

## **Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni**

TORRES, C.S; SHAEFFER, L.

Laboratório de Transformação Mecânica – Departamento de Metalurgia – UFRGS  
Av. Bento Gonçalves, 9500 – CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS.  
e-mail: [camila.torres@ufrgs.br](mailto:camila.torres@ufrgs.br); [schaefer@ufrgs.br](mailto:schaefer@ufrgs.br)

### **RESUMO**

Este trabalho tem por objetivo a investigação do efeito da moagem de alta energia sobre a morfologia, tamanho de partícula e compressibilidade do compósito WC-Ni. O metal duro é um material compósito utilizado em diversas áreas de usinagem, mineração e construção civil, podendo ser aplicado diretamente em componentes de equipamentos de perfuração de petróleo e gás. A moagem do metal duro WC-20Ni, partindo dos pós de WC e Ni, foi realizada para tempos de moagem de 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas. A fim de observar a influência do tempo de moagem sobre a microestrutura, empregaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e granulometria a laser. Esta avaliação permitiu observar o comportamento morfológico e a interação entre os componentes do material produzido. Os resultados mostram que o tempo de moagem produz a redução do tamanho das partículas seguida de formação de aglomerados com tamanhos menores do que os componentes utilizados na obtenção dos compósitos.

**Palavras-chaves:** Moagem de alta energia, compósito WC-Ni, compressibilidade, morfologia.

## **Effect of high energy milling on the morphology and compressibility of WC-Ni composite powder**

### **ABSTRACT**

The purpose of this work is to analyze the effect of high energy milling on the morphology, particle size and compressibility of WC-Ni composite. The hard metal is a composite material used in several areas of machining, mining and construction and can be applied directly to components of drilling equipment for oil and gas. The milling of hard metal WC-20Ni, from the WC and Ni powders, was performed for milling times of 1, 2, 4, 8, 16, 32 and 64 hours. Scanning electron microscopy and laser granulometry were used to follow the influence of milling time on the microstructure. This evaluation allowed to observe the morphological behavior and interaction between the components of the material produced. The results show that the milling time produces a reduction of particle size followed by particle agglomeration with sizes smaller than the components used in the preparation of composites.

**Keywords:** High energy milling, WC-Ni composite, compressibility, powder morphology.

## **1 INTRODUÇÃO**

A metalurgia do pó é, às vezes, uma rota alternativa na produção de produtos e, outras vezes, a única alternativa de produção, como é o caso do compósito metal duro. Metais duros são materiais compósitos com elevada dureza e relativamente elevada tenacidade à fratura, que oferecem alta resistência ao desgaste. Eles são utilizados em ferramentas de corte industrial e outras aplicações onde alta resistência ao desgaste é necessária [1].

O metal duro é composto por duas fases: a fase dura e frágil formada por carbeto (WC, TiC, TiCN), e a fase ligante (Co, Ni, Fe). Ambas as fases podem ser modificadas com o objetivo de alcançar as propriedades finais desejadas [2]. A quantidade de ligante está diretamente relacionada com as propriedades do metal duro e o aumento do teor de ligante diminui a dureza do material, elevando sua tenacidade à fratura [3].

O uso do cobalto como ligante apresenta alguns problemas. Em particular, o cobalto é raro, e conseqüentemente caro, e também tem menor resistência à corrosão em ambientes aquosos e ácidos [4]. Várias pesquisas para encontrar um ligante alternativo para o metal duro WC foram feitas. Holleck e Prakash *et al.* [6] demonstraram que o ferro e/ou níquel, com pequenas adições de cobalto, pode ser usado como ligante, proporcionando propriedades comparáveis ao cobalto.

Uma condição para o material compósito mostrar melhor desempenho é a distribuição homogênea das fases [7]. A aglomeração de partículas prejudica as propriedades mecânicas do compósito. Diferenças no tamanho, concentração e morfologia das partículas, contribuem para a aglomeração [8]. Na metalurgia do pó, a mistura é um item importante para uma distribuição homogênea das partículas em todo o material [9-11].

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecano-química em que as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa. Durante o processo, as partículas de pó são continuamente deformadas, soldadas a frio, quebradas e re-soldadas. A técnica consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, juntamente com corpos de moagem, que podem ser esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas.

Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [12,13]. Atualmente, vem permitindo a obtenção de materiais compósitos, materiais nanoestruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros [14,15].

Durante a moagem de alta energia, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. A presença desses defeitos, além do refinamento da microestrutura que diminui as distâncias de difusão e do aumento da temperatura durante a moagem, aumentam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional [16].

A compactação de peças é responsável pela definição da geometria e densificação da mistura de pós. A principal propriedade que afeta a compactação é a compressibilidade do pó, que pode ser definida como a extensão segundo a qual uma massa de pó pode ser densificada pela aplicação de pressão. A compressibilidade é uma característica importante, pois determina a pressão a ser exercida pelo ferramental para se conseguir uma determinada densidade da peça.

O objetivo deste trabalho é analisar os efeitos da moagem de alta energia sobre a morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni, após diferentes tempos de moagem. Para caracterização dos pós produzidos foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e granulometria a laser.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A resistente à corrosão das classes de WC-Ni, que geralmente contenham de 6 a 20% de níquel, são utilizadas em componentes que entram em contato com fluidos corrosivos, por exemplo, válvulas, bocais, e selos mecânicos. Os materiais usados nas experiências foram pós de WC (99% de pureza) e de Ni (99,8% de pureza), adquiridos da Alfa Aesar®. Após a caracterização dos pós de partida, foi preparada a mistura na proporção em massa de 80% de WC e 20% de Ni.

Os pós iniciais bem como as composições após a moagem de alta energia, foram caracterizados pela realização dos seguintes ensaios:

a) Determinação da distribuição do tamanho médio de partículas por granulometria a laser, com o equipamento Cilas 1064.

b) Determinação da morfologia e tamanho das partículas através de observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Shimadzu modelo SSX-550.

A moagem dos pós de WC e Ni em moinho de alta energia visa à síntese de pó compósito de metal duro por MAE. Os pós de WC e de Ni foram colocados no recipiente de moagem que foi completado até a metade do seu volume com hexano. Este último desempenha os papéis de agente controlador do processo (PCA) e de inibidor de oxidação dos pós. O recipiente de moagem e os corpos de moagem (esferas com 5 mm de diâmetro) utilizados são de aço AISI 52100, a relação de massa das esferas por massa de pó foi de 8:1

A mistura foi submetida à moagem de alta energia em moinho do tipo atritor da marca Netzsch®, sob atmosfera de argônio no interior do recipiente de moagem e a velocidade de rotação de 800 rpm. Os tempos de moagem foram de 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas, sendo retiradas amostras dos pós obtidos para caracterização, de forma, a observar a evolução da formação das partículas compósitas.

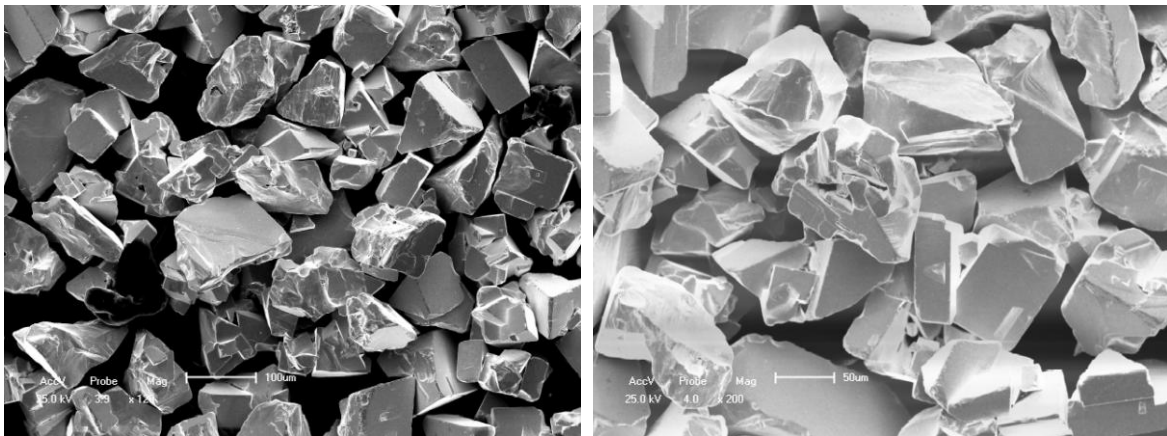
Os pós processados em cada moagem foram retirados do recipiente de moagem ainda misturados com hexano e colocados em beckers. Em seguida, foram levados a uma estufa a 60°C para secagem do hexano, por aproximadamente 1 hora. Posteriormente, foram retiradas amostras para análises das modificações ocorridas durante a moagem de alta energia.

Para a determinação da compressibilidade foram confeccionados corpos de prova em matriz cilíndrica. Uma máquina de ensaios universal marca Kratos com capacidade de 10tonf foi utilizada e as amostras foram compactadas com estearato de zinco como lubrificante. A aquisição dos dados adquiridos pelos sensores (célula de carga e sensor de deslocamento tipo *lvdt*) foi realizada através do sistema Spider 8, da HBM, com o uso do programa Catman Express. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

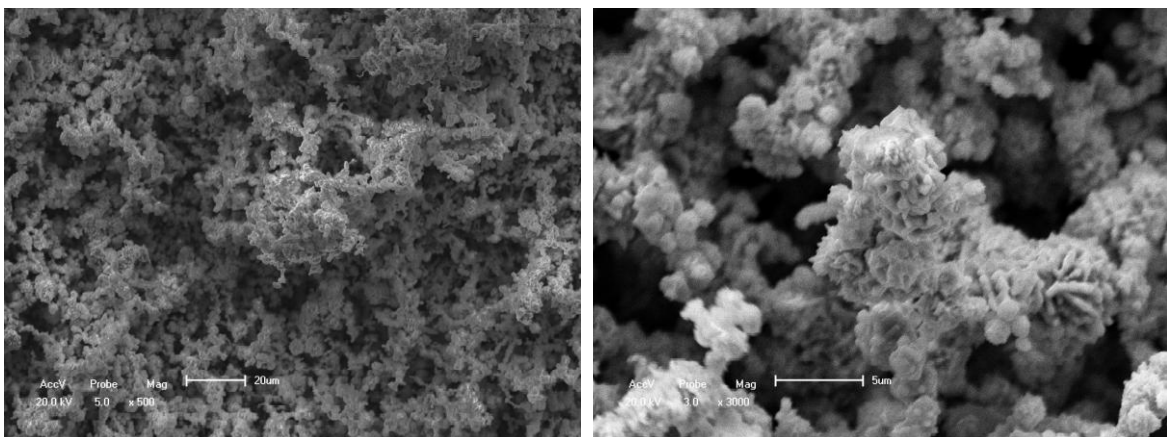
#### 3.1 Caracterização dos pós de partida

A Figura 1 mostra a micrografia do pó de WC obtida por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se para o WC uma morfologia com cristais bem facetados e tamanhos de partículas bastante homogêneos.



**Figura 1:** Micrografia eletrônica de varredura do pó WC comercial.

A Figura 2 mostra a micrografia do pó de Ni obtida por microscopia eletrônica de varredura. Nota-se para o Ni, que as partículas possuem morfologia arredondada e apresentam-se formando aglomerados.



**Figura 2:** Micrografia eletrônica de varredura do pó Ni comercial.

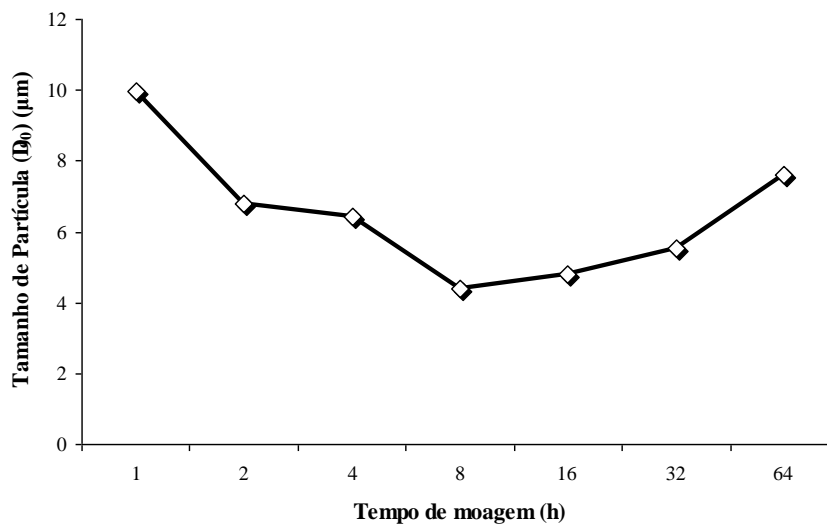
### 3.2 Efeito do tempo de moagem no tamanho de partículas

Tamanhos característicos às proporções em que 10, 50 e 90 % do material é passante foram determinados e representados respectivamente por  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ . Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Tamanho médio de partículas.

Tempo de MAE	Tamanho Médio de Partículas ( $\mu\text{m}$ )		
	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
1 hora	1,02	5,59	9,97
2 horas	0,28	3,52	6,80
4 horas	1,25	3,30	6,44
8 horas	0,81	2,07	4,39
16 horas	0,49	2,43	4,78
32 horas	1,24	2,76	5,53
64 horas	1,05	3,66	7,61

O gráfico da Figura 3 mostra a relação entre o tamanho de partícula ( $D_{90}$ ) e o tempo de moagem.



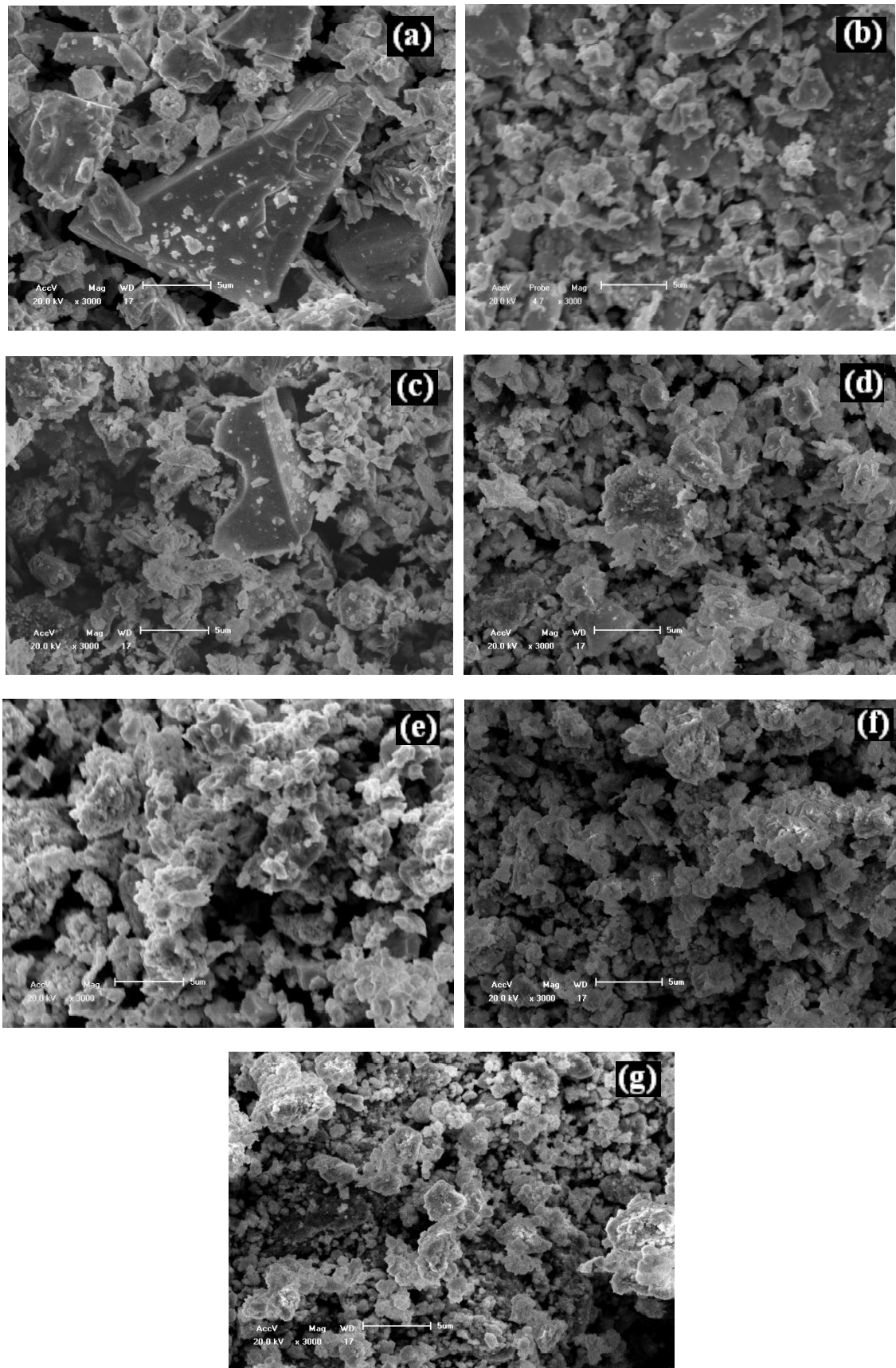
**Figura 3:** Efeito do tempo de moagem no tamanho de partículas ( $D_{90}$ ).

Pode-se verificar que à medida que o tempo de moagem aumenta o tamanho de partícula torna-se menor. Entretanto, se a moagem é prolongada após 8 horas, o tamanho de partícula tende a aumentar, provavelmente devido à formação de aglomerados durante a moagem.

A quantidade de agente controlador do processo (PCA) retirada durante o processo foi total para todos os tempos, sendo reposta em igual quantidade em cada tempo de moagem. A moagem via úmido com PCA foi utilizada visando reduzir a agregação das partículas, pois as partículas de pó soldam-se umas às outras a frio durante a MAE, mas grande parte do PCA se volatiliza com o aquecimento devido à moagem e o tamanho de partícula do pó pode aumentar se a quantidade de PCA estiver abaixo de um valor crítico [17].

### 3.3 Evolução morfológica das partículas de pó do compósito

A técnica escolhida para obtenção do compósito proposto WC-20Ni permite avaliar a morfologia das partículas com o tempo de moagem. A evolução morfológica das partículas ao longo das 64 horas de moagem pode ser observada na Figura 4.



**Figura 4:** Micrografia do pó de WC-20Ni, moído por: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 32 horas e (g) 64 horas.

Durante o processo de MAE, os pós são submetidos à colisão de alta energia, o que provoca a deformação plástica, soldagem a frio e fratura das partículas. Na primeira etapa da moagem, as partículas dúcteis sofrem deformação, enquanto que as partículas frágeis sofrem fragmentação, Figura 4(a).

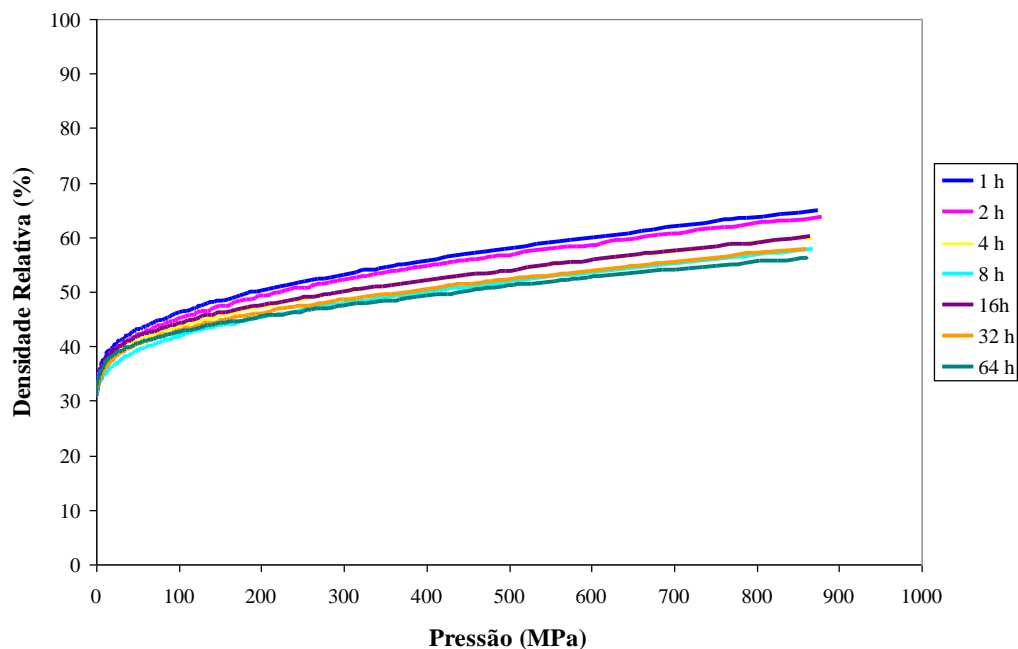
As partículas frágeis sofrem fraturas, as quais tendem a refiná-las. Após 2 horas de moagem, em comparação com as partículas de Ni, as partículas de WC diminuíram de tamanho para formar partículas de ~ 6 µm, Figura 4(b).

Após 4 horas de moagem, o pó de Ni tornou-se achatado devido às forças de impacto exercidas sobre o pó por meio da moagem. As partículas achatadas sofrem soldagem, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície do material mais mole, Figura 4(c).

Com o aumento do tempo de moagem, a capacidade das partículas de aceitar mais deformação plástica diminui. Como a soldagem é o mecanismo dominante no processo, a morfologia das partículas é alterada para aglomerados de partículas achatadas e fragmentadas, Figura 4(d) e (e).

### 3.4 Compressibilidade das misturas

A Figura 5 mostra o efeito da pressão de compactação sobre a densidade relativa das amostras. Todas as amostras apresentaram aumento da densidade relativa com o aumento da pressão. A amostra moída por uma hora apresentou as maiores densidades para todas as pressões no intervalo aplicado. A densidade relativa alcançou um valor máximo de 64% para a amostra de 1 hora comparada a 56% da amostra de 64 horas.



**Figura 5:** Curva de compressibilidade das misturas de WC-20Ni.

O pó moído por 1 hora pode estar com granulometria mais variada, onde os grãos menores preenchem espaços vazios deixados pelos maiores, aumentando assim o empacotamento das partículas e a densidade a verde, como indicado na literatura [18].

A morfologia e o encruamento das partículas influenciam a compressibilidade dos pós. Partículas com morfologia achatada proporcionam maior capacidade de deformação durante a compactação, pois apresentam uma superfície específica maior e, conseqüentemente permitem a união mecânica entre as partículas [19]. Por outro lado, uma maior área superficial (característica de partículas achatadas) resulta num maior atrito interno entre as partículas, diminuindo a compressibilidade do material. O encruamento sofrido pelas partículas durante o processamento por moagem também é uma das causas na queda da compressibilidade do material. Com o aumento do tempo de moagem o encruamento das partículas dúcteis aumenta e a capacidade de deformação é praticamente esgotada, causando a fratura e dificultando o seu empacotamento.



## 4 CONCLUSÕES

A moagem produz a redução do tamanho das partículas seguida de formação de aglomerados com tamanhos menores do que os elementos utilizados na obtenção dos compósitos. Além disso, os resultados mostraram que o controle do tamanho de grão dos pós pode ser feito através do tempo de moagem.

O tempo de moagem tem grande efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados. As imagens de MEV permitiram visualizar os efeitos do processamento de moagem de alta energia, como a alteração de morfologia das partículas e o seu refinamento, além da formação de aglomerados.

Todas as misturas apresentaram a curva típica de compressibilidade, na qual a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação, enquanto que a inclinação da curva diminui com o aumento da pressão. A morfologia e o encruamento têm uma grande influência na compressibilidade dos pós. Uma granulometria mais variada e morfologia achatada aumentam a compressibilidade, enquanto um menor tamanho de partícula causa uma diminuição da compressibilidade para o compósito estudado, assim como o fato do material aumentar seu encruamento e diminuir a capacidade de deformação com o tempo de moagem.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos financiadores FINEP, CNPq e CAPES.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] GUTIÉRREZ, J.A.E., *Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro*, Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.
- [2] UPADHYAYA, G.S., “Materials science of cemented carbides – an overview”, *Materials and Design*, v. 22, pp. 483-489, 2001.
- [3] EDWARDS, E.R., *Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante CVD sobre carboneto de tungstênio*, Tese de D. Sc., INPE, São José dos Campos, 2008.
- [4] PLUCKNETT, K.P., TIEGS, T.N., ALEXANDER, K.B., BECHER, P.F., SCHNEIBEL, J.H., WATERS, S.B., MENCHHOFER, P.A., “Intermetallic bonded ceramic matrix composite”, *Metals and Ceramics Division, International Symposium on Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications*, Vancouver, Canadá, 1995.
- [5] HOLLECK, H., “Constitutional aspects in the development of new hard materials”, In: *Science of Hard Materials*, Ed. Plenum Press, New York, pp. 849-858, 1981.
- [6] PRAKASH, L., HOLLECK, H., THÜMLER, F., SPRIGGS, G.E., “WC cemented carbides with improved binder alloys. Towards improved performance of tool materials”, *The Metals Society*, pp. 118-121, 1982.
- [7] BOSELLI, J., PITCHER, P.D., GREGSON, P.J., SINCLAIR, I., “Numerical modelling of particle distribution effects on fatigue in Al–SiCp composites”, *Materials Science and Engineering A*, v. 300, n. 1-2, pp. 113–124, Janeiro 2001.
- [8] BHANUPRASAD, V.V., BHAT, R.B.V., KURUVILLA, A.K., PRASAD, K.S., PANDEY, A.B., MAHAJAN, Y., “P/M processing of Al-SiC composites”, *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 3, pp. 227-235, 1991.
- [9] JAIN, M.K., BHANUPRASAD, V.V., KAMAT, S.V., PANDEY, A.B., VARNA, V.K., BHAT, B.V.R., MAHAJAN, Y.R., “Processing, microstructure and properties of 2124 Al-SiC<sub>p</sub> composites”, *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 29, n. 3, pp. 267-275, 1993.
- [10] HANADA, K., MURAKOSHI, Y., NEGISHI, H., SANO, T., “Microstructures and mechanical properties of Al-Li/SiCp composite produced by extrusion processing”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 63, n. 1-3, pp. 405-410, Janeiro 1997.
- [11] TAN, M.J., ZHANG, X., “Powder metal matrix composites: selection and processing”, *Materials Science and Engineering A*, v. 244, n. 1, pp. 80-85, Março 1998.

- [12] SURYANARAYANA, C., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, v. 46, pp. 01-184, 2001.
- [13] ASM Internacional. Metals Handbook - Powder Metal Technologies and Applications. Materials Park, Ohio : ASM Internacional, v. 7, 1990.
- [14] LIN, C., HONG, S., LEE, P., “Formation of NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic matrix composite powder by mechanical alloying technique”, *Intermetallics*, v. 8, n. 9-11, pp. 1043-1048, Setembro 2000.
- [15] HWANG, S.J., “The effect of microstructure and dispersoids on the mechanical properties of NiAl produced by mechanical alloying”, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 7, pp. 01-06, 2000.
- [16] MILHEIRO, F.A.C., “Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia”, Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006.
- [17] CAMPOS, C.E.M., *Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica*, Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.
- [18] AL-QUERESHI, H.A., GALIOTTO, A., KLEIN, A.N., “On the mechanical of cold die compaction for powder metallurgy”, *Journal of Material Processing Technology*, v. 166, n. 1, pp. 135-143, Julho 2005.
- [19] HEWITT, S.A., LAOUI, T., KIBBLE, K.K., “Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC-10Co powders”, *Internacional Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 27, n. 1, pp. 66-73, Janeiro 2009.