

La migrazione del cobalto nella sinterizzazione del metallo duro

L. Emanuelli, A. Molinari, G. Arrighetti, G. Garoli

Un importante fenomeno nella sinterizzazione del metallo duro è la migrazione del cobalto. Tale fenomeno si manifesta durante la fase di raffreddamento e permette l'ottenimento di un film sottile sulla superficie del pezzo. Le teorie presenti in letteratura sono, talvolta, in contraddizione fra loro. Tutti concordano sul fatto che il fenomeno sia legato ad un gradiente di carbonio nel materiale, che avvenga durante raffreddamento, in un intervallo di temperatura, in un periodo ridotto e con velocità di raffreddamento lenta. Nel seguente lavoro, l'analisi dell'effetto che differenti cicli di sinterizzazione hanno sui materiali WC-6.5Co e WC-9Co, ha confermato la necessità di una condizioni decarburazione della superficie e di un raffreddamento lento affinché avvenga la migrazione del cobalto. È stato inoltre analizzato l'effetto che tale fenomeno ha sull'estetica del pezzo, rilevando una superfici lucida qualora si verifichi il fenomeno.

PAROLE CHIAVE: METALLO DURO; MIGRAZIONE DEL COBALTO; DELUBRIFICAZIONE; PARAFFINA

INTRODUZIONE

Il metallo duro è un materiale complesso, ottenuto per metallurgia delle polveri, composto da carburi di tungsteno legati fra loro tramite una fase duttile, solitamente cobalto. Questa composizione garantisce elevata durezza, eccellente resistenza ad usura ma anche una buona tenacità. È possibile adattare il materiale alle applicazioni richieste, variando la frazione delle due fasi e le dimensioni dei carburi. Infatti, aumentando la frazione dei carburi e riducendone le dimensioni, è possibile incrementare la durezza a sfavore della tenacità a frattura. Diversamente, lavorando sulla frazione di cobalto e aumentando la dimensione dei carburi è possibile aumentare la tenacità a frattura andando però a perdere in durezza [1-3]. Al fine di ottenere le proprietà volute, una volta decisa la composizione ottimale, è necessario sviluppare il processo di sinterizzazione opportuno. Un aspetto importante che è stato riscontrato, in alcuni casi, durante la sinterizzazione, è la formazione di uno strato di cobalto sulla superficie del pezzo. Tale fenomeno prende il nome di migrazione del cobalto (cobalt capping). Questo strato, quando è presente, altera le proprietà del materiale portando ad un aumento della tenacità a frattura sulla superficie del pezzo e una sua riduzione a cuore. Effetto opposto subisce la durezza del materiale, minore in superficie e maggiore a cuore. Altro punto importante è la variazione estetica del pezzo che, grazie al film di cobalto, acquisisce un aspetto lucido. Dalla letteratura è noto che tale fenomeno è influenzato dalla composizione del materiale e dalle condizioni di sinterizzazione [4-13]. Tuttavia, è ancora poco chiaro il meccanismo con cui avviene. È accertato che la migrazione del cobalto avviene durante il raffreddamento nell'intervallo di solidificazione del cobalto, ma le condizioni che ne favoriscono la formazione sono ancora incerte. Differenti studi hanno proposto delle teorie in grado di predire il fenomeno, anche se, talvolta, sono in contraddizione fra loro. Una teoria definisce la pressione di migrazione

del cobalto liquido come la forza motrice [7,8] e ritiene che il fenomeno dipenda da tre fattori: la frazione volumetrica del liquido, la differenza di frazione molare del carbonio nel liquido rispetto al valore stechiometrico e la dimensione dei carburi di tungsteno. Nel dettaglio, la migrazione del cobalto avviene da una regione con più liquido ad una con meno, da una regione con grani di WC più grandi ad una con grani più piccoli e da una zona più ricca di carbonio in soluzione solida nel cobalto ad una più povera. La teoria del gradiente di carbonio [9,10] fa riferimento ad una condizione di potenziale chimico del carbonio di non equilibrio tra la superficie del materiale e l'atmosfera.

L. Emanuelli, A. Molinari

Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria Industriale,
via Sommarive, 9 - 38123 Trento

G. Arrighetti, G. Garoli

Koner SRL, Via Bastida 3 - 26100 Cremona

Un'atmosfera decarburante riduce la quantità di carbonio nel cobalto. Dal diagramma di fase ternario W-C-Co, è evidente come un calo della quantità di carbonio nel cobalto liquido porti ad un incremento della sua temperatura di solidificazione. Per questo motivo, durante la fase di raffreddamento, il cobalto in superficie inizierà a solidificare prima di quello a cuore portando ad uno scompenso. Questo si traduce in un arricchimento di cobalto sulla superficie. Sempre considerando il gradiente di carbonio in soluzione solida nel cobalto, è stata definita la teoria della contrazione termica [11] secondo cui è l'atmosfera carburante che induce la migrazione di cobalto in superficie. Secondo tale teoria, a seguito di un arricchimento di carbonio in superficie, sarà il cobalto a cuore del materiale che inizierà a solidificare prima e, a seguito del ritiro volumetrico dovuto alla solidificazione del cobalto, il liquido ancora presente sarà spinto tra i grani verso la superficie. Questa teoria è in contraddizione con quanto definito dalla teoria del gradiente di carbonio. Diversamente, la teoria della tensione superficiale [12,13] ritiene che la migrazione del cobalto durante il raffreddamento avvenga in tempi troppo brevi perché sia definita solo in base al trasporto di materiale. Infatti, dopo un iniziale trasporto di cobalto liquido verso la superficie per opera di una lieve condizione decarburante durante la sinterizzazione in vuoto, è l'elevata tensione superficiale del liquido che governa la formazione dello strato di cobalto. Per questo motivo, il trasporto di materiale non è l'unica forza motrice nella formazione dello strato di cobalto. Infatti, il liquido con elevata tensione superficiale tende a ridurre il rapporto superficie/volume andando a formare delle cupole di cobalto sulla superficie del pezzo. Se tali cupole raggiungono un volume critico, diventa energeticamente favorevole il loro accrescimento andando a ridurre la quantità di cobalto sotto la superficie. A questo punto, la tensione superficiale deve vincere le forze capillari che agiscono

all'interno del reticolo di carburi di tungsteno. Infine, le cupole si connettono fra loro andando a formare uno strato di cobalto sulla superficie. L'analisi della morfologia dello strato di cobalto nei differenti stadi della sua formazione supporta pienamente questa teoria. In sintesi, tutti i lavori riportati in letteratura concordano sul fatto che il fenomeno sia legato al gradiente di carbonio in soluzione solida nel cobalto e che avvenga durante raffreddamento, in un intervallo preciso di temperatura, in un periodo ridotto e con velocità di raffreddamento lenta. È quindi evidente che i parametri di processo da analizzare per la migrazione del cobalto sono la velocità di raffreddamento e il gradiente di carbonio nel materiale. Tutti i lavori citati intervengono sull'atmosfera di sinterizzazione al fine di indurre un gradiente di carbonio nel materiale. Tuttavia, va tenuto in considerazione che il carbonio può anche derivare da una delubrificazione del pezzo non corretta prima della sinterizzazione. È quindi evidente come anche la fase di rimozione del lubrificante, solitamente paraffina o PEG, giochi un ruolo importantissimo per la migrazione del cobalto. Considerando l'evoluzione della paraffina è noto che si decompone sopra i 400°C, formando olefina e carbonio libero [14,15]. Il seguente lavoro ha lo scopo di studiare l'influenza della composizione, della delubrificazione e della velocità di raffreddamento sulla migrazione del cobalto nel settore dei nuclei di trafilatura in metallo duro.

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

I materiali in esame sono dei verdi di nuclei di trafilatura (pressati ma non sinterizzati).

Al fine di studiare l'effetto della composizione del metallo duro sulla migrazione del cobalto sono state analizzate due differenti composizioni (Tab. 1).

Tab. 1 - Specifiche dei materiali analizzati / *Details of the two studied WC-Co grades*

Materiale	WC (% in peso)	D _{wc} (μm)	Co (% in peso)	D _{co} (μm)	Cr ₃ C ₂ (% in peso)	Paraffina (% in peso, <small>del gr di polvere</small>)
A	93.2	0.8	6.5	1	0.3	2.0
B	90.7	0.8	9.0	1	0.3	2.0

Le condizioni carburanti e decarburanti della superficie sono state create lavorando sul ciclo di sinterizzazione, nel dettaglio sulla fase di delubrificazione. Per questo motivo sono state condotte delle analisi termogravimetriche (TGA) sulla paraffina e su dei frammenti di verde con il 6.5% in peso di Co avente una quantità di paraffina pari al 2.0% in peso. Lo scopo è di comprendere al meglio l'evoluzione della paraffina al variare

della temperatura.

Le TGA condotte sulla paraffina sono le seguenti:

1. Riscaldamento in flusso di N₂ (200 ml/min) fino a 600°C con tre velocità: 3°C/min, 4°C/min e 30°C/min;
2. Riscaldamento a 4°C/min in flusso di N₂ (200 ml/min)

fino a 300°C e sosta per 1h.

Le TGA condotte sul verde sono le seguenti:

1. Riscaldamento in flusso di N₂ (200 ml/min) fino a 600°C con tre velocità: 4°C/min e 30°C/min;
2. Riscaldamento a 4°C/min in flusso di N₂ (200 ml/min) fino a 300°C e sosta per 1h;
3. Riscaldamento a 4°C/min senza flusso di gas fino a 600°C.

Sulla base delle TGA, sono stati definiti i seguenti cicli di sinterizzazione:

1. Ciclo di sinterizzazione senza delubrificazione (S1):
 - Riscaldamento a 18°C/min fino a 1350°C in 200mbar di N₂ statico;
 - Isotherma a 1350°C per 2h in 200mbar di N₂ statico;
 - Raffreddamento libero (senza gas di raffreddamento).
2. Ciclo di sinterizzazione con completa delubrificazione (S2):
 - Riscaldamento a 5°C/min fino a 300°C in vuoto;
 - Isotherma a 300°C per 1h in vuoto;
 - Riscaldamento a 8°C/min fino a 1350°C in vuoto;
 - Isotherma a 1350°C per 2h in vuoto;
 - Raffreddamento libero (senza gas di raffreddamento).
3. Ciclo di sinterizzazione con riscaldamento lento in N₂ statico (S3):
 - Riscaldamento a 8°C/min fino a 1350°C in 200mbar di N₂ statico;
 - Isotherma a 1350°C per 2h in 200mbar di N₂ statico;
 - Raffreddamento libero (senza gas di raffreddamento).
4. Ciclo di sinterizzazione con riscaldamento rapido in flusso di N₂ (S4):
 - Riscaldamento a 18°C/min fino a 1350°C in 200mbar di flusso di N₂;
 - Isotherma a 1350°C per 2h in 200mbar di flusso di N₂;
 - Raffreddamento libero (senza gas di raffreddamento).

I quattro cicli sono stati condotti con analogia velocità di raffreddamento (v_0) ottenuta con il semplice spegnimento del forno. Una volta individuata la condizione che permette la migrazione del cobalto, è stato condotto un nuovo ciclo (S5), analogo a quello che ha permesso il fenomeno, ma con una velocità di raffreddamento maggiore (v_1). Tuttavia, per motivi di protezione del forno, è possibile inserire il gas di raffreddamento solo per temperature inferiori ai 1250°C. Per questo motivo dai 1350°C ai 1250°C il raffreddamento è avvenuto con velocità v_0 e dai 1250°C a temperatura ambiente con velocità v_1 . Al fine di evidenziare lo spessore dello strato di cobalto, i campioni sinterizzati sono stati tagliati, inglobati e attaccati con il Murakami (100 ml di acqua distillata, 5-10g KOH o NaOH, 5-10g K₃[Fe(CN)₆]) [16]. Le analisi della sezione trasversale e della superficie esterna dei nuclei sono state condotte con il microscopio elettronico a scansione (SEM).

RISULTATI

Analisi termogravimetriche

La Fig. 1 mostra le curve TGA della sola paraffina e dei frammenti di verde a differenti cicli termici. La prima analisi condotta riguarda l'influenza della velocità di riscaldamento sull'evaporazione della paraffina in un flusso di N₂ (Fig. 1a). Le velocità di riscaldamento sono 3°C/min, 4°C/min e 30°C/min. Al crescere della velocità di riscaldamento, aumenta la temperatura d'inizio evaporazione, passando da 150°C a 201°C. Analogamente si ha per la temperatura di fine evaporazione che passa da 308°C a 400°C. È evidente che, anche a velocità elevata di 30°C/min, la paraffina è completamente evaporata sopra i 400°C, evitando così il cracking [14, 15]. Queste analisi fanno riferimento alla sola paraffina, per questo motivo, è stato indagato il comportamento della paraffina all'interno del verde A (Fig. 1b). In questo caso è evidente come l'evaporazione inizi alla stessa temperatura ma, affinché la paraffina riesca ad uscire tutta dal verde, necessità di più tempo. Questo giustifica una temperatura di fine evaporazione pari a 530°C. La curva TGA del verde presenta un calo in peso a temperatura più basse di quella riguardante l'evaporazione della paraffina. Questo è da attribuire alla presenza di alcool residuo di macinazione, attorno allo 0.05% in peso, e all'umidità assorbita dalle particelle attorno allo 0.02% in peso. Per questo motivo la quantità di paraffina presente nel verde è pari a 1.96% in peso. Bisogna però tenere in considerazione che le TGA sono state condotte su frammenti ricavati dal verde per cui è possibile ottenere valori di perdita in peso maggiori o minori di 1.96. Questo giustifica il valore di perdita in peso pari a 2.09%. Per questo motivo, non è possibile sapere se, sopra i 400°C, la paraffina non ancora evaporata sia andata in contro a cracking, formando olefina e carbonio. Qualora si voglia evitare di entrare nell'intervallo di temperatura per cui si può avere il cracking della paraffina, il verde deve essere riscaldato a velocità molto inferiore a 30°C/min. Sulla base dei risultati ottenuti con le basse velocità di riscaldamento, sono stati analizzati la sola paraffina e il verde riscaldando a 4°C/min fino a 300°C con successiva sosta isoterma di 1h (Fig. 1c). Analogamente a quanto visto in precedenza, l'evaporazione inizia alla stessa temperatura in entrambi i casi ma, nel verde, la paraffina ha bisogno di più tempo per evaporare completamente. La sola paraffina è totalmente evaporata dopo solo 10 minuti di sosta a 300°C. Diversamente, la paraffina nel verde evapora completamente dopo 23 minuti di sosta isoterma. In conclusione, un riscaldamento a velocità di 4°C/min e successiva sosta isoterma di mezz'ora permettono la completa delubrificazione del verde. Altro aspetto indagato è l'influenza dell'atmosfera sull'evaporazione, come riportato in Fig. 1d. Dalle curve si evince che il flusso di N₂ anticipa l'inizio dell'evaporazione della paraffina. Anche in questo caso, valori differenti di paraffina evaporata sono da attribuire al fatto che l'analisi è condotta su dei frammenti e non sul verde intero, causa limitazioni dimensionali imposte dalla macchina per le TGA.

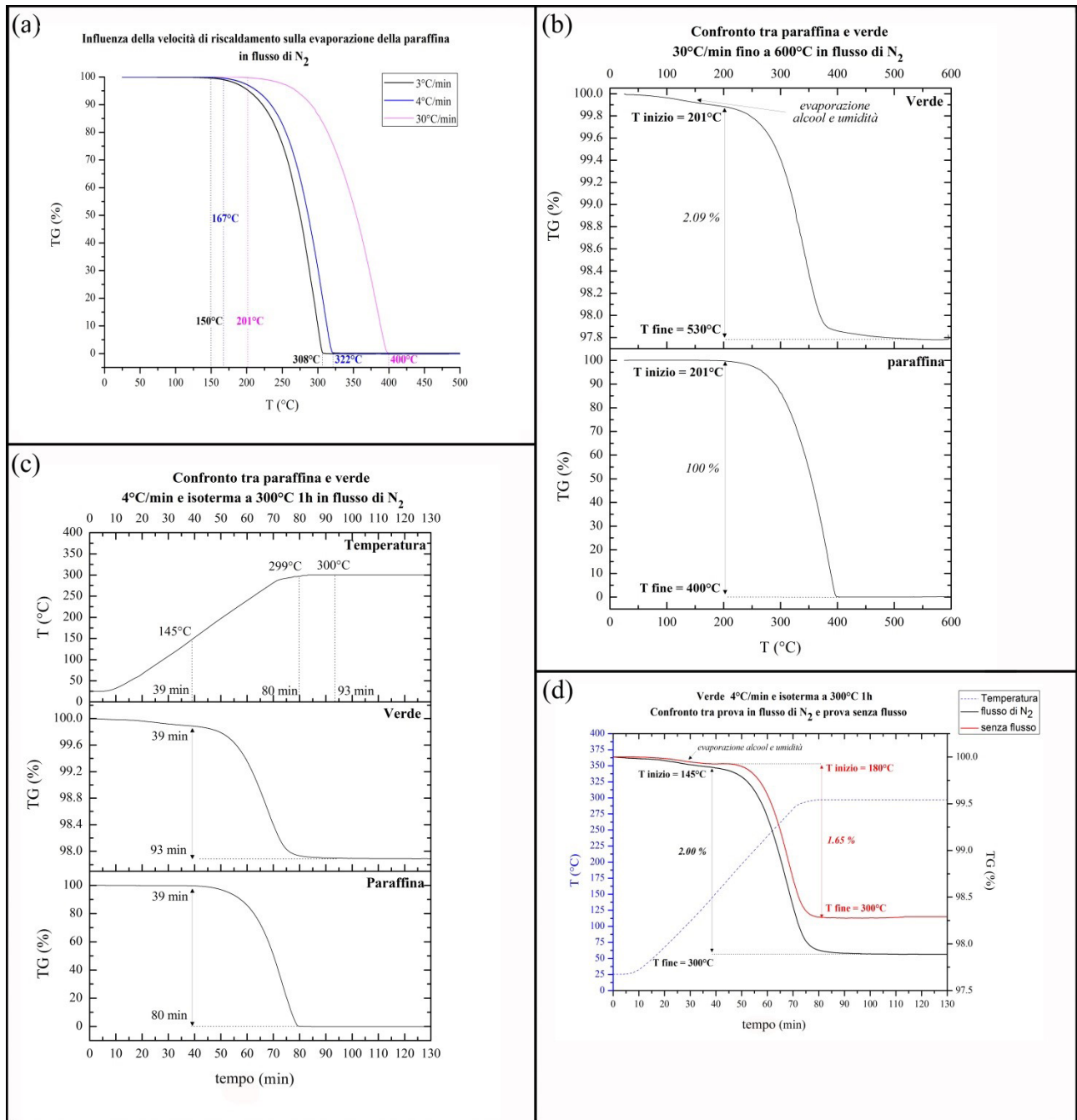


Fig. 1 - Analisi TGA sul verde e sulla sola paraffina / TGA curves of the paraffin evaporation in case of pure paraffin and green WC-Co

Effetto della fase di delubrificazione sulla migrazione del cobalto

In Fig. 2 sono riportate le micrografie relative alla superficie

esterna dei nuclei di trafilatura dopo i quattro differenti cicli di sinterizzazione.

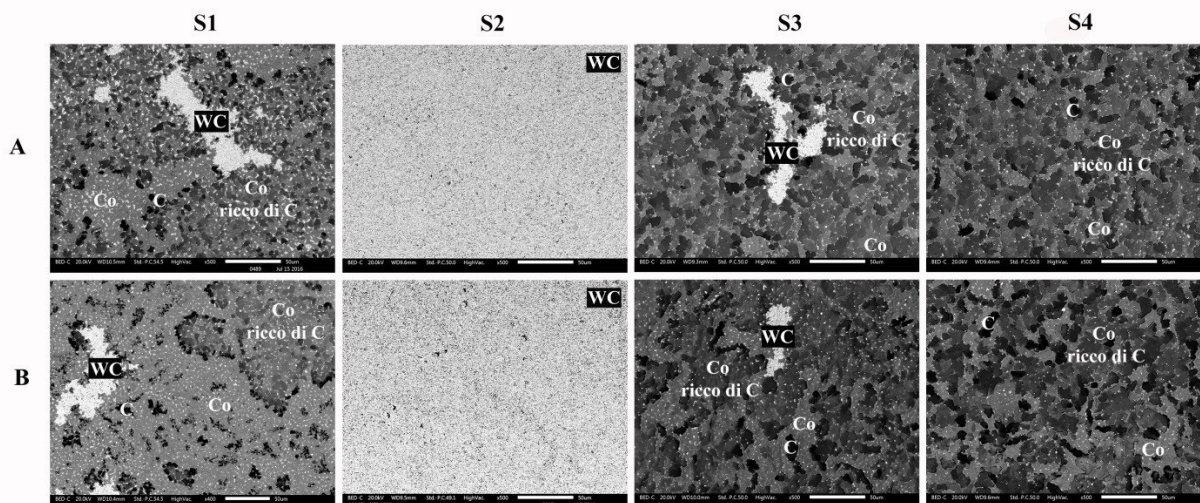


Fig. 2 - Superficie esterna dei due differenti nuclei dopo i quattro cicli di sinterizzazione / Outer surface of the parts after the four different sintering cycles for grade A and B

Il ciclo S1 ha permesso di riprodurre le condizioni corrette per la migrazione del cobalto. Questo ciclo presenta un rapido riscaldamento in atmosfera di N_2 statico per ostacolare l'evaporazione della paraffina presente nel verde. Sulla base delle TGA effettuate, è possibile affermare che la paraffina presente nelle zone più prossime alla superficie è in grado di evaporare. Diversamente, quella presente a cuore, non avendo sufficiente tempo per fuoriuscire, rimane intrappolata all'interno del pezzo. Il forno utilizzato è un forno da vuoto in grafite che, visto le alte temperature raggiunte, crea un lieve arricchimento di carbonio in superficie. Tuttavia la quantità di carbonio derivante dalla paraffina intrappolata a cuore del materiale è molto maggiore di quella indotta dal forno sulla superficie. Questo permette di riprodurre la condizione decarburante della superficie, confermando tutte le teorie [7-10,12,13] ad eccezione di quella riguardante la contrazione termica [11]. Invece, il ciclo S2, favorendo la completa delubrificazione dei verdi, a seguito del lieve arricchimento superficiale di carbonio indotto dal forno, crea la condizione carburante della superficie. I pezzi sinterizzati con il ciclo S2 risultano privi di Co in superficie, convalidando le teorie per cui solo una condizione decarburante della superficie permette la migrazione del cobalto [7-10,12,13]. In seguito, con i cicli S3 e S4, è stato analizzato l'effetto della velocità di riscaldamento e dell'atmosfera sulla fase di delubrificazione. Nel ciclo S3 è stato imposto un riscal-

damento più lento rispetto al ciclo S1. Diversamente, nel ciclo S3, è stata variata l'atmosfera utilizzando un flusso di N_2 anziché N_2 statico. In entrambi i cicli è evidente una superficie ricoperta da uno strato di cobalto ricco di carbonio molto più omogeneo che nel ciclo S1. La presenza della migrazione di cobalto evidenzia la ridotta delubrificazione durante il riscaldamento per entrambi i materiali. È quindi possibile affermare che, al fine di indurre una parziale delubrificazione, è necessario ridurre ulteriormente la velocità di raffreddamento e considerare la necessità di una breve sosta isoterma. Inoltre, viste le grandi dimensioni del forno e la piccola quantità di pezzi inseriti, l'utilizzo di un'atmosfera di N_2 statico o flussato non induce variazioni sostanziali nella delubrificazione.

In termini di composizione del metallo duro utilizzato, una lieve differenza si riscontra sulla superficie esterna dei pezzi dopo la sinterizzazione S1 (Fig. 2). Il materiale A, meno ricco di cobalto, presenta una quantità maggiore di zone scure dovute ad una quantità elevata di carbonio in soluzione solida nel cobalto come mostra l'analisi EDXS in Fig. 3. Tale diversità viene meno con la sinterizzazione S3 e S4.

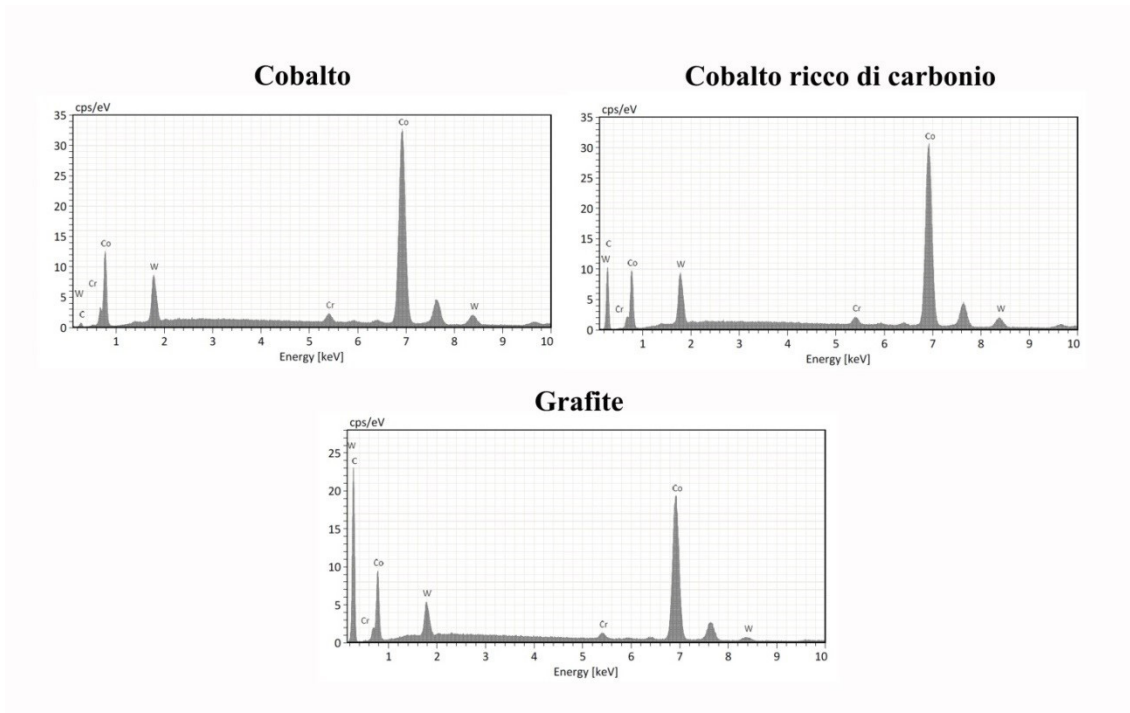


Fig. 3 - Spettri EDXS ottenuti con l'analisi puntuale sui campioni con lo strato di cobalto / EDXS analysis of the different grayscale present on the surface of the parts

La Fig. 4 mostra le sezioni trasversali dei campioni analizzati. È evidente la presenza dello strato di cobalto nel ciclo S1, S3 e S4 e l'assenza nel ciclo S2. Non è possibile evidenziare diversità in

termini di spessore di cobalto poiché lo strato interessa dimensioni molto piccole, attorno al micrometro.

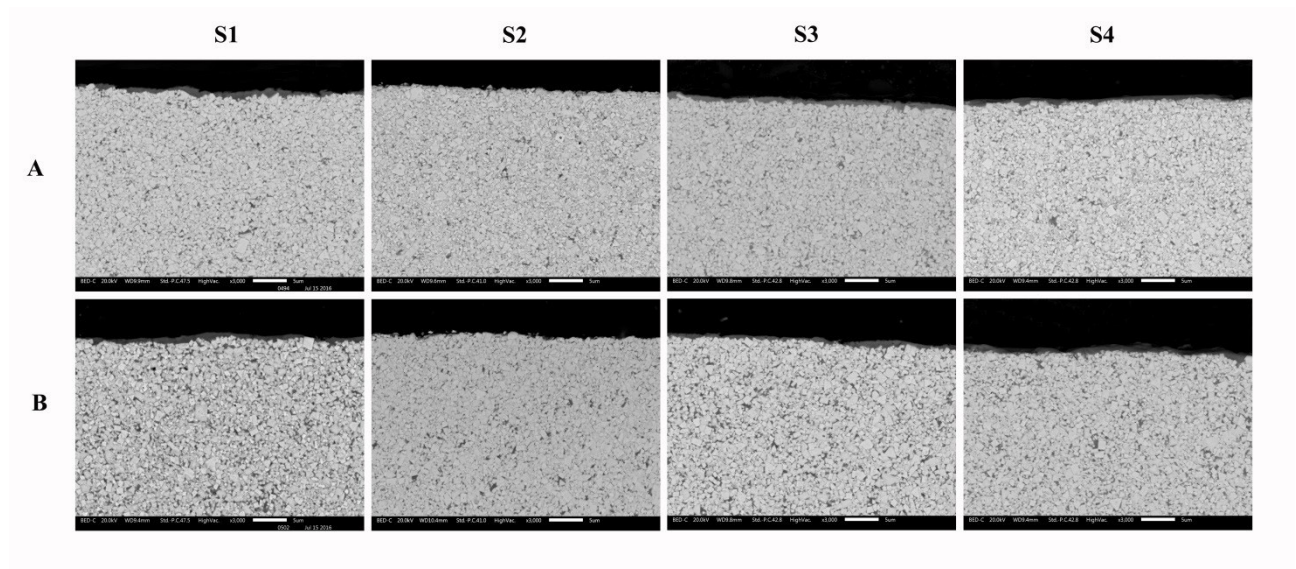


Fig. 4 - Sezioni trasversali dei materiali A e B dopo i quattro cicli di sinterizzazione / Cross-sections of grade A and B after the different sintering cycles

Effetto della velocità di raffreddamento sulla migrazione del cobalto

Dalla Fig. 5 è evidente una notevole riduzione del cobalto superficiale rispetto al ciclo S1 a seguito di un raffreddamento più rapido dopo i 1250°C. Questo conferma quanto riportato in letteratura [4-13] per cui una velocità di raffreddamento maggiore nell'intervallo di solidificazione del cobalto ne riduce la sua migrazione in superficie. Tuttavia, entrambi i materiali presentano in

superficie due zone, seppure lucide, esteticamente ben distinte: una scura e una chiara (Fig. 5). Questa diversità estetica è dovuta alla differente quantità di cobalto in superficie, maggiore nella zona chiara rispetto a quella scura. Questo fenomeno è da attribuire al fatto che il pezzo è appoggiato su supporti ceramici nel forno e che quindi l'estremità in questione risentirà di una velocità di raffreddamento inferiore rispetto alla superficie libera. La zona che appoggia sarà quindi più ricca di cobalto poiché risente meno della maggior velocità di raffreddamento.

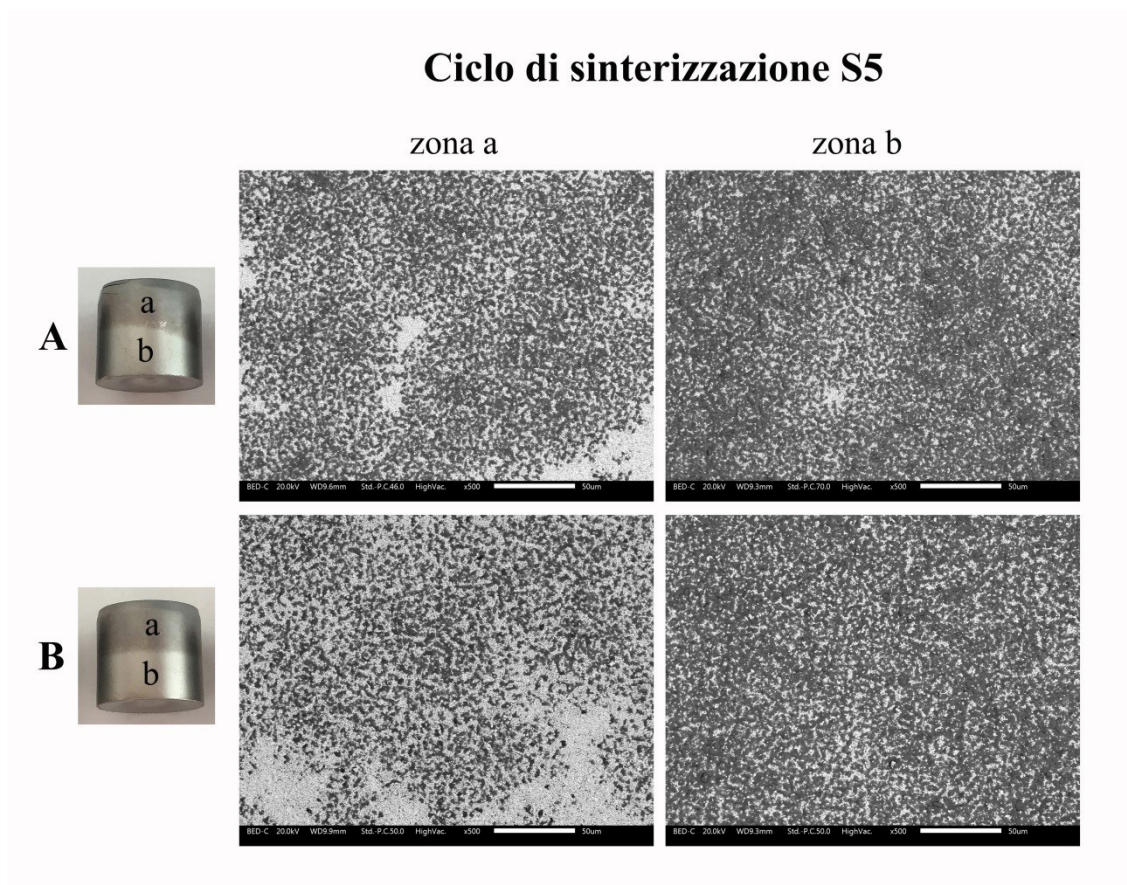


Fig. 5 -Superficie esterna dei due differenti nuclei dopo il ciclo di sinterizzazione S5 / Outer surface of the parts after the cycles S5 for grade A and B

Influenza della migrazione di cobalto sull'estetica del pezzo

Una conseguenza importante dovuta alla presenza di uno strato di cobalto in superficie è la variazione estetica del pezzo. La Fig. 6 mostra la superficie esterna dei differenti nuclei dopo i 5 cicli di sinterizzazione. È evidente come la presenza o assenza di cobalto si traduce in una superficie lucida (S1, S3, S4 e S5) o opaca (S2). Tuttavia anche la presenza di un cobalto più o meno ricco di carbonio si traduce

in una superficie più scura o più chiara. Dopo il ciclo S1 è evidente come le zone di cobalto ricche di carbonio siano i "puntini" più scuri sulla superficie, molto maggiori nel materiale A rispetto al materiale B. L'aspetto "puntinato" viene meno con i cicli S3 e S4 dove tutta la superficie di entrambi i materiali risulta costituita maggiormente da cobalto ricco di carbonio. Invece, la diversità estetica nel caso del ciclo S5 è da attribuire ad una quantità maggiore di cobalto nella parte più chiara e ad una minore nella parte più scura.

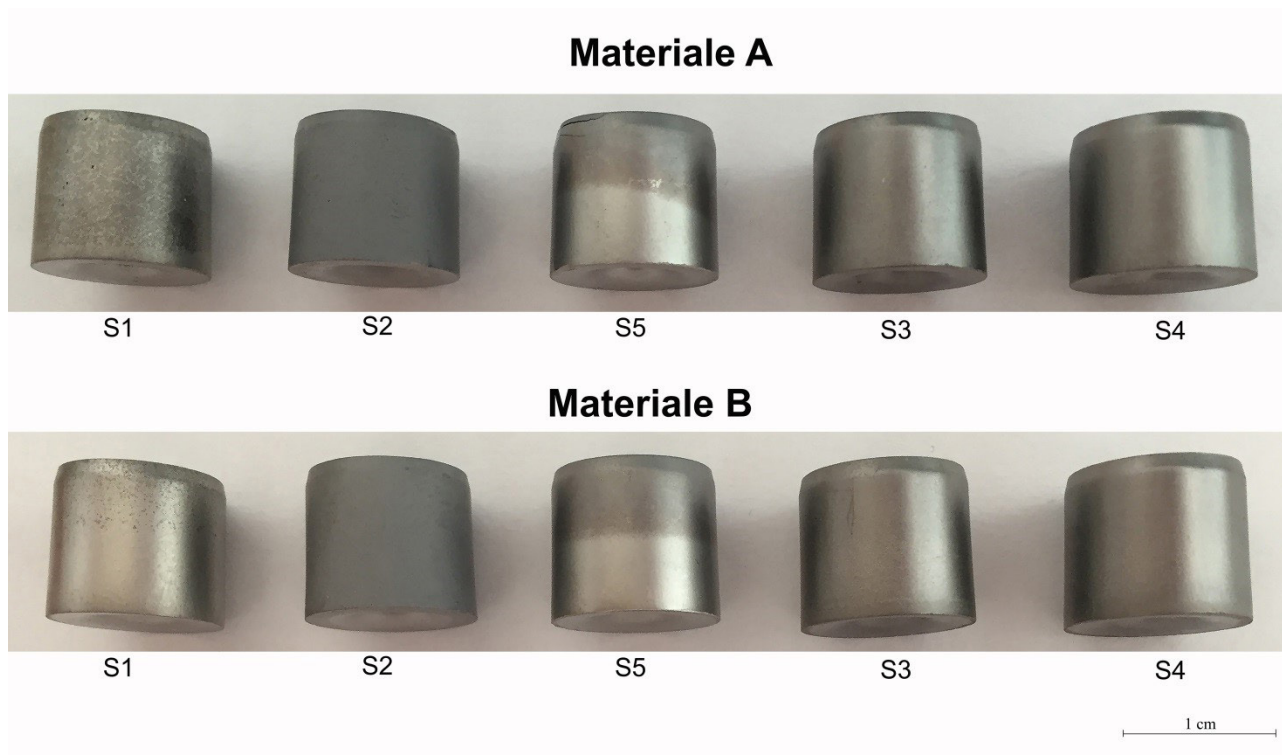


Fig. 6 - Estetica dei nuclei dopo i cinque differenti cicli di sinterizzazione / *Appearance of WC-Co nibs after the different sintering cycles*

CONCLUSIONI

Lo scopo del seguente lavoro è stato quello di studiare l'influenza della composizione, della delubrificazione e della velocità di raffreddamento sulla migrazione del cobalto nel settore dei nuclei di trafilatura in metallo duro. Le conclusioni ottenute possono essere riassunte come di seguito.

1. La migrazione del cobalto avviene in presenza di una condizione decarburante della superficie ed è favorita da una velocità di raffreddamento lenta nell'intervallo di solidificazione del cobalto;

2. La condizione decarburante della superficie può essere indotta dalla non completa delubrificazione del verde;

3. Non sono evidenti sostanziali diversità dovute alla composizione del materiale;

4. La migrazione del cobalto in superficie conferisce un aspetto lucido al pezzo che risulta più scuro nel caso di un cobalto più ricco di carbonio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM Int Handbook – Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, The Materials Information Company (1990).
- [2] K. J. A. BROOKES, *Hardmetals and other Hard Materials* – Vol. 2 (1992) p. 81-88.
- [3] G. S. UPADHYAYA, *Mechanical Behaviour of Cemented Carbides, Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing*, Noyes Publication, New Jersey (1998) p. 193-226.
- [4] J. GARCÍA, S. ENGLUND, F. HAGLÖF, Controlling cobalt capping in sintering process of cermets, *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2016) – in press.
- [5] I. KONYASHIN, S. HLAWATSCHKEK, B. RIES, F. LACHMANN, M. VUKOVIC, Cobalt capping on WC–Co hardmetals. Part I: A me-

- chanism explaining the presence or absence of cobalt layers on hardmetal articles during sintering, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 42 (2014) 142–150.
- [6] I. KONYASHIN, S. HLAWATSCHKEK, B. RIES, F. LACHMANN, M. VUKOVIC. Cobalt capping on WC–Co hard metals. Part II: A technology for fabrication of Co coated articles during sintering, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 42 (2014) 136–141.
- [7] P. FAN, J. GUO, Z. Z. FANG, P. PRICHARD, Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grain size in liquid-phase-sintered WC–Co composite, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) 256–260.
- [8] P. FAN, Z. Z. FANG, J. GUO, A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 36 (2013) 2–9.
- [9] Patent US4830930. Surface-refined sintered alloy body and method for making the same. Taniguchi et al. (1989).
- [10] J. GUO, P. FAN, X. WANG, Z. Z. FANG, Formation of Co-capping during sintering of straight WC–10 wt% Co, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 317–323.
- [11] D.S. JANISCH, W. LENGAUER, K. RÖDIGER, K. DREYER, H. VAN DEN BERG, Cobalt capping: Why is sintered hardmetal sometimes covered with binder?, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 466–471.
- [12] E. SACHET, W.D. SCHUBERT, G. MÜHLBAUER, J. YUKIMURA, Y. KUBO, On the formation and in situ observation of thin surface layers of cobalt on sintered cemented carbides, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012) 96–108.
- [13] SACHET E., MÜHLBAUER G., YUKIMURA J., KUBO Y., SCHUBERT W. Understanding Cobalt Layer Formation: In Situ Observation and New Insights on the Mechanism, 18th Plansee Seminar. *Int. Conference on Refractory Metals*. Reutte (Austria), HM3 (2013).nd *Hard Materials*
- [14] G. S. UPADHYAYA, *Mechanical Behaviour of Cemented Carbides*, *Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing*, New Jersey: Noyes Publications; 1998; 89-134.
- [15] X. CHEN, Y. YAN, Study on the technology of thermal cracking of paraffin to alpha olefins, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 106–112.
- [16] G. PETZOW, *Metallographic Etching*, ASM International Materials Park, OH, (1999).

The Co capping in the cemented carbide sintering

An important phenomenon that occurs during the cemented carbide sintering is the liquid cobalt migration and is called Co capping. This phenomenon takes place during the cooling stage in the solidification interval and leads to the formation of a Co layer on the surface of the sintered part. In literature, there are some contradictions regarding the mechanism for its formation. All the theories are in agreement with the fact that the Co capping occurs during cooling, in the solidification interval and it is due to a carbon gradient into the material, In this work is demonstrated that is the decarburizing condition of the surface and a slow cooling rate the key for the Co layer formation. Furthermore, it is observed that, when occurs, this phenomenon changes the brightness of the surface.

KEYWORDS: CEMENTED CARBIDE; LIQUID CO MIGRATION; DEWAXING; PARAFFIN