

Volfram-karbid/kobalt bázisú keményfémek I. A volfram-karbid por fizikai tulajdonságai és előállítása karbidizációval (szakirodalmi áttekintés)

Laczkó László – Eniszné Bódogh Margit
CEMKUT Cementipari Kutató-Fejlesztő Kft.,
Pannon Egyetem Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék
laczkol@mcsh.hu

Tungsten-carbide/cobalt based hard metals I.

Physical properties of tungsten-carbide powder and its manufacturing via carburization

Hard metals containing interstitial tungsten-carbide and primarily Co as a cementing phase were produced first in the 1920-ies years and since then they revolutionized the metal machining industry. They are widely used also as material for mining, stone-cutting and rock-drilling tools. The particle size of tungsten-carbide powders produced at the beginning of the 20th century was of μm magnitude but the improvement of mechanical properties of tools made of them required further reduction of the particle size of the initial powder. In the first part of our series of papers we

give an introduction to the characteristic physical and chemical properties of tungsten-carbide as well as high temperature and direct carburization methods of its production. In the course of carburization the initial W or WO_3 enters into reaction with soot or graphite in hydrogen atmosphere at a temperature between 1300 to 2200 °C forming tungsten-carbide. The particle size of the WC powder depends on the chemical composition and particle size distribution of the initial material, the inhibitor hindering the growth of particles, the carburization temperature and the posterior grinding. In such way, starting from metallic W powders of μm particle size while starting from WO_3 powders of submicron particle size can be produced. Carburization at higher temperatures (1800 to 2200 °C) results in WC powders of coarser granulometric composition (5 to 50 μm).

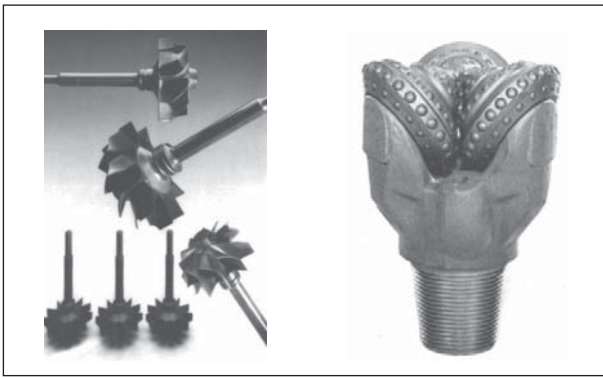
Bevezetés

A nanokristályos szilárd anyagok is a kitűnő fizikai és mechanikai tulajdonságok megtestesítői. Az anyagtudományok, valamint az alkalmazott technológiák szakembereinek széles körében komoly kihívást jelentenek ezek az anyagok. A keményfémek tekintetében is a potenciális áttörést a nanokristályos szerkezetű anyagok előállítása jelentette. Ezt csak akkor lehetett megtenni, amikor kifejlődtek a kiindulási mikrokristályos porok előállítási technológiái és ezek feldolgozási módszerei [1].

A cementált karbidok képviselik a tűzálló anyagok, keményfémek és kopásálló kompozitok egy csoportját, amelyekben a kemény karbid részecskéket egy képlékeny és szívós kötőanyag mátrix tartja össze, „cementálja”.

Bár a „cementált karbid” elnevezés még – főleg az angol nyelvterületeken – széles körben használatos és jól leírja a kompozitok sajátosságait, de nemzetközileg sokkal inkább keményfémekként ismertek.

A keményfémek nagy keménységű és szilárdságú intersticiális karbidok (WC; TiC; TaC) valamint szívós és plasztikus fém kötőfázis(ok) (Co; Ni; Fe) kombinációi. A keménység és a szívósság kombinációja kiemelkedővé teszi ezen anyagokat a szerszámgépiparban. A keményfémek alkalmazása széles körben elterjedt, így gyakran fém-munkáló gépek, fa- és műanyagipari gépek alkatrészeinek anyagai, bányai gépek, kőzetfúró szerszámok (1. ábra), kopásálló alkatrészek és bevonatok anyagai, de alkalmazák őket a hadiiparban és az építőanyag-iparban is [2].



1. ábra. Fémmegmunkáló szerszámok és bányai fúrófej [3]
Metal cutting tools and drill for mining industry

A wolfram-karbid a legszélesebb körben alkalmazott keménykomponens melyhez a kobaltot találták a legjobb kötőfázisnak. A WC/Co anyagok két fázisból állnak, ezeket gyakran ötvözetlen anyagnak is nevezik. A kobalttartalom 3...13 m/m% között változik vágóeszközök esetén, míg a kopásálló alkatrészeknél 30 m/m%-ig is növekedhet. Az átlagos WC szemcseméret a mikrométeres/szubmikronos és a nanométeres nagyságrend között változhat. A tiszta WC/Co anyagokhoz gyakran egyéb kötőfázist is felhasználnak:

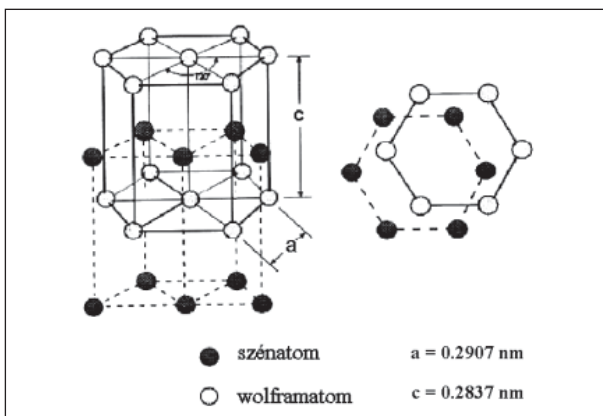
- nikkel kötőfázist: korrózióálló és favágó ötvözetekhez
- acélt
- különböző fémek és vas kombinációját.

1. A wolfram-karbid általános jellemzése

A karbidok általános jellemzőik alapján négy csoportba sorolhatók:

- intersticiális (rácsközi) karbidok,
- kovalens karbidok,
- átmeneti karbidok,
- sószerű karbidok.

A WC az intersticiális karbidok csoportjába tartozik [3].



2. ábra. Wolfram-karbid szerkezete [3]
Structure of tungsten-carbide

Az intersticiális karbidok általános jellemzői: a W és a C atomok között nagy elektronegativitás különbség van. A szénatom a wolfram atomnál sokkal kisebb méretű, így biztosított az intersticiális (rácsközi) szerkezet kialakulása. A kötés részben ionos és kovalens, de leginkább a kötés fémes jellege magyarázza, hogy az intersticiális karbidok nagyon hasonlóak a fémekhez. A fémötvözetekben a WC nagy elektromos és hővezető képességgel rendelkezik, továbbá magas olvadáspontú és nagy keménységű.

A WC kristályszerkezetét az 2. ábra szemlélteti. Az ábrán látható, hogy a wolfram és szénrétegek váltakozva, egymáshoz képest eltolódva találhatók a kristályszerkezetben. Az összetételtől és a kristályszerkezettől függően a WC (α -WC) mellett megkülönböztetünk W_2C (szubkarbid) és a csak 1530 °C felett stabil β - WC_{1-x} szerkezeteket. A WC fizikai tulajdonságait az 1. táblázat mutatja be [3].

1. táblázat

A wolfram-karbid fizikai jellemzői
The physical properties of tungsten-carbide

összetétel:	α -WC0.98 - WC1.00
szín:	szürke
sűrűség:	W ₂ C: 17.2 g/cm ³ WC: 15.8 g/cm ³
olvadáspont:	W ₂ C: 2730 °C WC: 2870 °C (inkongruens)
fajhő (cp):	39.8 J/(mol K)
hővezetőképesség:	63 W/(m °C)
elektromos ellenállás:	17-22 $\mu\Omega$ cm
Vickers keménység:	22 GPa
rugalmassági modulus (E):	620–720 GPa
törési szilárdság:	550 MPa
oxidációs ellenállás:	az oxidáció 500–600 °C-on kezdődik

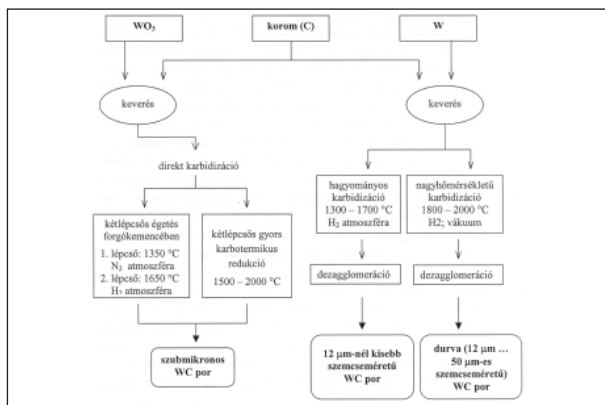
2. A keményfémek gyártása

A keményfémek gyártása porkohászati technológiákon alapul, amely a következő lépéseket tartalmazza:

- wolfram-karbid por előállítása,
- a többi karbid por előállítása,
- porkeverékek előállítása (keverés, örlés),
- formázás,
- olvadék fázisú szinterelés,
- utószinterelési műveletek.

3. A wolfram-karbid por előállítása

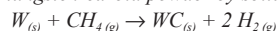
A WC por különböző nyersanyagokból állítható elő különböző módszerekkel, amelyet a 3. és 4. ábra szemléltet. A hagyományos eljárással a porok széles szemcseméret-tartományban (0,15-12 μ m) állíthatók elő. Egyéb módszerek speciális finom vagy durva szemcsés port eredményeznek [4], melyekről következő cikkünkben számolunk be.



3. ábra. A volfram-karbid por előállítása szilárd / gáz reakcióval:



Production of tungsten-carbid powder by solid/gas reaction:



3.1. Hagományos előállítás (karbidizáció)

A karbidizáció alapja, hogy 1300–1700 °C között hidrogén atmoszférában a W reagál a szénnel. A kiindulási volfram por átlagos szemcsemérete és szemcseméret-eloszlása meghatározza a képződő WC szemcseméretét és szemcseméret-eloszlását. Ha csekély mértékű szemcseméret növekedés történik, akkor a W 19,3 g/cm³-es sűrűsége 15,7 g/cm³-re (WC) csökken. Különösen magasabb hőmérsékleten agglomeráció is mindig bekövetkezik.

Szénforrásként leggyakrabban nagy tisztaságú kormot használnak, ritkábban grafitot, mivel a grafit drágább és kisebb a reaktivitása. A korom minden esetben több szennyeződést tartalmaz, mint a W por, különös tekintettel az alkálifémekre, Ca-ra, Mg-ra, Si-ra és kénre.

A karbidizációt megelőzően a komponenseket alaposan homogenizálni kell. A keverék homogenizálása golyósmalmokban vagy egyéb keverőkben történhet. A keverék homogenitása döntően meghatározza a szénatomok diffúzióját a karbidizáció során. A folyamatban a szénegyensúly az alábbi paraméterektől és tulajdonságoktól függ:

- A kiindulási W por szemcsemérete (A kisebb szemcseméretű W por ugyanis nagyobb mértékben adszorbeálja a levegő oxigéntartalmát. Ez az oxigén felelős – különösen a szubmikronos és nanoporok esetében – a szén fogyását a hőkezelés során, bár hidrogén is jelen van, mint redukáló ágens.),
- a korom illóanyag tartalma,
- hőmérséklet,
- a hidrogén áramlási sebessége és nedvességtartalma,
- a keverés időtartama.

A szénadalék mennyisége és a végtermék széntartalma közötti különbség csak tapasztalati úton határozható meg. Úgy lehetséges WC porokat előállítani ±0,01 m/m% széntartalommal, ha empirikusan ismerjük a szénvesztést vagy a szén felvételt. A WC por kívánt széntartalma az előállítás módjától (főleg az őrlési és szinterelési folyamatoktól) függ.

A szubmikronos WC por előállításakor kis mennyiségű inhibitor adnak a WO₃ + C keverékhez a homogenizálás előtt. (Az inhibitor gátolja a WC szemcseméret-növekedését a karbidizáció során). A szokásos krómot vagy vanádiumot karbid vagy oxid formájában adagolják. Oxidok felhasználásakor figyelembe kell venni, hogy a fém-oxidok karbidizációja és redukciója „fogyasztja” a karbidot, így befolyásolja a szénegyensúlyt.

A csökelemene és a fűtőelemek száraz hidrogénáramban vannak, amely védőgáz atmoszféraként funkcionál egyrészt a termék, másrészt a kemence érzékeny részei számára, továbbá a H₂ a termékből párolgó szennyeződések is elszállítja. A szennyeződések párolgásával a termék tisztul. A hidrogén a karbidizációs reakcióban is részt vesz azáltal, hogy a porkeverékben levő grafitot CH₄-t (metánt) képez, amely a keverékben levő fémvolframmal vagy WO₃-dal gyorsabban reagál, mint az elemi szén.

A karbidizációs hőmérséklet 1350 és 1650 °C között változik, amely leginkább a por részecskéinek átlagos méretétől függ. Kisebb részecskeméret esetén alacsonyabb hőkezelési hőmérséklet szükséges. Kisebb hőmérsékletű karbidizáció esetében nagyobb a rácshibák kialakulásának valószínűsége, ebből adódóan nagyobb a reaktivitás a szinterelés során. A nagyobb mértékű reaktivitás különösen a szubmikronos szemcseméretű anyagoknál káros, a nagyon finom poroknál pedig nagyobb hőmérsékleten szemcseméret-növekedés következik be a karbidizáció során.

A WC por további kezelése attól függ, hogy a por feldolgozása ugyanabban a gyárban történik-e. Saját feldolgozás esetén nem szükséges további kezelés, a dezagglomerációt a minőségi porfeldolgozás során hajtják végre. A dezagglomeráció több-kevesebb veszteséggel elvégezhető ütköztetési törőgéppel.

Ha a WC por feldolgozás máshol történik, szigorú feltételeket kell betartani nemcsak a széntartalomra, hanem az alábbi fizikai tulajdonságokra vonatkozóan is:

- átlagos szemcseméret,
- szemcseméret-eloszlás,
- látszólagos (test) sűrűség,
- homogenitás.

A szubmikronos WC porok esetében hosszabb őrlést alkalmaznak, különösen akkor, ha a rákövetkező nedvesítő folyamat a minőségi por előállításához nem túl intenzív (attritoros őrlés). A WC por őrlése történhet golyósmalomban keményfém golyókkal. Optimális őrlési feltételekkel elkerülhető az acélgolyókból származó szennyezés és a keményfém golyók kopása is a minimumon tartható. Az őrlés történhet sugármalomban is osztályzással kombinálva. Ezt az őrlést a durvább (2 µm-nél nagyobb) WC részecskék megsemmisítése céljából végzik, mert ezek, mint durva WC kristályok jelentkezhetnek a szinterelt szerkezetben.

Azonban nemcsak a fizikai paraméterek felelősek a szinterelés utáni mikroszerkezetért, hanem a szinterelés során bekövetkező zsugorodás is [4].

3.2. Nagyhőmérsékletű karbidizáció

A W + C porkeverék előállítására ugyanúgy történik mint a hagyományos karbidizációs eljárásnál. A legfontosabb különbség az előző módszerhez képest a karbidizációs hőmérsékletben van. Itt a karbidizáció hőmérséklete 1800-2000 °C közötti. A nagyhőmérsékletű karbidizációval előállított porok általában durva (10...50 µm) szemcseméretűek. Ritkábban 5...10 µm-es por is előállítható ezzel a módszerrel. Ha a hőmérséklet eléri vagy meghaladja az 1900 °C-ot, nagymértékű szemcsedurvulás következik be, így 50 µm-nél nagyobb WC szemcsék nyerhetők. 5...10 µm-es átlagos szemcseméretű porok részben tartalmazhatnak egykristály részecskéket is [4].

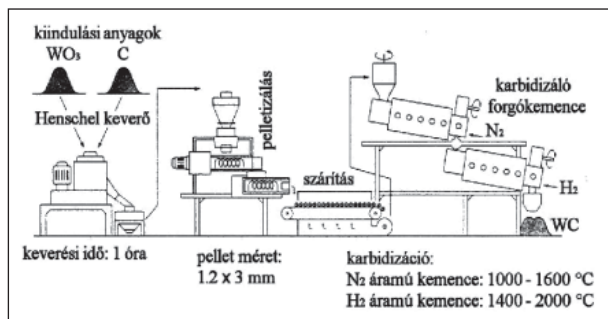
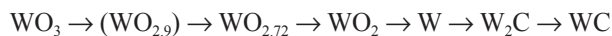
3.3. Direkt karbidizáció

A WC por ipari mennyiségű előállítására Japánban szabadalmaztatták a direkt karbidizációt. Ezt néhány évvel ezelőtt kizárólag kiváló minőségű szubmikronos és ultrafinom WC porok előállítására használták. A WC részecskeméretének szabályozása főleg porkohászati eljárásokkal valósítható meg.

A WO₃ nyersanyag volframsavból (WO₃·H₂O) vagy kis hőmérsékleten kalcinált ammónium-metavolframból, esetleg ammónium-paravolframból származhat.

84 tömegrész WO₃-ot 16,5 tömegrész szénrel 1 óráan át kevernek. 23 tömegrész vízzel a keveréket extrudálják (Ø = 1,2 mm), majd 3 mm-es darabokra vágják és 0,1% víztartalom alá szárítják. A pelleteket az első forgókemencébe adagolják, majd gravitáció hatására a második forgókemencébe kerülnek. A első forgókemencében N₂ gáz atmoszférát, 1350 °C hőmérsékletet, inert körülményeket biztosítanak, míg a második forgókemencében H₂ gáz atmoszférát, 1650 °C hőmérsékletet. Itt történik a karbidizáció.

Mivel az első forgókemencébe nem vezetnek hidrogént, így elkerülhető, hogy az illékony volframsavból W kristály növekedés következzen be. A reakció az alábbi úton játszódik le [4,5]:



4. ábra. A direkt karbidizációs eljárás vázlatja [4]
The sketch of the direct carburization process

Az átmenetileg képződő WO_{2,72} kristályok ultrafinom WO₂ góccokká bomlanak, amelyek a továbbiakban hasonló méretű WC szemcsékké alakulnak. A megfelelő 6,13 m/m%-os szénegyensúly eléréséhez az egész folyamat során a hőmérséklet és atmoszféra precíz ellenőrzése szükséges.

Az így nyert WC por (Cr₃C₂ adalékkal vagy adalék nélkül) jellemzője a szűk szemcseméret-eloszlás és 3,0–3,5 m²/g fajlagos felület. Az átlagos szemcseméret 0,15 µm körüli.

4. Összefoglalás

Cikksorozatunk első részében áttekintést adtunk a volfram-karbid bázisú keményfémek főbb felhasználási területeiről, a volfram-karbid fontosabb, fizikai és mechanikai tulajdonságairól. Részletesen bemutattuk a WC por karbidizációs gyártástechnológiáját. Az ammónium-paravolframból kiinduló WO₃→W→WC képződésén át végbemenő folyamat ma a legnagyobb volumenben alkalmazott eljárás a volfram-karbid por előállítására, mivel igen termelékeny és jó lehetőséget biztosít a W fémpor és ezen keresztül a volfram-karbid szemcseméretének szabályozására.

Cikksorozatunk második részében a volfram-karbid/kobalt porok gyártásának egyéb módszereiről adunk rövid ízelítőt, majd a továbbiakban a volfram-karbid/kobalt porok hőkezelése során bekövetkező változásokról számolunk be.

Irodalom

- [1] V. Falkovsky¹; Yu. Blagoveschenski²; V. Glushkov¹; L. Klyachko¹; A. Khokhlov¹
¹ All-Russia Institute for Refractory and Hard Metals; Moscow; Russia
² Institute of Metallurgy and Materials Science RAS; Moscow; Russia
15th International Plansee Seminar May, 2001. Reutte/Tirol/Austria
Nanocrystalline WC-Co Hardmetals Produced by Plasmochemical Method
- [2] Paul Schwarzkopf; Richard Kieffer
Cemented Carbides
The MacMillan Company 1960.
- [3] Hugh O. Pierson
Handbook of Refractory Carbides and Nitrides (Properties, characteristics, processing and applications)
Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- [4] Erik Lassner; Wolf-Dieter Schubert
Vienna University of Technology; Vienna; Austria
Tungsten (Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds)
Chapter 9.: Tungsten in Hardmetals
Kluwer Academic / Plenum Publishes; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- [5] Z.G. Ban, L.L. Shaw
On The Reaction Sequence Of WC/Co Formation Using An Integrated Mechanical And Thermal Activation Process
Acta Materialia 49 (2001) p. 2933-2939