danit

STYRING AF STRUKTUR OG EGENSKABER VED FREMSTILLING AF HÅRDMETAL

Henrik Fordsmand

STYRING AF STRUKTUR OG EGENSKABER VED

FREMSTILLING AF HÅRDMETAL

INDLEDNING

Hårdmetal er som materiale ikke nyt. Det første kommercielt tilgængelige hårdmetal kom på markedet allerede i 1926, men da hårdmetal udviser en meget fordelagtig kombination af høj styrke og hårdhed finder det stadig nye anvendelsesmuligheder. Derudover er der i årenes løb foregået en udvikling, der har udvidet antallet af legeringer samt medført en betydelig forbedring på kvalitet og egenskaber.

Hårdmetals gode styrkeegenskaber opnås groft sagt via en kombination af hårde karbider bundet sammen af en mere sej metallisk bindefase. Som nævnt bestod det første materiale af WC og Co, senere er andre karbider taget i anvendelse specielt TiC, TaC og NbC, men også molybdæn og chromkarbid anvendes. Til bindemetal benyttes udover Co især Ni, men også Fe, Cr og Mo.

Ved mange anvendelser er kombinationen af WC og Co dog stadig uovertruffen, specielt for anvendelser der kræver høj styrke ved lavere temperaturer. Tonnage mæssigt er WC-Co legeringer således dominerende, og de to mest betydende råvarer for hårdmetal-industrien er wolfram og kobalt.

Fig. 1 viser i grove træk procestrinene ved fremstillingen af hårdmetal.

De ønskede egenskaber kan kun opnås via en pulvermetalluggisk fremstillingsproces, da man kun herved opnår den rigtige mikrostruktur.

Hvert enkelt procestrin har betydning for hårdmetallets struktur og egenskaber. Omhyggelig proceskontrol er følgelig af betydning for hårdmetallets kvalitet.

2. Beskrivelse af hårdmetals struktur

Strukturen er af afgørende betydning for hårdmetals mekaniske egenskaber. En omhyggelig styring af strukturen er således nødvendig for at opnå de optimale egenskaber.

Figurerne 2 og 3 viser typiske mikrostrukturer for hårdmetal. Fig. 2 viser den karakteristiske struktur for WC-Co legeringer, hvor den hexagonale karbidfase, α-fasen ses som kantede korn, imellem disse ligger den Co-rige bindemetalfase, β- fasen.

På fig. 3 ses yderligere en tredie fase af mere afrundede korn, γ-fasen. γ -fasen er et kubisk blandingskarbid,der

Ligning 2, s.92, brugt på WC viser, at WC er et højstyrkematerialet

Fig. 1 Metallurgiske processer ved fremstilling af hårdmetal.

1. Karbid- og Co-pulverfremstilling

Udgangsmat.	WO_3pulver	TiO_2, TaO_2,NbO_2pulver	CoO
	Reduktion i H_2	Blanding m.kulstof	reduktion i H_2
	Blanding m.kulstof	Glødning i vac. op til 2100°C	
	Glødning i H_2 1400-2500°C		

2. Blanding af råpulvere og vådformaling

3. Spraytørring af pulver

4. Presning af pulver

5. Smeltefase sintring ved 1420-1500 C iH_2,vac.eller Ar

normalt indeholder Ti, Ta eller Nb foruden W afhængigt af legeringens sammensætning. I modsætning til det hexagonale WC, der udviser ganske ringe opløselighed af andre karbider, er der mellem de kubiske karbider af Ti, Ta og Nb fuld blandbarhed foruden en vis opløselighed af WC.(1).

3. Strukturens indflydelse på de mekaniske egenskaber for WC-Co legeringer.

3.1 Volumenfraktionerne af faserne.

Fordelingen mellem faserne er naturligvis direkte afhængig af legeringernes sammensætning og har afgørende betydning for egenskaberne.

Hårdheden aftager med voksende Co-andel, fig. 4, mens K_{IC} vokser. Brudstyrken målt ved bøjebrud prøvning udviser derimod et maksimum omkring 25 vol % Co afhængigt af WC-kornstørrelsen. Le Roux (2) forklarer denne effekt ved at vise, at spredningen i kobolt lagenes tykkelse vokser, når kobolt indholdet overstiger 15%. Herved dannes større Co-områder, der kan virke som revnestartere.

Rent umiddelbart kan effekten også forstås ved at tilsætning af mere Co opnår et sejere hårdmetal mens man på den anden side opnår en dispersionshærdning af kobolt ved at tilsætte WC.

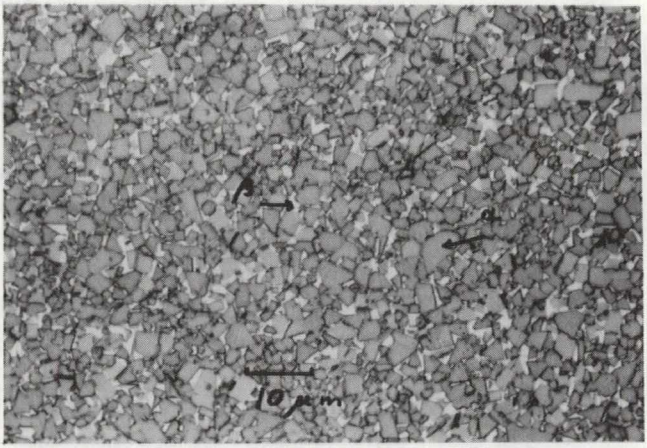

Fig.2 Strukturen i en grovkornet WC-Co legering med 9% Co.

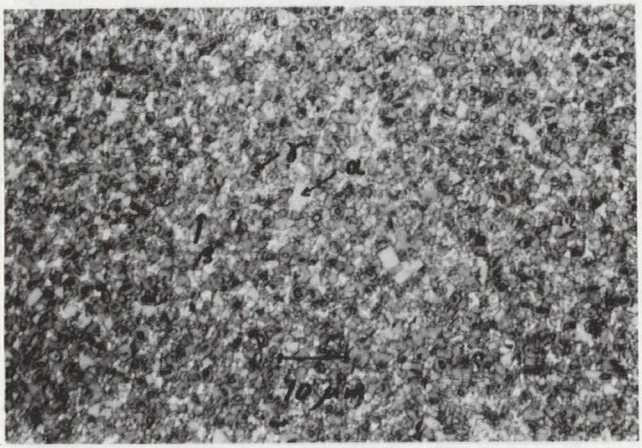

Fig.3 Strukturen i en legering med overvejende β (Co) og γ fase. Enkelte α korn ses også.
(WC+TiC)

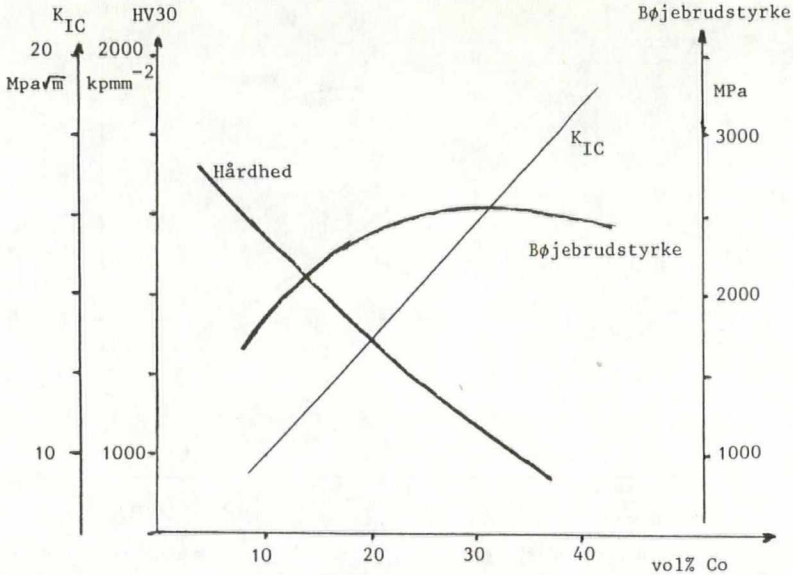

Fig.4 Hårdhed, bøjebrudstyrke og kritisk spændingsintensitets faktor som funktion af Co volumen andel.

3.2 Karbid kornstørrelse og fordeling.

Hårdheden ved et givent Co-indhold aftager med voksende karbid-kornstørrelse, mens bøjebrudstyrken igen udviser en maksimalværdi ved en given karbidkornstørrelse, se fig. 5. Placeringen af maksimet afhænger af Co-indholdet. Dette fænomen forklares ud fra brudforløbet (3). I finkornede legeringer forløber brud i hårdmetal hovedsagelig intergranulært mellem karbidkornene og i Co-bindefasen, mens den i grovkornede legeringer forløber transgranulært i karbidkornene. Den maksimale styrke nås,når begge brudmekanismer er lige stærke.

Kornstørrelsesfordelingen kan tilsyneladende variere en del, uden at det har indflydelse på egenskaberne (3). Exeptionelt store karbidkorn skal undgås, idet disse kan initiere revnedannelse. Imidlertid kan en meget snæver kornstørrelsesfordeling forbedre styrken (3) og (4).

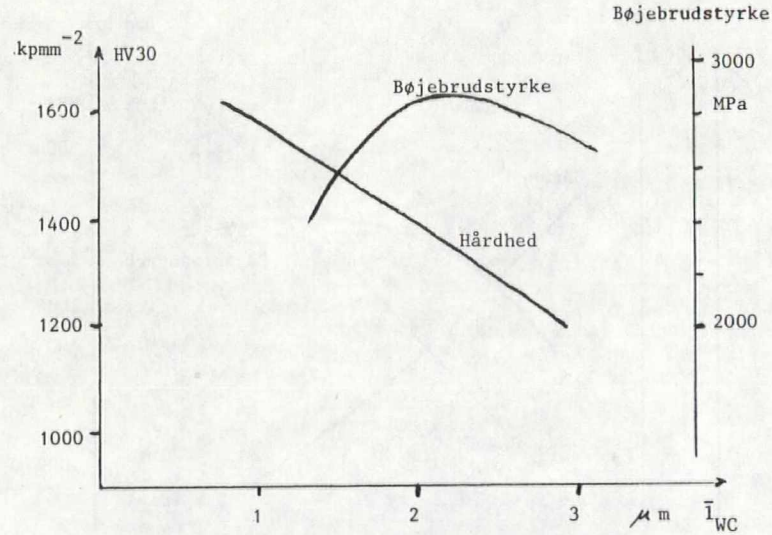

Fig.5 Hårdhed og bøjebrudstyrke som funktion af karbidkornstørrelse.

3.3 Betydningen af den fri Co-vejlængde.

Co kornstørrelsen regnes normalt uden betydning for de mekaniske egenskaber. Den kan i visse tilfælde blive af mm størrelse, idet de enkelte Co-områder er indbyrdes forbundne. Derimod har Co-vejlængden mellem de enkelte karbidkorn stor betydning for de mekaniske genskaber.

Den fri cobolt middelvejlængde λ er nøje forbundet med volumenfraktionen af fasen (f_α og f_β), karbidmiddelkornstørrelsen ($\bar{l}_\alpha$) og i hvor høj grad karbidkornene indbyrdes hænger sammen, på engelsk contiguity (C). Exner og Fischmeister (5) har beskrevet flg. sammenhæng

$$\bar{l}_\alpha = (1-C)\frac{f_\alpha}{f_\beta}\cdot\lambda$$

hvor C defineres som forholdet mellem arealet af WC -WC korngrænser divideret med det samlede WC-korngrænse-areal. Dette betyder, at man anser karbidfasen for bestående af et sammenhængende netværk. Denne opfattelse har været diskuteret i mange år, idet det har været påstået, at der eksisterer en Co som imellem WC-kornene, der kunne deformeres plastisk ved brud. Imidlertid er den herskende op-

C = 0, hvis WC-kornene er helt dækket af kobolt

fattelse efterhånden, at hårdmetals rumlige struktur mekanisk set kan opfattes som; 2 mere eller mindre sammenhængende gitre af henholdsvis Co og WC. Disse er flettet ind i hinanden. Dog forekommer der åbenbart en vis Co-berigning af grænsefladerne mellem karbidkornene.

Pickens og Gurland (6) finder en lineær sammenhæng mellem brudsejheden $G_{IC} = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{E}$ og den fri middelvejlængde λ, fig 6, idet λ må svare til størrelsen på den kraftigt deformerede zone foran revnespidsen og denne igen svarer til COD (Crack Opening Displacement), der har følgende sammenhæng med brudsejheden

$$\frac{a\ G_{IC}}{(1-\nu^2)\sigma_y} = COD$$

hvor a er en konstant, σ_y bindefasens in situ flydespænding og ν poissons forhold.

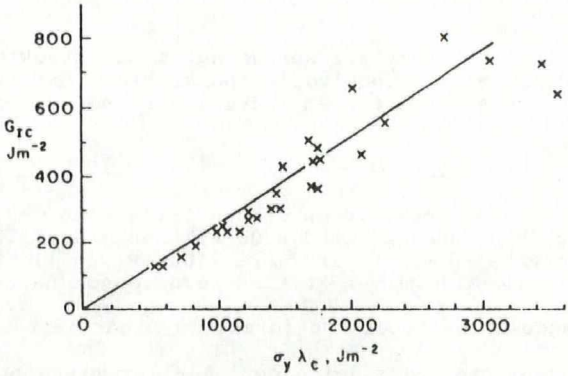

Fig.6 G_{IC} som funktion af produktet af den fri Co-middelvejlængde og bindefasens flydespænding.

Givet er det i hvert tilfælde, at hårdmetals høje brudsejhed set i forhold til hårdheden hænger sammen med plastisk deformation af bindefasen ved brud. Brudmekanismen er således forskellig fra "transformations hærdede" keramiske materialer, som f.eks. PSZ (Partially Stabilized Zirconia). Her opnås en forøget brudsejhed via en spændings inducerret transformation af strukturen foran revnen.

Hårdheden aftager lineært med λ, mens brudsejheden igen udviser en maximal værdi, hvis placering iøvrigt afhænger af sammensætningen.

I praksis er det forbundet med ret store vanskeligheder at bestemme mikrostrukturparametrene af metallografisk vej. Specielt er det krævende at bestemme hvor sammenhængende karbidfasen er og dermed den fri Co middelvejlængde. Således kræver den finkornede struktur elektronmikroskopisk opløsningsevne for at opnå tilstrækkelig nøjagtighed.

Imidlertid åbner magnetiske målemetoder en vej for betydelig nemmere bestemmelse af den fri Co-middelvejlængde. Ifølge Le Roux og S.McLachlan (8) er coercitiv kraften Hc ligefrem proportional med den inverse fri Co-middelvejlængde $1/\lambda$.

Følgelig anvendes metallografi kun i begrænset omfang til kvalitetskontrol af mikrostrukturen, idet den ikke destruktive måling af coercitiv-kraften er langt mere fremkommelig. Til gengæld anvendes metallografiske undersøgelser i udstrakt grad ved kontrol af strukturdefekter, især tilstedeværelsen af porøsiteter.

3.4 Defekter

På grund af hårdmetals sprøde natur har struktur defekter en stor indflydelse på styrken. Den kritiske revnelængde for en indvendig revne kan beregnes af

$$a = 1{,}06 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_b}\right)^2$$

Betragtes eksempelvis en standard legering med 6% Co og en hårdhed på 1600 H 30 vil henholdsvis bøjebrudstyrke og K_{IC} typisk være 2100 MPa og 11 MPa hvilket giver en kritisk revnelængde på 29 μm.

Følgende defekttyper kan forekomme i hårdmetal

a Porøsiteter, der deles op i A eller mikroporøsitet for porer <10 μm og B eller makro porøsitet for større porer.

b Lokaliseret kraftig karbidkornvækst (diskontinuert kornvækst).

c Fri grafit (C porøsitet).

d η-fase, der er et kubisk blandingskarbid (W Co) som fremkommer ved kulstofunderskud. η-fase er meget sprød og udviser kraftig kornvækst.

helt util-ladelige

Defekter i strukturen kan kun undgås ved omhyggelig kontrol og styring af de enkelte processer.

4. Kulstofbalancens indflydelse på egenskaberne.

Både C-porøsitet og η-fase er udtryk for et forkert kulstofindhold, hvorved der opstår en trefase struktur, hvor den 3'die fase udviser uheldige egenskaber.

For WC-Co legeringer er 2 fase intervallet ganske snævert, men selv inden for dette varierer egenskaberne, som det ses af fig. 7.

Tofaseintervallets bredde afhænger af wolfram-mængden opløst i bindefasen. Høj Co-holdige legeringer har således et større tofase interval end Co-fattige.

Mængden af opløst W i bindefasen påvirker bindefasens egenskaber. Ifølge Pickens og Gurlands teori (6) skulle man således opnå den maksimale brudsejhed ved maksimal trækstyrke af bindefasen. Denne øges ved øgede mængder wolfram opløst. Størst styrke opnås således i den lavere ende af tofase intervallet.

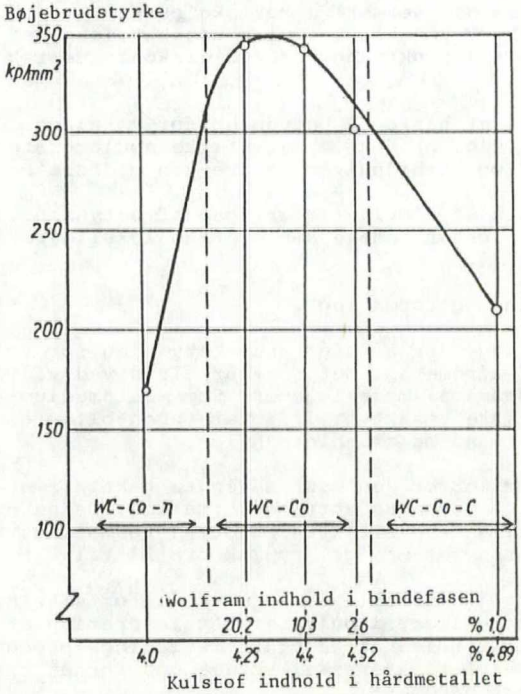

Fig.7 Bøjebrudstyrkens afhængighed af kulstof indhold og wolfram opløst i bindefasen for en WC-Co leg. med 25 % Co.

Optimale egenskaber kræver således en mere præcis styring af kulstof indholdet indenfor tofase intervallet.

5. Styring af struktur og egenskaber i fremstillingsprocessen.

5.1 Fremstilling af pulvere.

Egenskaberne af WC-Co legeringer afhænger i høj grad af råpulvernes kvalitet.

Kornstørrelse og -fordeling i det færdige produkt afhænger først og fremmest af kornstørrelsen i råpulveret, skønt formaling og sintring også har en vis indflydelse. Den reguleres først og fremmest via kornstørrelsen i udgangsmetalpulveret og karbureringstemperaturen.

Kulstofbalancen i pulveret er ligeledes af afgørende betydning for det færdige produkts kvalitet. Den bør ligge så nær det støkiometiske punkt som muligt. Dog er kulstof underskud særlig uønsket,idet det på et senere tidspunkt kan medføre diskontinuert kornvækst.

Råpulveret har også betydning for poreindholdet i det færdige produkt, idet stærke agglomerater både i kobolt og karbidpulver senere kan medføre porer.

Renheden af råpulveret er også af betydning, idet f.eks. fosfor senere kan medføre lokaliseret kornvækst (9).

5.2 Blanding og formaling

Formalingen er af afgørende betydning for produktionen af hårdmetal. Det foregår altid ved vådformaling med hårdmetal male-legemer. Som møllemedium er en lang række beskrevet i litteraturen bl.a. acetone, + paraffin sprit, vand og trichlorethylen.

Kuglemøller er den mest anvendte teknik, men i nogle tilfælde anvendes attritorformaling*. Denne er væsentlig mere effektiv, hvorved formalingstiden kan reduceres væsentligt, typisk fra 24 til 2 timer.

Omhyggelig formaling er afgørende for sikring af et lavt poreniveau i pulveret. Agglomerering er en uundgåelig følge af karbidfremstillings-processen,og disse agglomerater skal brydes ned for at sikre et porefrit hårdmetal.

Ved formalingen opnås også en vis reduktion i korn-

* kræver kun 1/10 af kuglemøllens tid, men færdigproduktet er mindre stabilt mod kornvækst

størrelsen, men som nævnt har udgangspulveret i reglen større betydning for den endelige kornstørrelse. Med formalingstiden har man imidlertid en mulighed for at udligne variationer i udgangspulvernes kornstørrelser.

Kulstofbalancen er også afhængig af formalingen. For det første er det muligt via tilsætning af kulstof eller wolframpulver før formalingen at justere materialets kulstofbalance.

For det andet vil der under formalingen uundgåeligt forbruges en vis mængde kul p.g.a. passivering af nye blotlagte overflader.

Endelig må man ikke glemme, at legeringssammensætningen afgøres ved blandingen og formalingen.

5.3 Spraytørring og presning

Strukturmæssigt set har spraytørringen og presningen især betydning for poreindholdet.

Foregår presningen ved for lavt tryk er der stor risiko for dannelsen af porer i hårdmetallet. Hvis trykket på den anden side er for stort, er der risiko for revnedannelse i hårdmetallet. Dette skyldes, at den elastiske tilbagefjedring, når pressetrykket fjernes, kan forårsage så store trækspændinger, at materialets grønne styrke overstiges.

Lee et al.(7) har vist, at pressetrykket også kan have indflydelse på, hvor sammenhængende karbidfasen er, idet denne stiger ved øget pressetryk.

på Dansk både traditionel presning og isostatisk presning

Som pressehjælpemiddel tilsættes pulveret ofte paraffin eller PEG (Poly Ethylen Glycol) før formaling eller granulering. Dette er nødvendigt for at opnå brugbare presseegenskaber og grønstyrke, men hvis de ikke fjernes på rigtig måde under den efterfølgende sintring, kan det få katastrofale følger for kulstofbalancen.

evt. skæring med diamantværktøj efter forsintring

5.4 Sintring

Sintringen foregår ved 1420 - 1500°C som smeltefase sintring. Resultatet bliver fuldstændig tæthed hvorved hårdmetallets endelige egenskaber opnås.

Under opvarmning og forsintring foregår en række kemiske reaktioner, der alle har en vis konsekvens for hårdmetallets kulstofindhold, tabel 1. Kulstofbalancen er således meget afhængig af sintringsforløbet.

Tabel 1. Reaktioner mellem hårdmetal og ovnatmosfære ved sintring af hårdmetal.

1.	$CoO + H_2 - Co + H_2O$	20 - 450°C
2.	$2H_2 + C(\text{Hårdmetal}) - CH_4$	450 - 800°C
3.	$H_2O + C(\text{Hårdmetal}) - CO + H_2$	450 - 800°C
4.	$C(\text{Ovn}) + H_2 - C_2H_2$, $2C_2H_2 - 3C(\text{på hårdmetal}) + CH_4$	900 - 1500°C

Før sintringen indeholder de pressede emner smøremidler, der skal fjernes ved fordampning før temperaturen når 350-400°C. Hvis dette ikke nås, vil smøremidlet krakke og efterlade overskud af kulstof i emnet.

ilt

Grønne hårdmetalemner indeholder ret store mængder oxygen i form af oxider. Disse deles op i let og svært reducerbare oxider.

De let reducerbare oxider, der hovedsagelig består af Co-oxider, reduceres med hydrogen ved 400°C uden forbrug af kulstof.

bræt

De svært bundne kræver højere temperaturer for reduktionen og fjernes i reglen som CO dvs. med forbrug af kulstof.

Ved temperaturer over 400°C vil hydrogen reagere med hårdmetallet under dannelse af metan og derved forbruge kulstof.

Ved sintrings temperaturen kan hårdmetallet reagere med grafit materialer i ovnene og derved optage kulstof.

Teknisk benyttes 2 forskellige sintrings-processer; hydrogen sintring og vacuumsintring.

Ved hydrogen sintring foregår hele processen i hydrogen. P.g.a. hydrogens afkullende egenskaber kræves et hårdmetalpulver med overstøkiometrisk indhold af kulstof.

Hydrogen ovne er normalt opbygget som gennemstødsovne, hvor hårdmetallet pakkes i Al_2O_3 sand i grafitbåde. Ved at blande Al_2O_3 sandet med grafit kan kulstofpotentialet til en vis grad styres.

Vacuumovne er normalt bygget som batchovne med de varme dele udført i grafit.

forsintring ved 800°C er en fastfasereaktion uden volumensvind
hovedsintring ved 1500°C har smeltefase og ~ 40% volumensvind

Vacuumsintringen foregår kun delvist i vacuum. Op til 400°C opvarmes i hydrogen for at fjerne smøremidlet og reducere de let bundne oxider. Op til 1200°C opvarmes i vacuum hvorunder de svært reducerbare oxider reduceres med kulstof fra pulveret. Resten af sintringen foregår i Ar evt. ved lavt tryk, for at undgå fordampning af Co fra emnerne.

Reduktionen i kul er mindre for vac. sintring end for hydrogen sintring, hvilket medfører et behov for lavere kulstofindhold i pulveret.

Når selve sintringstemperaturen nås vil kobolten smelte under opløsning af WC, som det kan ses af det pseudobinære fasediagram.

Sintringen er ledsaget af et volumenmæssigt svind på ca. 40% og resulterer i fuldstændig tæthed af emnet. Et hårdmetal af god kvalitet indeholder mindre end 0,02 vol. % porøsiteter.

Under sintringen foregår en vis generel kornvækst afhængig af sintringstemperatur og tid (5).

Derudover kan der foregå en lokaliseret stærk kornvækst, hvor enkelte korn vokser meget stærkt på bekostning af de øvrige, hvilket resulterer i en uønsket struktur med reduceret styrke.

Denne kornvæksttype forstærkes af flere faktorer, således tilstedeværelsen af enkelte store korn, forurening med fosfor og lavt kulstofindhold i udgangspulveret (9).

Kornvæksten kan kontrolleres ved tilsætning af små mængder kubiske karbider f.eks. 0,2-0,5% TaC. Effekten forklares ved en ændring af opløsnings-udfældnings forholdene for WC i koboltsmelten.

Konklusion

Hårdmetals mekaniske egenskaber kan i praksis bestemmes direkte ud fra strukturen. Det er således nødvendigt med en omhyggelig styring af denne. Dette opnås ved omhyggelig proceskontrol kombineret med et kendskab til hvorledes procesparametrene har indflydelse på strukturen.

Litteraturliste

1. Kieffer , Benesovsky
Hartstoffe
Wien Springer-Verlag 1963

2. Le Roux
Microstructure and the Transverse Rupture Strength of Cemented Carbides.
R & HM June 1984 p.99.

3. Exner, Gurland
Pow. Met 13 (1970) p13.

4. Snell, Nordlund
The Role of Tantalum in Tools for Metal Cutting.
Uppsala University, Institute of Chemistry.

5. Exner, Fischmeister
Gefügeausbildung von gesinterten Wolframkarbid-Kobalt - Hartlegierungen Archiv für das Eisenhuttenwesen 37 Heft 5 (1966).

6. Pickens, Gurland
The fracture toughness of WC-Co Alloys Measured on Single Edge Notched Beam Specimens Precracked by Electron Discharge Machining.

(7) Lee, Jaffrey, Browne
Influence of process variables on sintering of WC-25% Co.
Powder Metallurgy 1980 No. 2 p.57.

(8) Le Roux, McLachlan
Magnetic Properties of the Cobalt Matrix in WC-Co Compacts.

(9) Schreiner, Schmitt, Lassner, Lux
On the origins of Discontinuous Grain Growth during Liquid Phase Sintering of WC-Co Cemented Carbides.
Powd.Met. Int. vol.16 No.4 1984 p.180.