



CO3

UM ROTEIRO PARA A PRODUÇÃO DE METAL DURO COM MAIOR RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A. M. Ferro Rocha^{1*} ; A. M. R. Senos¹ ; A. C. Bastos¹ ; M. G. S. Ferreira¹ 

¹Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal, alexandrerocha@ua.pt

**a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/tx3p-pe93>

RESUMO

Com o objetivo de racionalizar o desenvolvimento de compósitos de metal duro com maior resistência à corrosão, realizou-se um estudo sistemático da influência de vários parâmetros que determinam o seu desempenho. Neste trabalho apresentam-se resultados da influência de parâmetros relacionados com a constituição do material (tipo de ligante e tamanho de grão de carboneto de tungsténio - WC) e de parâmetros do ambiente de serviço (pH e temperatura). O estudo socorreu-se principalmente de métodos electroquímicos e de análise da superfície.

Palavras-chave: Metal duro, WC-Co, Corrosão, Métodos electroquímicos

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos de metal duro (ou carbonetos cementados) são formados por uma fase cerâmica com elevada dureza, tipicamente WC, numa matriz ligante metálica, que tem com o objectivo aumentar a tenacidade do compósito.

O ligante mais utilizado é o cobalto (Co) pois apresenta excelente molhabilidade e praticamente nenhuma solubilidade nos grãos de WC, permitindo assim a obtenção de materiais densos e dúcteis, ideais para aplicações onde se pretende elevada resistência à abrasão [1]. Apesar da combinação feliz entre o Co e o WC, existe hoje em dia uma premência na substituição do primeiro, seja por razões de saúde pública – o pó de Co usado na produção do WC-Co tem sido associado a problemas de saúde devido à sua toxicidade – seja por questões éticas relacionadas com a sua produção – a extração do minério é feita em países onde as leis e condições de trabalho são escassas, baseando-se na exploração de trabalho infantil, e ainda porque esta matéria-prima é cada vez mais utilizada na produção de baterias, resultando assim num aumento contínuo do seu preço.

Um problema adicional é a baixa resistência à corrosão do WC-Co em meios aquosos, principalmente aqueles contendo ião cloreto ou baixo pH, de que são exemplos alguma indústria química, e as explorações petrolífera e mineira.

Por estes motivos, a substituição parcial ou total do Co por outros ligantes metálicos que possibilitem a obtenção de metal duro com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às do sistema WC-Co tem sido alvo de vários estudos de investigação. No entanto, a maioria dos estudos foca-se nos mecanismos de sinterização e na influência dos ligantes e das partículas duras na microestrutura e nas propriedades mecânicas, sendo a resistência à corrosão omitida ou relegada para aspecto secundário de análise [2].



Este trabalho pretende analisar sistematicamente vários parâmetros importantes na constituição do metal duro e no ambiente de serviço a fim de se obter linhas orientadoras do comportamento que permitam estabelecer um roteiro para a produção mais racional de metal duro com maior resistência à corrosão.

2. DESCRIÇÃO

A título ilustrativo do trabalho que está a ser desenvolvido apresenta-se aqui resultados comparativos do comportamento electroquímico de um metal duro WC-Co considerado como referência (Ref) e de variações em relação a essa referência, resumidas na Tabela 1. A amostra Ref. corresponde a um compósito WC-Co de grau industrial com tamanho médio de grão WC de 1.2 μm e fracção volúmica de Co de 18%. As medições electroquímicas foram realizadas em solução aquosa de NaCl 0.5 M a 23 $^{\circ}\text{C}$. A amostra Lig. pretende mostrar a influência do ligante, substituindo-se o ligante Co por uma liga NiCrMo (Ni-8Cr-6Mo) tendo-se mantido inalterados os restantes parâmetros. Mostram-se resultados do compósito WC-NiCrMo, mas o trabalho envolve uma variedade de ligas e de elementos de liga onde o NiCrMo é apenas um dos ligantes em estudo. Outros parâmetros importantes são o tipo de partícula dura, seu tamanho e proporção entre fase dura e ligante. Para ilustrar o efeito destes parâmetros apresenta-se o caso de um compósito semelhante a Ref., mas com tamanho de grão maior. Apresentam-se ainda resultados do compósito WC-Co à temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$ (amostra Temp.) e em ambiente ácido (amostra pH). A inclusão de parâmetros ambientais neste tipo de estudo é importante porque a resistência à corrosão deverá ser muito diferente e também para comprovar que os resultados obtidos num ambiente poderão não ser adequados para antecipar o comportamento num outro ambiente.

Tabela 1 – Amostras de metal duro e variáveis testadas

Amostra	Ligante	G _{méd} (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Electrólito
Ref.	Co	1.2	23	0.5 M NaCl
Lig.	NiCrMo			
Gr.		2.5		
Temp.	Co	1.2	90	
pH			23	+ 0.05 M HCl

Na Fig. 1 apresentam-se os resultados dos ensaios electroquímicos (espectroscopia de impedância electroquímica - EIE - e curvas de polarização com varrimento anódico) efectuados com as amostras da Tabela 1. As experiências foram realizadas após 1 hora de imersão tendo-se garantido que o potencial em circuito aberto (PCA) se apresentava estável. O varrimento anódico foi realizado com uma velocidade de 1 mV/s e a EIE medida com uma perturbação de 10 mV rms em torno do PCA.

De uma forma resumida e comparando com a resposta da amostra Ref., verifica-se que a substituição do Co por NiCrMo traduz-se numa melhoria significativa na resistência à corrosão do compósito final. O módulo de impedância aumenta mais do que uma ordem de grandeza (de $\sim 3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para $\sim 50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) cai cerca de 15 vezes (de ~ 75 para $\sim 5 \mu\text{A cm}^{-2}$). De notar que nas figuras 1a) e 1b) considerou-se a área total de eléctrodo, enquanto na figura 1c) as i_{corr} estão normalizadas para a área metálica da amostra uma vez que apenas o ligante se corrói [3].

O aumento do tamanho médio de grão de WC, para o dobro, indicia um efeito benéfico na resistência à corrosão do WC-Co, já que se verifica um ligeiro aumento no módulo de impedância e uma diminuição do i_{corr}

para cerca de metade. Deve, no entanto, ser referido que a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão dos metais duros é ainda controversa, havendo opiniões contraditórias sobre o seu efeito.

Por fim, os resultados mostram que o WC-Co em ambiente ácido (como o que pode ser encontrado em alguma indústria química ou, em menor grau, na exploração mineira) e a temperatura mais elevada (como a que pode ser atingida em pontos de fricção em ambientes imersos) apresenta uma menor resistência à corrosão e os componentes com ele fabricados degradar-se-ão mais rapidamente nestes ambientes.

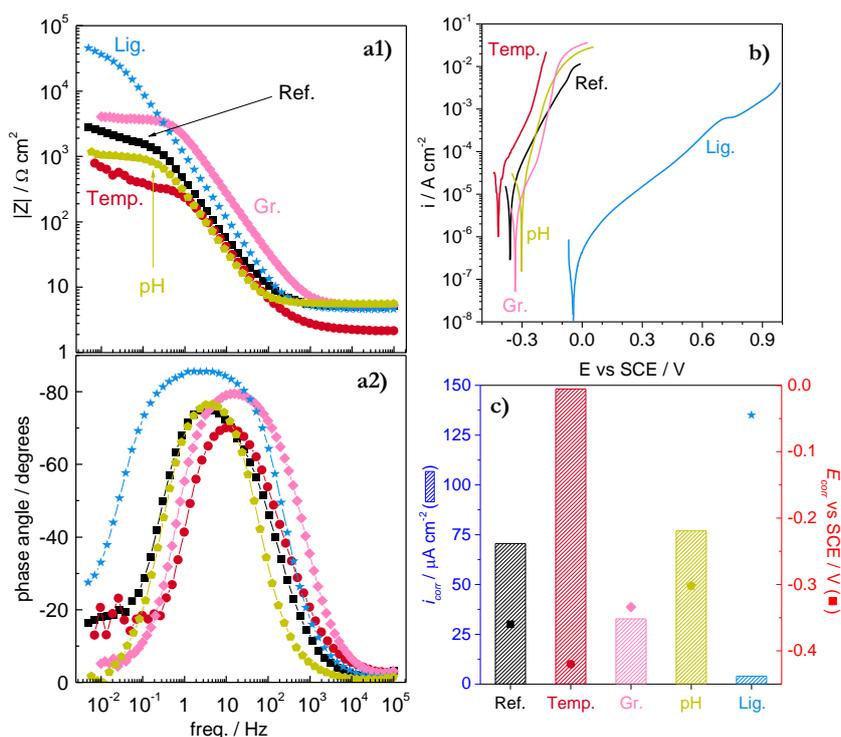


Fig. 1 – a) Espectros de impedância (Diagramas de Bode), b) curvas de polarização e c) parâmetros electroquímicos dos sistemas em estudo (i_{corr} normalizada para a fracção de área de ligante).

3. CONCLUSÕES

Este trabalho mostra a influência de parâmetros como o tipo de ligante, tamanho de grão, e ambiente (pH e temperatura) na resistência à corrosão do metal duro, concluindo-se pela necessidade do seu estudo sistemático a fim obter linhas orientadoras que permitam desenvolver novos compósitos de forma racional, evitando uma abordagem na base da tentativa e erro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Prakash, Fundamentals and General Applications of HMs, in *Comprehensive Hard Materials* (2014) 1: 29–90, Oxford, Elsevier Ltd.
- [2] A. M. F. Rocha et al., Corrosion behaviour of WC hardmetals with nickel-based binders, *Corros. Sci.* 147 (2019) 1–24, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.015>
- [3] P. Pereira et al., Corrosion resistance of WC hardmetals with different Co and Ni-based binders, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 104 (2021) 105799, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2022.105799>