

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DOS METAIS-DUROS A BASE DE WC COM FASE LIGANTE ALTERNATIVAS Co/Ni/Co-Ni FABRICADOS PELA TÉCNICA DE MANUFATURA ADITIVA PBF-L

Fabio Miranda^{1,2}, fabio.miranda@usp.br
Marcelo Otavio dos Santos^{1,3}, marcelo.santos@maua.com.br
Marcello Vertamatti Mergulhão⁴, mvmergulhao@cti.gov.br
Daniel Rodrigues⁵, daniel@brats.com.br
Gilmar Ferreira Batalha¹, gfbatalh@usp.br

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Depto. de Eng. Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, São Paulo SP.

² Universidade Paulista, ICET – Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia - São Paulo, SP - Brasil.

³ Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul, SP.

⁴ Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, CTI – Campinas, SP – Brasil.

⁵ BRATS – Filtros sinterizados e pós metálicos, Cajamar - SP

Resumo: O objetivo deste trabalho é apresentar a caracterização microestrutural das ligas WC-30Co, WC-30Ni e WC-30(Co, Ni), com alto teor de fase ligante (30% em massa), produzidas pela técnica da manufatura aditiva fusão em leito de pó a Laser (PBF-L). Os corpos de prova de metais-duros foram fabricados a partir da mistura convencional de metalurgia do pó e produzidas sem aglomerantes poliméricos e sem moagem, para preservar os tamanhos dos particulados cerâmicos e metálicos. Um dos grandes desafios deste trabalho foi a escoabilidade a seco das misturas dos WC com as fases metálicas Co, Ni e sua combinação (Co, Ni), onde surgiu a necessidade de desenvolver um dispositivo vibratório para permitir o escoamento e ao mesmo tempo a compressibilidade dos pós metálicos, feitos por um rolo compactador, que pode ter melhorado a redução da porosidade residual, a densidade aparente e a minimização de microfissuras das amostras fabricadas pela técnica PBF-L. Na sinterização direta (PBF-L) para ligas WC-30Co e WC-30(Co, Ni) com densidade de energia superiores a 400 J/mm³, surgiram a fase ϵ - η nas amostras a base de Co, devido à presença de oxigênio (250 a 350 ppm) no sistema. As ligas WC-30(Co, Ni) com fase de ligante alternativa apresentaram menos trincas nas amostras geradas por diferentes níveis de potência (W) em função da velocidade de varredura do laser (mm/s). O substrato ideal para a técnica PBF-L, deveria ser do mesmo material de adição, porém neste trabalho para previsibilidade, foi utilizado um substrato de aço AISI 1020, com coeficiente de dilatação térmica diferente, e isso pode ter contribuído para o aumento das tensões residuais e geração de trincas em algumas amostras. Foram utilizados diagramas de equilíbrios binários e ternários para previsibilidade, após a sinterização direta e o resfriamento rápido, do surgimento das fases combinados com o WC. As ligas de metais-duro com fase de ligante alternativa Ni e (Co, Ni) parecem ser mais promissoras, pois apresentaram poucas trincas na maioria dos corpos de prova e a porosidade aparente foi inferior a 15 μ m, quando comparadas com as amostras de WC-30Co. As ligas WC contendo cobalto (alotrópicas) apresentaram muitas trincas, baixa porosidade e presença elevada de fase ϵ - η , em regiões específicas e isoladas, contribuindo para tensões térmicas e resultando em microfissuras, principalmente para densidades de energia acima de 300 J/mm³.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva, Fusão a laser em leito de pó (PBF-L), metais-duros a base de WC, fases ligantes alternativas e caracterização microestrutural.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, produtos em metais-duros surgiram em 1923; mas somente em 1927, foi produzido para uso em ferramentas de corte pela Krupp AG na Alemanha sob o nome comercial WIDIA; é um material metalocerâmico e processado pela rota convencional da metalurgia do pó, sendo fabricado a partir de carbonetos de tungstênio (WC) e cobalto (Co) (Subin; Merbin; Pradeep, 2022); podendo ser utilizados novos ligantes alternativos, especialmente o níquel (Ni) ou ferro (Fe), combinando dureza e ductilidade resultando em propriedades mecânicas superiores a outras ligas (Roulon, 2019). Na maior parte dos metais-duros a base de WC, utiliza-se o preferencialmente o Co como fase ligante metálica, com teores entre 3 e 30%, em massa, faixa comercial desses produtos para ferramentas de desgastes e conformação mecânica. Isso está relacionado com a molhabilidade, solubilidade e excelentes propriedades da liga WC-Co com relação aos demais ligantes Ni e Fe (Fernandes; Senos, 2011). Na fabricação de produtos em metal-duro, inicia-se primeiramente a preparação da mistura dos pós metálicos, que para a maioria dos casos, são misturados em moinho

Atritor, processo convencional de alta energia de moagem, com tamanhos variando de 0,1 a 50 μm , aglomerados e superfinos para criar peças verdes (compactadas) com densidades na faixa de 55% da densidade teórica. Essas peças verdes compactadas são então sinterizadas em fornos a vácuo e/ou com atmosfera de proteção, gás inertes com nitrogênio ou argônio (Nie; Zhang, 2019). Os inserts de usinagem, com geometrias básicas definidas, com formatos quadrados, triangulares, losangos, entre outras, são produzidos por prensagem uniaxial. Enquanto, as peças cilíndricas, como cilindros para brocas e fresas, são frequentemente produzidas por extrusão e as peças com geometrias complexas, são fabricadas pela técnica Moldagem por Injeção de Pó (MIP) (Yang et al, 2020). Em 1933, foi desenvolvido uma liga WC-Ni com a marca *RENİK*, como substituto da liga WC-Co, pela empresa *Moscow Plant of Rare Chemical Elements*, para munições e armamentos durante a 2ª Guerra Mundial (Konyashin, 2015). Sabe-se que essa fase ligante, o Ni, desempenha um papel importante no comportamento de deformação do metal-duro, e é importante investigar essas novas fases ligantes alternativas e comparar com as ligas tradicionais WC-Co (Toller, 2017). Existem três motivos principais para fabricação de metais-duros com fases ligantes alternativas, focando principalmente a substituição total e parcial do Co, sendo a primeira razão, o preço comercial mais elevado que o Ni e Fe (Miranda *et al.*, 2021); a segunda razão, é devido ao risco de escassez do cobalto que está relacionado com a concentração a nível de país da produção mundial de matérias-primas primárias, denominada como matéria-prima crítica, incluindo os aspetos ambientais, a contribuição da reciclagem, matérias-primas secundárias, a substituição, a dependência das importações e as restrições comerciais em países terceiros; e a terceira razão, está relacionada à manipulação e exposição ao cobalto na forma de pó, que podem causar diferentes formas de doenças pulmonares, desde asma a pneumonias intersticiais, causadas pelas poeiras respiráveis e inaláveis (Miranda *et al.*, 2022). A técnica por fusão em leito de pó a Laser (PBF-L) é uma alternativa promissora para ligas de tungstênio; no qual os pós metálicos são depositados e fundidos seletivamente por um Laser controlado por computador, camada por camada (Li *et al.* 2019). Uma das vantagens dessa técnica PBF-L é a capacidade de fabricar componentes de ligas a base de tungstênio de formas complexas e para pequenas dimensões, algo que não pode ser facilmente fabricado pelas técnicas tradicionais como fundição, forjamento, usinagem e a metalurgia do pó convencional (Sidambe *et al.*, 2018). A manufatura aditiva (MA) pode ser um processo de fabricação alternativo para metais refratários de alto ponto de fusão e a técnica PBF-L pode apresentar algumas vantagens na produção de peças metálicas com estruturas externas e internas complexas (Wang *et al.*, 2017). A técnica PBF-L vem sendo utilizado com maior frequência por diversos setores industriais para reduzir os custos de produção de componentes com topografia ou formatos complexos, principalmente para fabricação de componentes mecânicos de alto valor agregado e baixo volume. No entanto, nem todos os materiais são adequados para este processo, envolvendo a rápida fusão e solidificação localizada. O tungstênio apresenta dificuldades devido à alta temperatura de fusão (Campanelli, 2019).

2. MATERIAIS E MÉTODOS SINTERIZAÇÃO DIRETA POR FUSÃO EM LEITO DE PÓ (PBF-L)

As ligas, preparadas por balanço de massa, em estudo, foram: (I) WC-30Co, (II) WC-30Ni e (III) WC-30(Co, Ni), com alto teor de fase ligante (30%), e o restante, WC (70%). Os pós metálicos foram misturados e homogeneizados por meio de um agitador convencional, de palhetas, durante 2 horas usando álcool etílico absoluto; para evitar a quebra ou redução dos particulados de WC e o amassamento dos pós metálicos de Co e Ni. As Figuras 1(A) e (B), apresentam imagens do MEV dos pós metálicos das ligas WC-30Co e WC-30(Co, Ni); na comparação de mesma imagem, é visto o BEI (elétrons retroespalhados) e o SEI (elétrons secundários), respectivamente, é evidente a identificação das partículas claras (WC) das partículas mais escuras Co (eletrolítico) na Fig. 1(A) e na Fig. 1(B), o Ni (carbonila) no formato esponja.

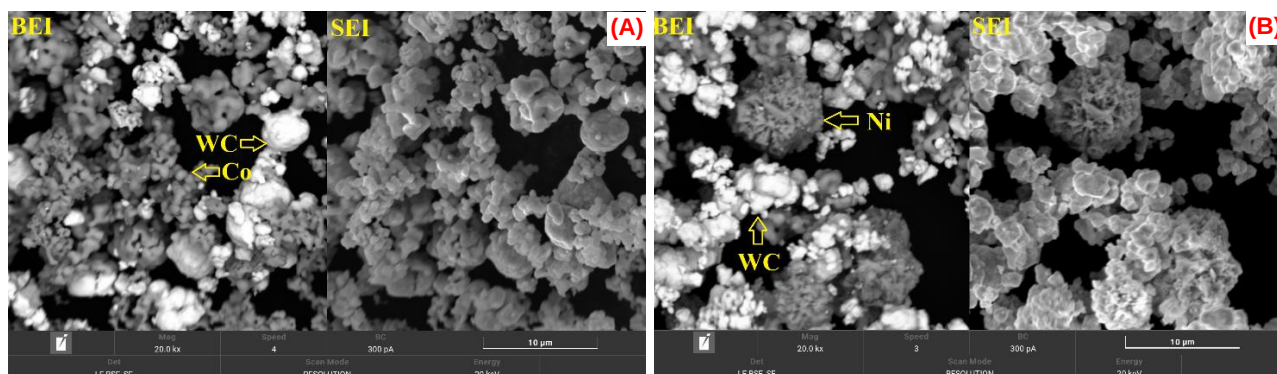


Fig. 1 Imagens de MEV (A) BEI e SEI da mesma liga WC-30Co. (B) BEI-SEI da mesma liga WC-30(Co, Ni).

Este processo de sinterização direta PBF-L, elimina as etapas de moagem, peneiramento, aglutinação de parafina ou poliméricos, pré-sinterização em fornos de hidrogênio, pré-usinagem, quando comparado com o processo convencional da rota de fabricação de metal-duro. A impressão dos pós metálicos foi realizada numa máquina da *Omnitek* modelo 160,

da empresa *Omnitek Tecnologia* (Brasil), Fig. 2(A), sinterização direta, pela técnica PBF-L. Em comparação com o processo de compactação convencional de peças a verdes usando uma matriz metálica e prensa uniaxial, a seção transversal do leito de pó, no sistema de sinterização direta é muito maior, portanto, é difícil ou quase impossível fornecer ao leito de pó uma alta pressão em uma placa plana. Para isso, foi desenvolvido um rolo compactador e acoplado no dispositivo de deposição de pó, para espalhar o pó por meio de seu movimento de translação e rotação que pode ao mesmo tempo comprimir, Fig. 2(B) e 3(A). Nesta operação do rolo compactador, o pó metálico escoia por baixo do recipiente fluidizador que ao mesmo tempo é espalhado e compactado, Fig. 2(C) e (D). Com relação a investigação dos parâmetros de processo PBF-L, Fig. 3(D), as faixas foram criadas, usando potências do laser em função da velocidade de varredura. A velocidade de varredura foi variada de 50 a 150 mm/s, mudando o tempo de exposição do laser ($P=500\text{ W} - 100\%$) enquanto mantém a distância entre linhas de varredura ($H_s=80\text{ }\mu\text{m}$) e espessura de camada do laser, em seu valor mínimo de altura $I_z=30\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro focal Laser $140\text{ }\mu\text{m}$, Fig. 3(B). A densidade de energia aplicada nas ligas de metais-duros pode ser calculada através da expressão (Uhlmann *et al.*, 2015; Aramian *et al.*, 2020).

$$E_V = \frac{P_L}{v_s \cdot h_s \cdot I_z} \quad (1)$$

Onde: E_V (J/mm^3) equivale a densidade de energia que relaciona Potência (P_L) com velocidade de varredura (v_s), distância em trilhas (h_s) e a espessura da camada (I_z). Na câmara de sinterização, é adicionado um fluxo contínuo de 0,3 litros por minuto, de argônio de alta pureza, Fig. 2(C), ou seja, não é processamento a vácuo e há presença de oxigênio no sistema, que variou de 250 a 350 ppm. A Figura 3, ilustra o esquema dos parâmetros de processo aplicados para a configuração experimental para os diferentes níveis de parâmetros, aplicados nas ligas WC-30Co, WC-30Ni e WC-30(Co, Ni). Os parâmetros de sinterização direta, Fig. 3(D), foram embasados nos experimentos de Uhlmann *et al.* (2015).

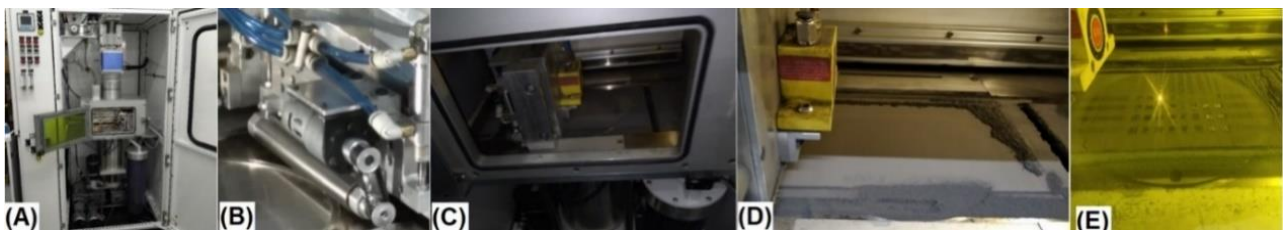


Fig. 2(A) máquina de sinterização OmniSint-160, (B) Dispositivo de vibração para escoabilidade do pó acoplado com rolo compactador; (C) Câmara de sinterização; (D) espalhabilidade e compressibilidade da mistura no leito de pó; e (E) sinterização direta para os diferentes níveis de parâmetros $P_L(W) \times v_s(\text{mm/s})$, apresentado na Fig. 3(D).

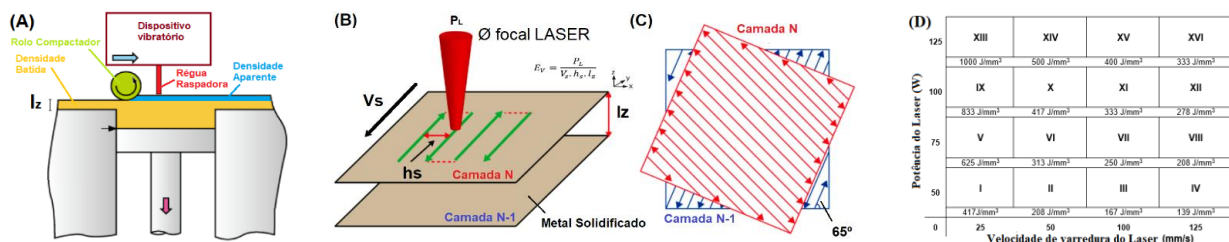


Fig. 3(A) Figura esquemática do dispositivo de vibração com rolo compactador; (B) estratégia de varredura em zigue-zague, adaptado de (Ulmann *et al.*, 2015), (C) estratégia de deposição de monocamada com rotação de 67° , e (D) Estratégia de sinterização direta, via PBF-L para as amostras geradas por diferentes níveis de fatores ($P_L \times V_S$).

As amostras obtidas pela técnica PBF-L resultaram em medidas equivalente a $1,0 \times 5,0 \times 5,0\text{ mm}$, equivalente a 40 camadas de deposição de espessura, Fig. 2(E). Após da sinterização direta, as amostras foram embutidas em baquelites e lapidadas em politrizes giratórias, com pastas de diamante 25, 15, 9, 6, 3 e $1\text{ }\mu\text{m}$. Foram realizadas as análises de porosidade aparente, conforme determinação da norma ASTM B276 e análise microestrutural por microscopia óptica ($1.000\times$), conforme norma ASTM B657. Além disso, micrografias no MEV foram realizadas para melhor evidência da fase α (WC). Para análise das microestruturas, se fez necessário o ataque químico eletrolítico e devido à alta resistência a corrosão das ligas de metais-duros, com 5 Volts, a 5 segundos com o reagente químico chamado *Murakami*, 10 g de ferrocianeto de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e 10 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvidos em 100 cm^3 de água destilada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentadas as Fig. 4(A), 5(A) e 6(A), evidenciando as características das porosidades das amostras WC-30Co, WC-30Ni e WC-30(Co, Ni), respectivamente, com base nos parâmetros das potências (W) em função das velocidades de varredura (mm/s).

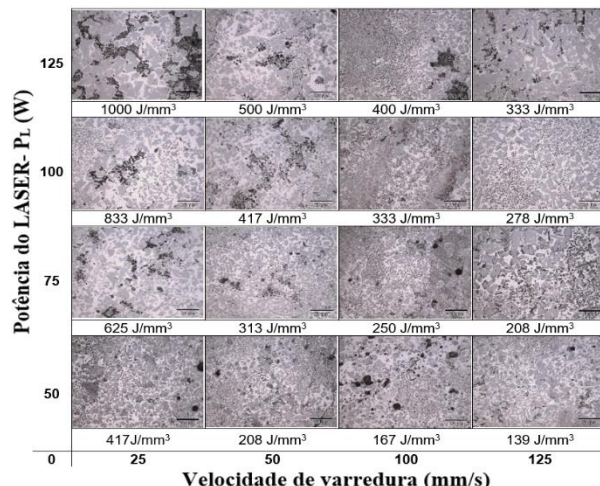
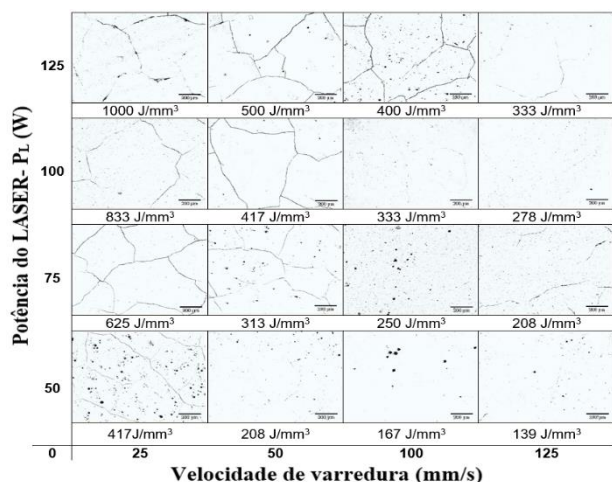


Fig. 6 (A). Características das microporosidades das amostras WC-30Co, (MO 100x) e (B) caracterização microestrutural e tamanho de grão dos carbonetos de WC da liga WC-30Co (MO 1.000x), geradas por diferentes níveis de fatores de energia.

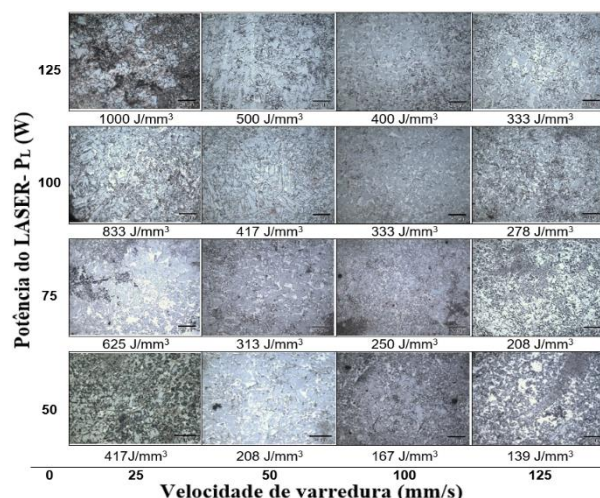
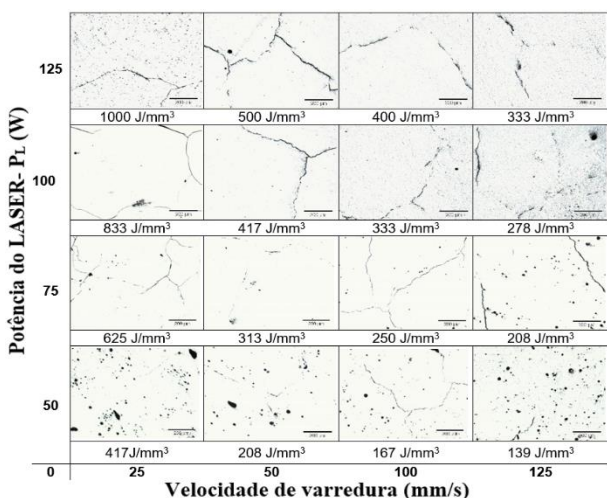


Fig. 5 (A). Características das microporosidades das amostras WC-30Ni (MO-100 x) e (B) caracterização microestrutural e tamanho de grão dos carbonetos de WC da liga WC-30Ni (MO-1.000 x), geradas por diferentes níveis de fatores de energia.

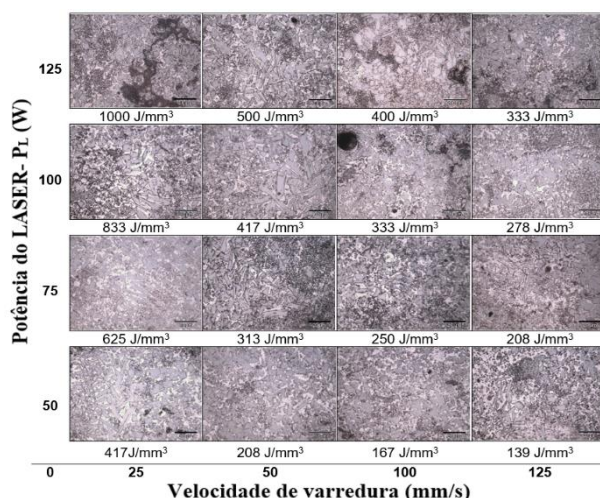
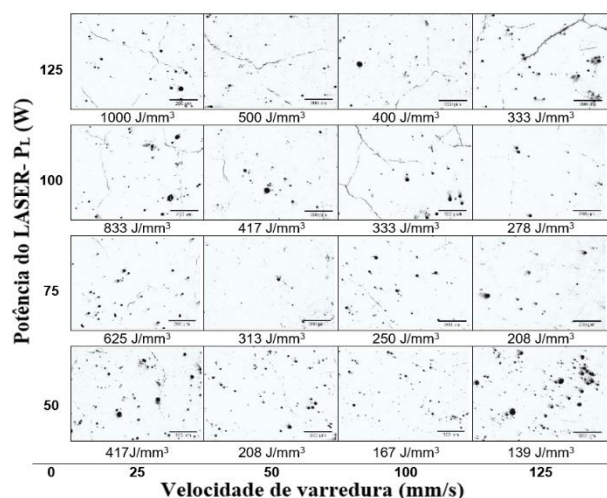


Fig. 6 (A). Características das microporosidades das amostras WC-30(Co,Ni) (MO - 100x) e (B) caracterização microestrutural e tamanho de grão dos carbonetos de WC da liga WC-30(Co-Ni) (MO - 1.000x), geradas por diferentes níveis de fatores de energia.

Percebe-se nas Figuras 4(B), 5(B) e 6(C), que a presença de alguns defeitos como microporosidades, compostos fragilizantes e crescimento anormal dos grãos de WC, podem comprometer as propriedades mecânicas e físicas, sendo, por isso, tão importante o controle do seu processamento metalúrgico e análise metalográfica. Além da revelação dos

contornos dos grãos de WC, é evidenciada a presença de fases fragilizantes, W_2C e fase eta- η (W_3Co_3C), finas, grosseiras e dispersas para ligas a base de WC-Co / WC-(Co, Ni) e para ligas de WC-Ni, somente o composto frágil W_2C . Como se verifica nas Fig. 7(A) liga WC-30(Co, Ni) e Fig. (B) liga WC-30Co, há porosidades que podem estar relacionadas com as combinações de potência e velocidade de varredura do feixe de laser. Neste caso, as porosidades aparentes são classificadas do tipo A (micro porosidades, inferior a 10 μm) e B (micro porosidades, quando estão compreendidas entre 10 e 25 μm), de acordo com a norma ASTM B276. Acima de 25 μm , são classificadas como macro porosidades. Na Fig. 7(A) há uma zona afetada pelo calor, claramente marcada pela frente de solidificação, está localizada abaixo da poça de fusão, *keyhole* (tipo de defeito denominada de fechadura de porta), onde ocorre crescimento anormal dos grãos de WC. Enquanto na Fig. 7(B) e (C), apresenta uma região rica da fase ligante (Co), percebe-se a presença e a formação inicial dos poros do Tipo B (até 20 μm), devido a evaporação da fase ligante na sinterização direta a laser. Uma anomalia que ocorre na microestrutura, durante a sinterização direta das ligas de metais-duros, é a perda de carbono devido à alta energia envolvida no processo PBF-L (Lee et al., 2022), que consequentemente gera a formação de fase eta- η (W_4Co_3C), ou W_2C , em pontos específicos, que são fases fragilizantes e que contribuem para gerações de macro e microtrincas, devido às tensões residuais internas. No caso das ligas a base de WC-Ni, surge a fase W_2C , que é um carboneto empobrecido de carbono, com formato arredondado e não hexagonal prismático. Devido à perda de carbono, a densidade relativa e a dureza reduzem significativamente. As partículas de WC, que são diretamente expostas a um feixe de laser podem ser desintegradas, em tungstênio e carbono, como resultado do excesso de energia, se dissolvem (Lee et al., 2021).

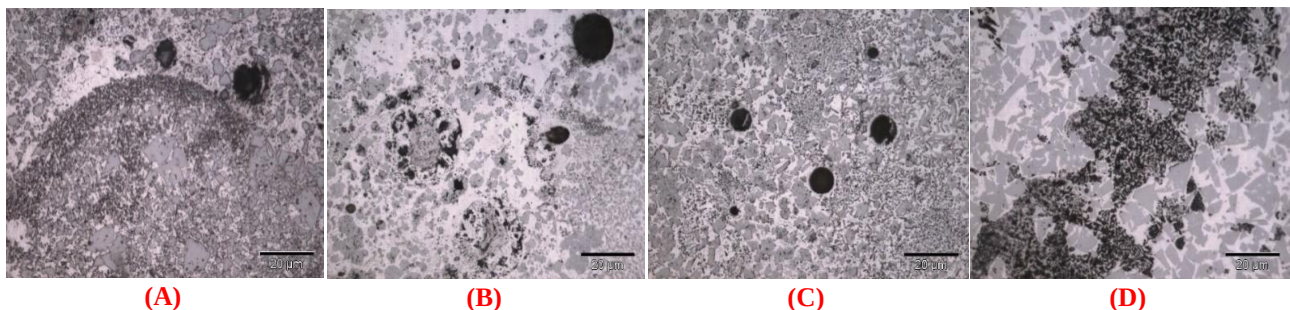


Fig. 7 (A) Interface da deposição de camada a camada, não homogênea, com zona afetada pelo calor da liga WC-(Co, Ni) com parâmetros: $P_L=150W$, $v_s=150$ mm/s e $E_v=347$ J/mm³; (B) Formação dos poros do tipo B (20 μm), devido a posição de foco do laser, da amostra 3 da liga WC-Co com parâmetros: $P_L=50W$; $v_s=125$ mm/s e $E_v=167$ J/mm³; Fig. (C) microporos do tipo B devido à evaporação da fase ligante, liga WC-Co com parâmetros: $P_L=50W$; $v_s=50$ mm/s e $E_v=417$ J/mm³; e Fig.(D) fase eta- η e dendritas, liga WC-Co com parâmetros: $P_L=150$ W, $v_s=50$ mm/s - $E_v=1042$ J/mm³.

A principal causa do surgimento da fase eta- η nos corpos de provas, é devido a presença de oxigênio dentro da câmara de sinterização, mesmo com o fluxo contínuo de argônio (0,3 l/min) no sistema, é impossível a isenção total; e o teor de carbono depende desta atmosfera, durante a sinterização e, portanto, o balanço de massa do carbono não pode ser totalmente controlado, ocorre a descarbonetação. Contudo, surgem as incertezas no controle das microestruturas, em consideração aos diagramas de fases e ternários das ligas WC-Co e WC-Ni. Os diagramas de fases, binários (Fig. 8) e ternários (Fig. 9 e 10) para os metais-duros a base de Co e Ni, permitem entender os parâmetros de sinterização direta, a formação das microestruturas e consequentemente as propriedades (Konyashi e Ries, 2022).

Na Fig. 8(A), é apresentada o diagrama Ni-Co, solução líquida homogênea composta por átomos de Co e Ni. No qual o Ni é uma solução sólido substancial. Por exemplo, na proporção 1:1 da fase ligante (Co, Ni), em que é previsto uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), abaixo de 1470 °C, são mutuamente solúveis entre si no estado sólido, para uma fase ligante contendo 50 % em massa igualmente para Co e Ni. Esta solubilidade total só ocorre, pois o Co e Ni apresentam os raios atômicos (125 nm) e a valência (+2) idênticos. No entanto, na eletronegatividade, apresentam uma pequena diferença (Co = 1,88 e Ni = 1,91); mas estão próximo e tendem a agir como se fossem quimicamente idênticos, o que resulta em ligações químicas e constituem um excelente exemplo de uma série de ligas de solubilidade completa (Abbaschian; 2009). Neste diagrama isomorfo Ni-Co, percebe-se que o Co (100% puro) possui duas formas alotrópicas ϵ (HC) e α (CFC), possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) até 427°C (ϵ -Co) e o Ni- α possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). Para concentrações abaixo de 50% em massa de Co no Ni tem-se uma solução sólida CFC (Ni, α -Co), após transformação alotrópica CFC, e a partir de determinados teores, pode-se fazer com que a liga de Co apresente uma estrutura cristalina cúbica estável em altas temperaturas, 760 a 980 °C ou mesmo em temperatura ambiente (Fernandes; Senos, 2011; Mannesson, 2011; Okamoto et al., 2016). Na Figura 8(B), um pseudo-diagrama a base de W por fase líquida é apresentado; há um ponto de eutético ~1300 °C, sendo favorável para a fusão da fase ligante Co, Ni e (Co, Ni), devido à grande redução da temperatura de sinterização com a formação da fase líquida (Fernandes; Senos, 2011), essa foi uma das razões para escolha da composição química com alto teor de fase ligante 30% em massa, da faixa comercial do produto.

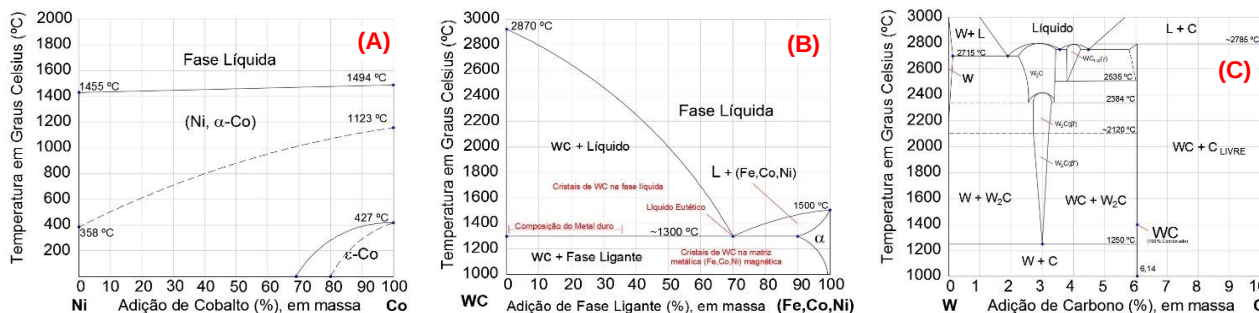


Fig. 8(A) Diagrama isomorfo para combinação Ni-Co, adaptado de ASM (1998), (B) Diagrama pseudo-binário da liga WC-Co, Ni e (Co, Ni), adaptado de Fernandes e Senos (2011); e (C) Diagrama binário W-C, de Okamoto et al. (2016).

Foi proposto um diagrama de fases no sistema W-C, Fig. 8(C), para avaliar com mais precisão a combinação do C (negro) com o W. O W pode formar dois carbonetos: $WC_{0,5}$ (denominado β - W_2C , hexagonal compacta HC) e $WC_{estável}$ rico em C (6,14% C em massa combinado com o W, fase cúbica de face centrada CFC) (Fernandes; Senos, 2011). Observa-se no diagrama binário W-C a partir de 6,14% em peso de carbono, o excedente, resultará em carbono livre e antes, ocorre a combinação do carbono com o tungstênio com 6,14% C (percentual em massa); mas percebe-se que não há solubilidade do W no C, podendo resultar em dois carbonetos identificados pelo diagrama, o W_2C (carboneto pobre em carbono) e o próprio WC (carboneto rico em carbono), este último com um teor de carbono de pouco mais do que 6,14% em massa. Com o WC empobrecido de carbono, nas ligas de metais-duros, abaixo de 6% de C, surgem a formação de compostos intermetálicos fragilizantes, ou precipitados, na fase líquida, que no geral é desfavorável para a diminuição da temperatura no ponto eutético. Carbonetos ricos em C, na região do diagrama de fase WC + Líquido, Fig.8(B), durante a sinterização por fase líquida, promove a dissolução parcial, difusão e precipitação de particulados de WC na solução líquida, resultando em o crescimento dos grãos de WC; o efeito disto, será a presença de grãos grosseiros e anormais de WC em função do aumento da temperatura (Mannesson, 2011).

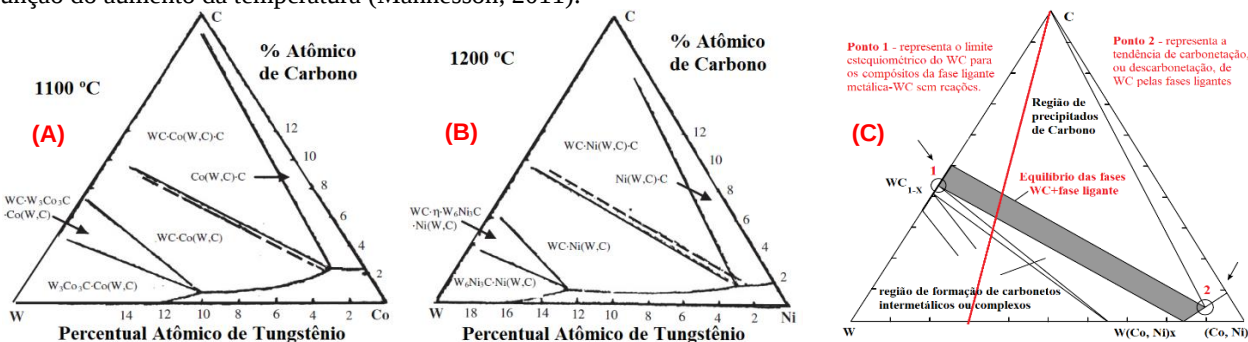


Fig. 9 - Seções isotérmicas para ligas ternárias (A) W-C-Co e (B) W-C-Ni: As linhas tracejadas representam as composições teóricas dos metais-duros com as respectivas fases ligantes Co e Ni; (C) Detalhamento de uma seção isotérmica para um diagrama de fase ternário W-C-(Co, Ni) na proporção 1:1, adaptado (Fernandes; Senos, 2011)

A razão para a formação da fase η metaestável é possivelmente devido à sua menor energia superficial em comparação com WC, significando que em resfriamentos relativamente baixos sua formação seria energeticamente favorecida; mas com resfriamento relativamente rápidos, a quantidade de transformação é severamente limitada, resultando em uma alta fração de fase η retida, relativamente poucos grãos de WC anormais (Vreeswijk et al. 2021). Muitas investigações sobre o sistema W-C-Co, Fig. 9(A), deixaram de usar apenas a metalografia clássica e a difração de raio X (DRX), para combinar informações obtidas experimentalmente com o aspecto termoquímico, para definir os limites das fases de equilíbrio. Na Fig. 10(A) e (B), apresentam os diagramas ternários isotérmicos evidenciando compostos fragilizantes para as ligas W-C-16Co e W-C-15Ni. No entanto, a presença e o surgimento de fase η nas ligas de metais-duros, durante a sinterização direta e com resfriamento rápido não pode ser explicada (Fernandes; Senos, 2011).

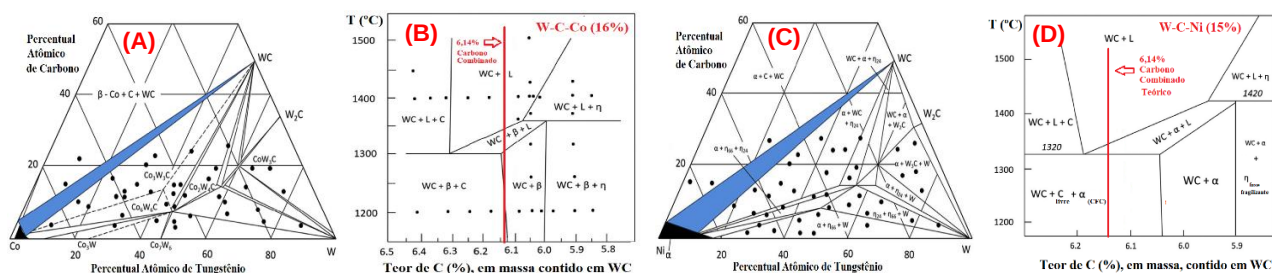


Fig. 10 (A) Seção de um diagrama ternário W-C-Co a 1000° C, a faixa azul indica a região bifásica que não apresenta C_{livre} e fase eta- η . (B) Corte vertical do diagrama de fases W-C-Co através do ângulo de carbono para o metal duro WC-16%Co; a linha vermelha, em destaque, indica o teor de carbono estequiométrico em WC. (C) Seção de um diagrama de fases W-C-Ni a 1300 °C.; e (D) Seção vertical do diagrama de fases W-C-15%Ni, em massa de Ni, através do ângulo de carbono.

Nos experimentos de sinterização direta para as ligas de WC-Co pela técnica PBF-L, podem resultar em defeitos microestruturais característicos, como trincas, poros, fases fragilizantes indesejadas, como a fase eta- η e crescimento anormais dos grãos de WC, devido à heterogênea da entrada de energia (aporte térmico) e os altos gradientes térmicos (Schwanekamp *et al.* 2022), conforme apresentada na Figura 11 (A), (B), (C) e (D). Para algumas amostras da liga WC-Co, com parâmetros de $v_s=50$ mm/s fixados e em comparação com as diferentes potências, sendo 100 W e 125 W, por exemplo, estão localizadas no campo de fase WC+L, Fig. 10 (B), no instante que o Laser passar por um determinado ponto da mistura e funde; no resfriamento rápido, adentra no campo WC+ β_{Co} +L (considerando que há perdas do carbono que inevitavelmente reage com o oxigênio retido na câmara de sinterização), os grãos de WC empobrecidos de carbono, são nucleados, precipitados e há o crescimento dos grãos pela adoção da composição eutética, de modo que a primeira fase sólida a se formar é a fase eta- η e ao mesmo tempo com o resfriamento rápido, abaixo de 1300 °C, a microestrutura resultante, estará rica em fase eta- η , conforme evidenciado na Fig. 11(A), (B), (C) e (D), liga WC-30Co. A redistribuição de soluto no líquido e no sólido obedece aos valores previstos pelos diagramas de fase WC – fase ligante, porém isto só ocorre com o resfriamento muito lento, mas na manufatura aditiva pela técnica PBF-L, não ocorre em condições normais de solidificação (Vreeswijk *et al.*, 2021). Essas condições fora de equilíbrio, tende à zonamento, ou microsegregação elevada, reforço da matriz metálica pelo WC, conforme apresentado na Fig. 12(A) e (B) para liga WC-30(Co, Ni).

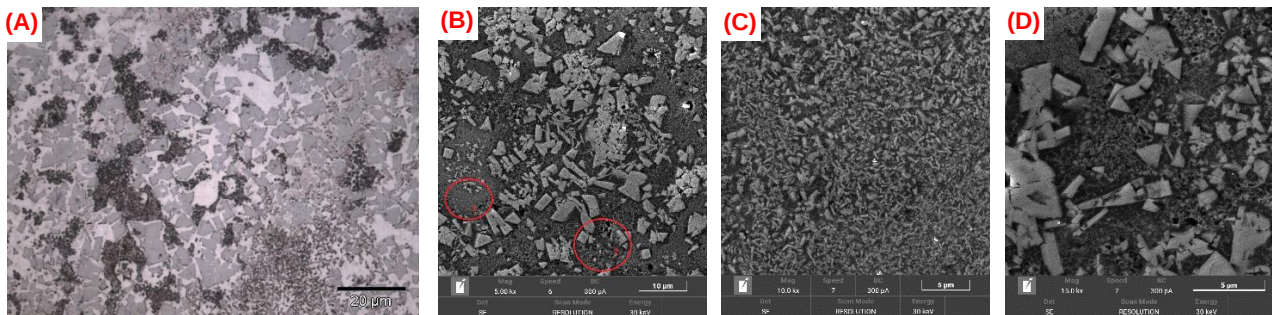


Fig.11 (A). MO (1.000 x) da liga WC-30Co, com grãos WC irregulares e com a presença de fase eta- η ; (B) MEV (5.000x) da mesma liga nucleação e microsegregação de WC; (C) região 1 da Fig.(B) grãos de WC reprecipitados na fase ligante (10.000x); (D) região heterogênea, ponto 2 da Fig.(B) (15.000x), parâmetros: $P_L=100$ W, $v_s=100$ mm/s e $E_v= 333$ J/mm³.

Outros efeitos indesejados que ocorreram na sinterização direta (PBF-L) foram as microtrincas que surgiram devido às tensões térmicas/residuais, principalmente para energias acima de 300 J/mm³, que podem estar relacionadas com a evaporação da fase ligante, Co, Ni e (Co, Ni), com a alteração da composição química inicial no balanço de massa e a formação das fases fragilizantes, conforme apresentados nas Figuras 13(A), (B) e (C). Os coeficientes de dilatação térmica entre o WC ($E = 696$ GPa e $\alpha=5,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e o substrato AISI 1020 ($E = 210$ GPa e $\alpha=14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) são diferentes e podem contribuir para o surgimento de microtrincas (Ribas, 1991). Devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica do WC e do Co desenvolvem-se tensões térmicas na composição do metal-duro, durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização. A contração térmica do Co, é de aproximadamente 3 vezes maior que o do WC, surgindo tensões internas de compressão na fase carboneto e tensões internas de tração, na fase ligante. As tensões internas de compressão no WC crescem com o aumento do teor de ligante, valendo, dependência linear $\sigma = 13(\%Co)$ entre as tensões de compressão (em MPa) na fase do WC e o teor de cobalto. Este estado de tensões introduzido durante o resfriamento pode ser modificado por tratamentos térmicos (Batalha, 1987). As tensões térmicas com base no coeficiente de dilatação são apresentadas na Fig. 12(C). Outra hipótese é que para as ligas contendo cobalto, alotrópico; acima de 427 °C apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), no super resfriamento, modifica para a estrutura hexagonal compacta (HC), diferentemente do níquel (CFC), que permanece no super resfriamento.

Nas amostras com baixa energia de densidade volumétrica, abaixo de 167 J/mm³, ocorreram falta de fusão e porosidades do tipo B, Fig. 13(B), contribuindo para formação de trincas. Para as 3 ligas estudadas, com fase ligante 30 % em massa, percebeu-se a dissolução quase total dos carbonetos de tungstênio na fase líquida e durante o super resfriamento, ocorrendo precipitação e um crescimento anormal dos particulados de WC. A Figura 13 (C) e (D) apresenta o modo de solidificação de planar para célula para as ligas de carboneto à base de WC-Ni. Quanto maior o super-resfriamento constitucional na fase de ligação, mais fácil será a nucleação de grãos colunares e dendritas equiaxiais na região rica em Ni.

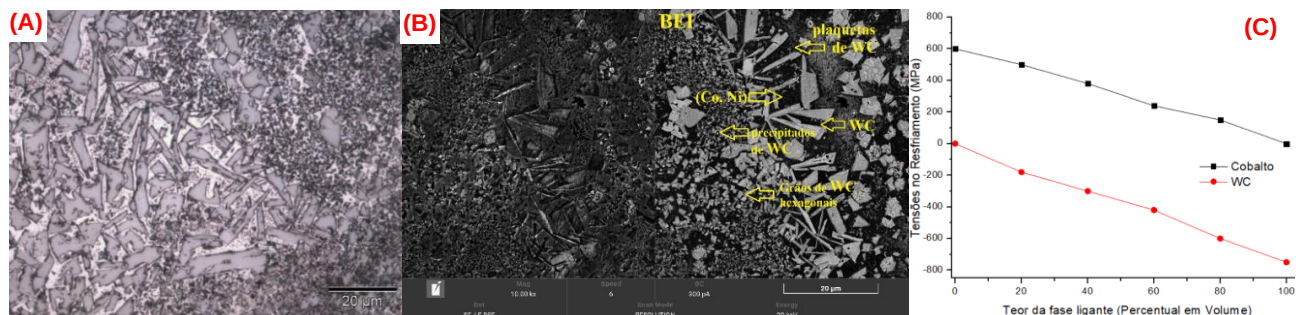


Fig.12 (A). MO (1.000 x) liga WC-30(Co, Ni), com grãos WC hexagonais irregulares e no formato plaquetas, (B) SEI (10.000x) da mesma liga, regiões com microsegregação e BEI da mesma liga, destaque para WC (claro) com parâmetros de sinterização direta: $P_L=100W$, $v_s=100mm/s$ e $E_v= 333 J/mm^3$. (C) Tensões internas residuais medidas à temperatura ambiente nas ligas de metais-duros, adaptada de Batalha (1987).

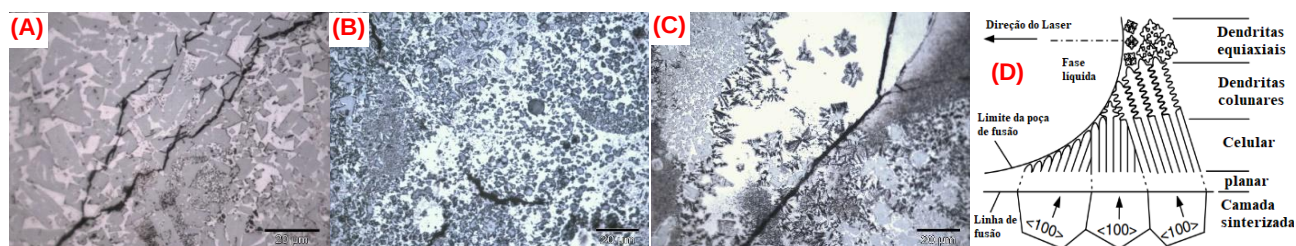


Fig. 13(A). Microtrincas múltiplas (transgular e intragular) da liga WC-30Co, $P_L 75 W$; $v_s=50 mm/s$ e $E_v=625 J/mm^3$; (B) Falta de fusão e microtrincas da liga WC-30Ni; $P_L=50W$; $v_s=100mm/s$ e $E_v=208 J/mm^3$. (C) Carbonetos na forma de dendritas em uma região rica em Ni, da liga WC-30Ni com parâmetros $P_L=150W$, $v_s=100mm/s$ $E_v=521 J/mm^3$; e (D) Modelo esquemático da formação de dendritas equiaxiais, através da zona de fusão, na região rica em Ni, e super-resfriamento constitucional no modo de solidificação rápida.

O crescimento anormal do carboneto WC pode comprometer o desempenho do produto, por exemplo, se for uma ferramenta de corte para usinagem, isso deve ser evitado, são desejáveis os grãos de WC finos. Porém, para ferramentas de corte e conformação, grãos grosseiros podem ser interessantes, exigências de impacto e tenacidade. Esse mecanismo não está completamente compreendido, justificando ainda muitas pesquisas sobre este crescimento anormal de grão. No entanto, o mecanismo de crescimento de grãos de WC a partir de uma fase ligante a base de Co, Ni ou Co-Ni em solução sólida é identificado, conforme apresentado na Fig. 14(A), (B) e (C) (Vreeswijk *et al.*, 2021).

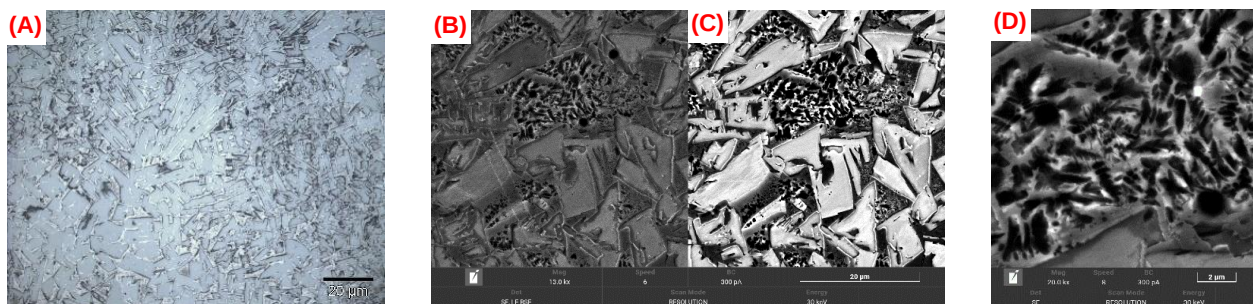


Fig.14 (A) MO da WC da liga, com grãos hexagonais grosseiros e anormais da liga WC-30Ni, (B) SEI e (C) BEI (13.000 x) da mesma liga, destaque para região clara WC (10.000x); (D) região escura, reforços por precipitação na fase ligante Ni (dendritas). Parâmetros: $P_L=150W$, $v_s=100mm/s$ e $E_v=521J/mm^3$.

A presença de carbono não combinado com W, pode causar a incidência de grafite livre, que fragiliza e reduz as propriedades do produto. Porém, a ausência de carbono, que combinou com o oxigênio da câmara de sinterização direta (média de 300 ppm) pode levar à formação do carboneto pobre em carbono (W_2C) que por sua vez reage parcialmente com o Ni para formar o Ni_2W_4C (carboneto ternário). Por fim, o controle do teor de carbono das misturas das ligas WC-Ni evita a formação desses compostos fragilizantes e seu efeito negativo é na densificação durante a sinterização direta (Serkhane-Ouabadi, 2022). Poucos estudos sobre a fabricação de metais duros e/ou cermets utilizando técnicas PBF-L foram relatados, principalmente no Brasil. Dos poucos trabalhos relatados ou publicados, evidenciaram a formação de trincas, crescimento de dos grãos de WC, descarbonetação e alteração de composição resultando em degradação das propriedades mecânicas (Subin; Merbin; Pradeep, 2022).

5. CONCLUSÕES

Devido ao alto custo do cobalto, o trabalho teve como objetivo analisar o comportamento microestrutural e porosidade aparente das ligas metais duros a base de níquel e substituição na proporção 1:1 de (Co, Ni), fases ligantes alternativas no processo de sinterização direta pela técnica PBF-L da manufatura aditiva, dependendo da densidade de energia de volumétrica (Ev) em função dos parâmetros de exposição, que relaciona a velocidade de varredura (vs), a distância entre trilhas (hs) e a espessura de deposição de camada (Iz), permitiu chegar nas seguintes conclusões:

- I. A compactação das misturas WC-30Co, WC-30Ni e WC-30(Co, Ni), pelo rolo compactador melhorou a densidade de empacotamento, minimizando a porosidade e a incidência de maiores microtrincas;
- II. As amostras apresentaram suficientemente densas, porém foram inevitáveis microtrincas e porosidades do tipo A e B, de 10 a 25 μm . Assim, como o crescimento anormal dos grãos WC, bem como a formação indesejada de fases eta- η , para ligas a base de Co acima de 400 J/mm³.
- III. As amostras de WC-30Co apresentaram boa molhabilidade do Co no WC pela técnica PBF-L; mas foi a liga que apresentou o maior número de trincas nas amostras. Nas microestruturas, apresentaram grãos do tipo bimodal com granulometria fina à grosseira.
- IV. As amostras WC-30(Co, Ni) apresentaram menores quantidades de microtrincas quando comparadas com as ligas WC-30Co e WC-30Ni, na técnica PBF-L, sendo possível escolher os melhores parâmetros PBF-L de 200 a 300 J/mm³ e sinterizar em uma única etapa, para velocidades de varredura LASER, de 50 a 100 mm/s. Nas microestruturas das amostras, foram evidenciados grãos dos tipos plaquetas.
- V. As amostras de WC-30Ni apresentaram nas microestruturas, grãos grosseiros hexagonais com reforços por precipitação na fase ligante. Crescimento anormal dos grãos de WC com nucleação homogênea.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à BRATS Filtros Sinterizados e pós metálicos pelo uso do laboratório de preparação metalográfica e o uso microscópio ótico (MO), a Omnitek Tecnologia pela parceira e uso do equipamento *OmniSint* 160 e ao Instituto de Tecnologia Mauá pelo uso do microscópio MEV EDS, Fundação de Amparo Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) Proc. 20/09163-3, VINCULADO À RTI 2019/25707-6), nossos sinceros agradecimentos.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho e declararam não ter conflitos de interesse com este trabalho.

8. REFERÊNCIAS

- Abbaschian, R.; Abbaschian, L.; Reed-Hill, R.E. (2009) *Physical Metallurgy Principles*. 4.ed. Canada: Cengage Learning, p. 267, 2009.
- Aramian, A.; Razavi, M.; Sadeghian, Z.; Berto, F. (2020). *A Review of Additive Manufacturing of Cermets*. Additive Manufacturing. 33. 101130. 10.1016/j.addma.2020.101130
- ASM Handbook, (1998) *Powder Metal Technologies, and Applications Metallurgy Cermets and Cemented Carbides*, V.7 ASM International, 1998. ISBN 0871703874.
- ASTM B276 -Standard Test Method for Apparent Porosity in Cemented Carbides.
- ASTM B657-Standard Test Method for Metallographic Determination of Microstructure in Cemented Tungsten Carbides.
- Batalha, G. F. - Produção e propriedades mecânicas de carbonetos sinterizados (metais duros WC-Co) - Dissertação de mestrado programa de pós-graduação em engenharia mecânica - UFSC, Florianópolis - SC, 1987.
- Bjäreborn, O. (2016) *WC grain size distribution during sintering of WC-Co cemented carbides*. Master thesis, Lund University, Sweden,
- Campanelli, S.; Contuzzi, N.; Posa, P; Angelastro, A. (2019). *Printability and Microstructure of Selective Laser Melting of WC/Co/Cr Powder*. Materials. 12. 2397. 10.3390/ma12152397.
- Fernandes, C.M. e Senos, A.M.R. (2011) *Cemented carbide phase diagrams: A review*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 405–418.
- Konyashi, I. e Ries B. (2022) *Cemented Carbides*. Pages 51-63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822820-3.00005-7>
- Kou, S., 2003, *Welding metallurgy*. 2.ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 455p.
- Lee, S.W.; Kim, Y.W.; Jang, K.M.; Lee, J.W.; Park, M-S; Koo, H.Y.; Ha, G-H. e Kang Y.C. (2022) *Phase control of WC-Co hardmetal using additive manufacturing technologies*, Powder Metallurgy, 65:1, 13-21, DOI: 10.1080/00325899.2021.1937868
- Lee, W-J; Kim, E-A; Woo, Y-J; Park, I; Yu, J-H; Ha, T; Choi, Y e Lee, H-S. (2021). *Effect of different WC particle shapes on laser-exposed microstructures during the directed energy deposition*. Powder Metallurgy. 1-9. 10.1080/00325899.2021.1943920.

- Li, J.; Wei, Z.; Zhou, B.; Wu, Y.; Chen, S-G.; Sun, Z. (2019). *Densification, Microstructure and Properties of 90W-7Ni-3Fe Fabricated by Selective Laser Melting*. Metals 2019, 9, 884; <https://doi.org/doi:10.3390/met9080884>.
- Mannesson, K. (2011) *WC grain growth during sintering of cemented carbides - Experiments and simulations Doctoral Thesis Stockholm*, Universitet Service US AB, Sweden: April 2011.
- Miranda, F., Fernandes, L. J., & Batalha, M. H., Rodrigues, D. & Stoeterau, R.L. & Batalha, G.F. (2021). *Critical raw materials in cutting tools for machining applications - a review*. Brazilian Journal of Development. 7. 10.34117/bjdv7n5-380.
- Miranda, F.; Stoeterau, R.L. e Batalha G.F. (2021) *Occupational Risks in the Manufacture of Products Heavy Alloy and in Hardmetals Cutting Tools in the Mechanical Industry*. Global Journal of Medical Research: K Interdisciplinary V.21, n. 8 Version 1.0, <https://doi.org/10.17406/GJMRa>
- Miranda, F., Rodrigues, D. Nakamoto, F., Santos, G., Batalha, G.F. e Fernandes, L. (2022) *Carbonetos de WC com fase ligante Co-Ni, comportamento da dureza e resistência à ruptura transversal em função da adição de SiC- α e seus efeitos na temperatura de sinterização*. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v.19, e2423, ISSN 2176-1523. Access: <https://tecnologiammm.com.br/article/doi/10.4322/2176-1523.20222423>
- Okamoto, H., Schlesinger, M.E. e Mueller, E.M. (2016) ASM Handbook, *Alloy Phase Diagrams*, V.3 ASM International, 2016. ISBN:087170377
- Pötschke, J., Berger, C., Richter, H.-J. Scheithauer, U.; Weingarten, S. (2017) *Additive Manufacturing of Hardmetals*, In European Powder Metallurgy Association -EPMA-: Euro PM 2017 Congress & Exhibition. Proc. 1-5 October 2017, Milan, Italy, CD-ROM: 2017 ISBN: 978-1-899072-49-1. 6 pp.
- Pötschke, J. (2020) *Additive Manufacturing of hard metals: An evaluation of potential processes for tool production*. Metal Additive Manufacture, v6, n3, 155 -162 available access: <https://www.metal-am.com/wp-content/uploads/sites/4/2020/10/Metal-AM-Autumn-2020.pdf>
- Ribas, H. I.- Resistência ao desgaste abrasivo de metais duros sem cobalto - Dissertação de mestrado programa de pós-graduação em engenharia mecânica - UFSC, Florianópolis - SC, 1991.
- Roulon Z. (2019) *Effect of binder on sintering and microstructure of cemented carbides*. Materials Science [cond-mat.mtrlsci]. Université Grenoble Alpes, France. NNT:2019 GREAI061. tel-02442394.
- Roulon, Z; Missiaen J-M, Lay S. *Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders*. Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 86. 105088. 10.1016/j.ijrmhm, 2019.105088.
- Schwaneckamp, T.; Marginean, G.; Reuber, M.; Ostendorf, A. (2022) *Impact of cobalt content and grain growth inhibitors in laser-based powder bed fusion of WC-Co*. Int. J. Refrac. Metals & Hard Mat. 105. 105814. 10.1016/j.ijrmhm.2022.105814.
- Serkhane-Ouabadi, N.; Benalia-Baguenane, G.; Nechiche, M.; Azem, S. (2022). *Influence of the liquid phase and the carbon on the reactive sintering in mixtures W-Ni-C*. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 84, Iss. 1, 2022 ISSN 1454-2331
- Sidambe, A.; Tian, Y.; Prangnell, P. e Fox, P. (2018). *Effect of processing parameters on the densification, microstructure, and crystallographic texture during the laser powder bed fusion of pure tungsten*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.004>
- Subin, J.; Merbin, J. e Pradeep, M. (2022). *Cermet Systems: Synthesis, Properties, and Applications*. Ceramics 2022, 5, 210–236. <https://doi.org/10.3390/ceramics5020018>
- Toller, L. e Norgren, S. (2017) *Mechanisms of plastic deformation in WC-Co and WC-Ni-Fe turning inserts*, 19th Plansee Seminar. Reute Austria.
- Uhlmann, E., Bergmann, A. e Gridin, W. (2015) *Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting*. Procedia CIRP. 35. 8-15. 10.1016/j.procir.2015.08.060, 2015.
- Vreeswijk, M; Kot, A; Giuliani, F e Humphry-Baker, S. (2021). *Abnormal WC crystal growth from liquid Co flux occurs via eta phase decomposition*, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, V. 99, 105589, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021>
- Wang, D.; Yu, C.; Zhou, X.; Ma, J.; Liu, W. e Shen, Z. (2017). *Dense Pure Tungsten Fabricated by Selective Laser Melting*. Applied Sciences. 2017, 7, 430; <https://doi.org/doi:10.3390/app7040430>.
- Yang, Y.; Zhang, C.; Wang, D.; Nie, L.; Wellmann, D.; e Tian, Y. (2020). *Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review*. The Int. J.of Advanced Manuf. Tech. 108. 10.1007/s00170-020-05389-5.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF ALTERNATIVE WC BASED CEMENTED CARBIDES WITH Co/Ni/Ci-Ni BINDER PHASE FABRICATED BY L-PBF ADDITIVE MANUFACTURING TECHNIQUE

Abstract: The objective of this work is to present the microstructural characterization of WC-30Co, WC-30Ni and WC-30(Co,Ni) alloys, with high content of binding phase (30% by weight), produced by the additive manufacturing technique Laser powder bed fusion (L-PBF). The cemented carbides specimens were manufactured from the conventional powder metallurgy mixture and produced without polymeric binders and without grinding, to preserve the ceramic and metallic particulate sizes. One of the great challenges of this work was the dry flowability of the WC mixtures with the metallic phases Co, Ni and their combination (Co, Ni), where the need to develop a vibrating device to allow the flow and at the same time the compressibility arose. of metallic powders, made by a roller compactor, which may have improved the reduction of residual porosity, the apparent density and the minimization of microcracks of the samples manufactured by the L-PBF technique. In direct sintering (L-PBF) for WC-30Co and WC-30(Co, Ni) alloys with energy density greater than 400 J/mm^3 , the η -phase appeared in the Co-based samples, due to the presence of oxygen (250 to 350 ppm) in the system. WC-30(Co, Ni) alloys with alternative ligand phase showed fewer cracks in samples generated by different levels of power factors (W) as a function of laser scanning speed (mm/s). The ideal substrate for the PBF-L technique should be of the same addition material, but in this work, for reasons of cost and feasibility, an AISI 1020 steel substrate was used, with a different thermal expansion coefficient, and this may have contributed for the increase of residual stresses and generation of cracks in some samples. Binary and ternary equilibrium diagrams were used to predict, after direct sintering and rapid cooling, the appearance of the phases combined with WC. The cemented carbides with alternative ligand phase Ni and (Co, Ni) seem to be more promising, as they showed few cracks in most specimens and the apparent porosity was less than $15 \mu\text{m}$, when compared to the WC samples. WC-30Co alloys containing cobalt (allotropic) showed many cracks, low porosity and high presence of η -phase, in specific and isolated regions, contributing to thermal stresses and resulting in microcracks, mainly for energy densities above 300 J/mm^3 .

Keywords: Powder bed laser fusion (PBF-L); additive manufacturing, WC-based cemented carbides, alternative binding phases and microstructural characterization.