented indentation. The fracture toughness was calculated with the method of Palmqvist. Best results were found in the material sintered by SPS for 10 minutes of holding time, in which 97% of relative density and about 1600 HV<sub>10</sub> was reached.*

**Keywords:** *Cemented carbide, sintering, SPS, fracture toughness, instrumented indentation.*