

GASANALYSE BEIM SINTERN VON HARTMETALL DURCH TA-SIMULATION

T. Gestrich, G. Leitner und K. Jaenicke-Rößler

Fraunhofer- Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Winterbergstraße 28,
D-01277 Dresden, Deutschland

Abstract

The processes taking place during outgassing and sintering of different hard metals are investigated by Simultaneous Thermal Analysis (Thermogravimetry and Differential Thermoanalysis) coupled with Mass Spectrometry. In this paper an overview on the application of these methods is given. The progress of gas reactions, their kinetics and the reaction products themselves are characterized more in detail. Main products of the outgassing during the sintering of hard metals are hydrocarbons, carbon monoxide, carbon dioxide and partly nitrogen. The outgassing during the sintering of conventional WC-Co hard metal is finished at relatively low temperatures (approximately 800°C). The outgassing during the sintering of cermets and of hard metals containing mixed carbides takes place up to higher temperatures (partly up to the formation of the liquid phase). Critical temperature ranges of technological processes may be determined.

Keywords: characterization of volatile products, gas analysis, in-situ characterization, mass spectrometry, sintering of hard metals, TG-DTA-EGA coupling, thermoanalytical simulation, thermobalance

Einleitung

Durch Optimierung der bei der Herstellung von Hartmetall ablaufenden Reaktionen während des Sinterprozesses ist eine Verbesserung der Eigenschaften und eine Reduzierung der Kosten durch Zeit- und Energieersparnis zu erzielen.

Voraussetzungen für die Optimierung sind Kenntnis und Verständnis der stattfindenden Prozesse. Es ist möglich, derartige Untersuchungen direkt während des technischen Prozesses oder in TA-Geräten durchzuführen. In letzterem Fall (Prozeßsimulation) ist durch den komplexen Einsatz eines breiten Spektrums thermoanalytischer Methoden eine umfassende Charakterisierung möglich, wobei dann eine Übertragung der Ergebnisse auf den technischen Prozeß notwendig ist. Unter den thermoanalytischen Methoden nimmt die simultane TG-DTA-EGA-Methode mit einem Quadrupol-Massenspektrometer als Gasetektor eine herausragende Stellung ein. Mit dieser Methodenkombination sind Aussagen zum Ausgasverhalten und damit zur Kohlenstoffbilanz

möglich, die für die mechanischen Eigenschaften des Hartmetalls entscheidend ist [1].

Das methodische Konzept der TA-Simulation gliedert sich folgendermaßen:

- Analyse des technischen Prozesses: Bestimmung relevanter Parameter des technischen Prozesses
- Simulation des technischen Prozesses: Charakterisierung durch TA-Methoden
- Optimierung des simulierten Prozesses: Bestimmung des Einflusses von Prozeßparametern und deren Optimierung im Labormaßstab
- Übertragung auf technischen Prozeß: Übertragung der unter Laborbedingungen gewonnenen Erkenntnisse auf den technischen Prozeß

	technischer Prozeß	TA-Simulation
Atmosphäre	Vakuum, (H ₂)	Inertgas, (H ₂ , Vakuum)
Ofengröße	20 ... 1000 l	0.5 l
Ofen-/Trägermaterial	Graphit	Al ₂ O ₃ , (Graphit)
Masse der Sinterkörper	2 ... 500 kg	50 ... 200 mg

Die bei der TA-Simulation gegenüber dem technischen Prozeß auftretenden Änderungen verdeutlicht nachstehende Tabelle.

Vorteile der TA-Simulation sind

- Definierte Steuerung des Temperatur-Zeit-Programms und der Gaszusammensetzung
- Geringe Wechselwirkungen mit Ofen und Tiegel → Nachweis probenmaterialspezifischer Ausgas- und Wechselwirkungsprodukte
- Möglichkeiten zur Trennung von Reaktionen (Verringerung der Überlagerung oder Verschmierung von Ausgasreaktionen)
- Geringe Kosten gegenüber Versuchen im technischen Prozeß

Problemfelder bei der Übertragung auf den technischen Prozeß sind

- Wechselwirkung zwischen Ofen, Atmosphäre und Werkstoff
- Einfluß größerer Massen/anderer Geometrien
- Steuermöglichkeiten technischer Ofenanlagen (Temperatur- und Gaskonzentrationsgradienten)

Hartmetalle werden pulvermetallurgisch hergestellt (Pulverherstellung, Mischen, Mahlen, Granulieren, Pressen, Sintern). Während der Wärmebehandlung, bei der der Porenraum des Preßlings (Mischung aus Hartstoffpulver, Bindermetallpulver und Preßhilfsmittel) weitestgehend abgebaut wird, laufen

verschiedene chemische und physikalische Prozesse ab. Die sehr feinen Pulver (große spezifische Oberfläche) sind nach den Vorbehandlungen von einer dünnen Oxidschicht umhüllt, die während des Sinterns die Benetzung der Hartstoffteilchen mit dem Bindermetall und die Diffusionsprozesse erschweren. Die Oxidschichten und weitere auch bereits in den Ausgangspulvern vorhandene oxidische Verunreinigungen werden meist durch Reduktion mit Kohlenstoff abgebaut. Außerdem müssen adsorbierte Gase (Feuchtigkeit, Luft) und das Preßhilfsmittel ausgetrieben werden.

Das Ausgasverhalten beim Sintern von Hartmetallen wird durch deren Zusammensetzung bestimmt. Daneben sind die angewendeten Technologien bei der Pulverherstellung und -lagerung sowie der Weiterverarbeitung der Pulver entscheidend. Durch unterschiedliche Bestandteile der Hartmetalle sind katalytische Effekte möglich. Die Reaktionsverläufe werden durch den Nachweis gasförmiger Reaktionsprodukte charakterisiert. Daraus können Beiträge zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen abgeleitet werden.

Experimente

Es wurde ein konventionelles Hartmetall (Wolframkarbid-Hartstoffphase mit einer Kobalt-Binderphase), ein mischkarbid- und stickstoffhaltiges Hartmetall auf WC-Co-Basis und ein Cermet (Titanarbonitrid-Hartstoffphase mit einer Kobalt-Nickel-Binderphase) untersucht. Alle Mischungen enthielten Paraffin als Preßhilfsmittel.

Gerätetechnik: STA 429 (Netzsch); Blendenkoppelsystem 403/3 (Netzsch); Quadrupol-Massenspektrometer QMG 421 (Balzers)

Arbeitsbereich: Massenzahlen: 1 . . 500; Temperaturbereich: *RT* . . 1500°C

Versuchsbedingungen: Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Helium; Druck: 1 bar

Ergebnisse und Diskussion

Das Ausgasverhalten der ausgewählten Hartmetallmischungen ist in den Bildern 1 bis 3 mit der relativen Masseänderung (TG) und der Masseänderungsrate (DTG) dargestellt. Außerdem ist der DSC- bzw. DTA-Schmelzpeak der Binderphase eingezeichnet.

Bild 1 zeigt das Entwachsen und Entgasen des konventionellen Hartmetalls. Zwischen 250 und 300°C ist das Austreiben des Preßhilfsmittels zu beobachten, das durch einen starken Masseverlust, ein Maximum der Masseänderungsrate und durch Intensitätspeaks z.B. der Massenzahlen *m*₂₉, *m*₄₃ und *m*₇₁ (Ionenmoleküle oder Fragmente von Kohlenwasserstoffen) gekennzeichnet ist. Das Entgasungsverhalten bei Temperaturen über 400°C ist relativ übersichtlich. Es sind zwei Temperaturbereiche zu erkennen, in denen Peaks der Massenzahlen

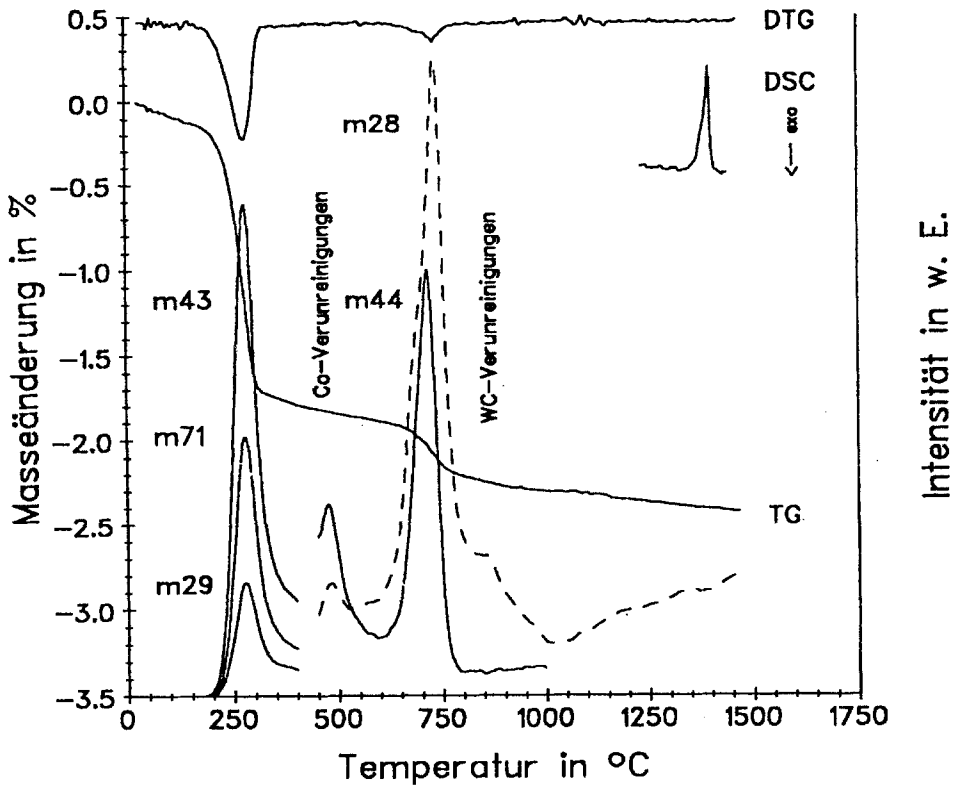


Bild 1 Entwaschen und Entgasen beim Sintern eines konventionellen Hartmetalls in Abhängigkeit von der Temperatur

m44 (CO_2) und m28 (CO) auftreten. Um 500°C werden die oxidischen Verunreinigungen des Kobalts durch freien Kohlenstoff im Preßling reduziert, ohne daß eine deutliche Masseverluststufe zu erkennen ist. Es werden hauptsächlich Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gebildet. Um 700°C werden die oxidischen Verunreinigungen des Wolframkarbides reduziert, dabei sind ein deutlicher Masseverlust und ein Maximum der Masseänderungsrate zu erkennen. Dem Maximum der Kohlendioxidbildung überlagert sich ein Kohlenmonoxidpeak, der bei geringfügig höheren Temperaturen sein Maximum erreicht.

Das Ausgasen ist im wesentlichen bereits um 800°C abgeschlossen, die flüssige Phase des Eutektikums tritt bei ca. 1350°C auf (endothermer DSC-Peak) und hat keinen Einfluß auf das Ausgasverhalten.

Bild 2 zeigt ab 400°C das Entgasen des mischkarbid- und stickstoffhaltigen Hartmetalls auf WC-Co-Basis. Dargestellt sind die Intensitäten der Ionenströme der Massenzahlen m12 (C) und m14 (N_2). Dabei werden die m12-Intensitäten hauptsächlich durch Kohlenmonoxid (bei mittleren Temperaturen auch noch durch Kohlendioxid) und die m14-Intensitäten durch Stickstoff verursacht.

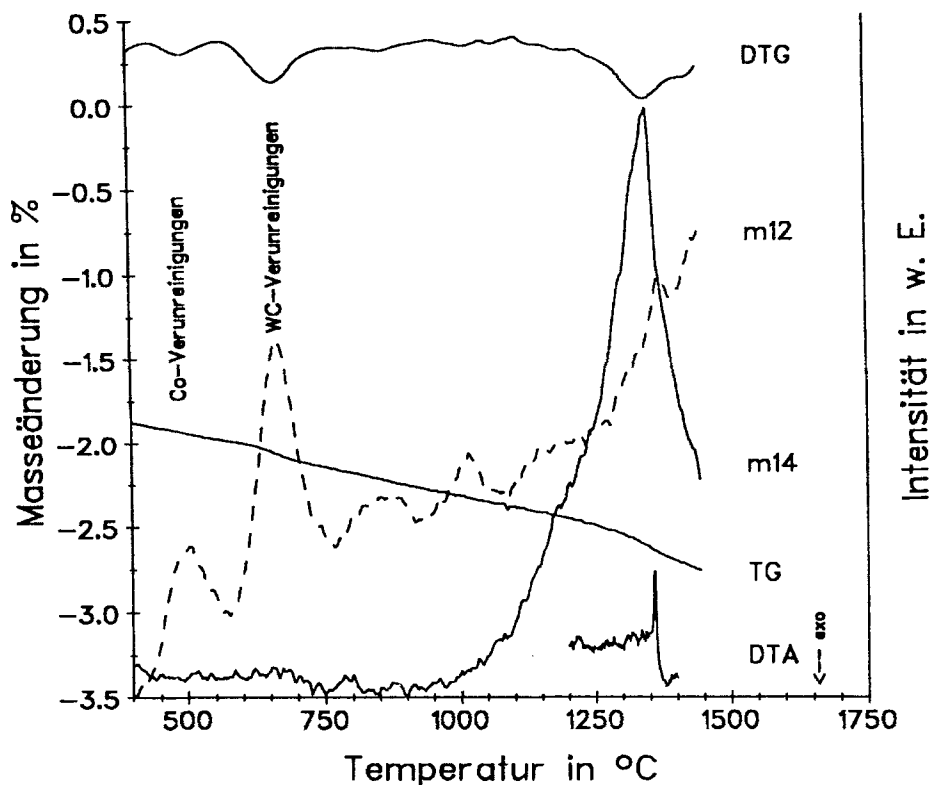


Bild 2 Entgasen beim Sintern eines mischkarbid- und stickstoffhaltigen Hartmetalls in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Reduktion der oxidischen Verunreinigungen von Kobalt und Wolframkarbid findet bei Temperaturen um 500 bzw. 650°C statt (Peaks der Massenzahl m12 und Maxima der Masseänderungsrate). Verunreinigungen, die durch weitere Bestandteile des Mischkarbides eingeschleppt worden sind, werden um 850 und um 1000°C reduziert (geringe Peaks der Massenzahl m12, sehr geringe DTG-Effekte). Ab ca. 1000°C beginnt auch ein Anstieg der Intensität des Ionenstroms der Massenzahl m14. Die starke Stickstoffentwicklung (deutlicher Masseverlust und Maximum der Masseänderungsrate) wird mit dem Auftreten der flüssigen Phase bei ca. 1350°C (endothermer DTA-Peak) abgebrochen. Das Ausgasen des Stickstoffs ist entweder durch den Porenverschluß mit auftretender flüssiger Phase stark eingeschränkt oder durch die Gefügeentwicklung mit Kern-Mantel-Struktur mit Hilfe der flüssigen Phase begründet, bei der der stickstoffarme und diffusionshemmende Mantel ein weiteres Ausgasen behindert [2].

Bild 3 zeigt ab 400°C das Entgasen eines Cermets [Ti(C,N)-(Co, Ni)]. Die Reduktion der oxidischen Verunreinigungen der Binderphase (Co, Ni) findet in

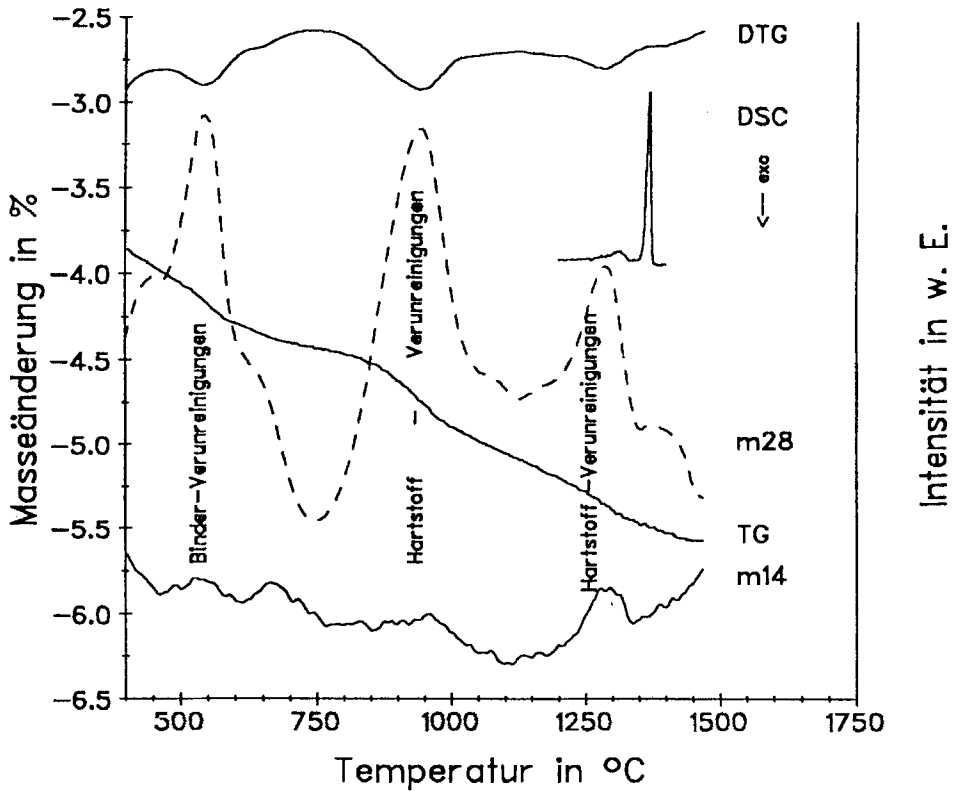


Bild 3 Entgasen beim Sintern eines Cermets in Abhängigkeit von der Temperatur

einem breiter Temperaturbereich um 550 °C statt. Masseverlust, Maximum der Masseänderungsrate und Intensitätspeak der Massenzahl m28 werden durch Ausgasen von Kohlenmonoxid verursacht. Oxidische Verunreinigungen der Hartstoffphase werden um 950 °C und um 1300 °C durch Kohlenstoff aus dem Preßling reduziert (Ausgasen von CO, Masseverlust, Maximum der Masseänderungsrate), wobei zumindest im Hochtemperaturbereich die Intensität der Massenzahl m28 nicht nur von Kohlenmonoxid, sondern auch durch Stickstoff verursacht ist und sich demzufolge Reduktion und Stickstoffentwicklung überlagern. Das Ausgasen ist bereits vor der Bildung der flüssigen Phase bei 1350 °C (endothermer DSC-Peak) im wesentlichen abgeschlossen.

Ausblick

Durch die Simultane Thermische Analyse mit angekoppelter Gasanalyse mittels Quadrupol-Massenspektrometrie lassen sich beim Sintern von Hartmetall Gasreaktionen näher charakterisieren und kritische Temperaturbereiche

bezüglich des Ausgasens erkennen, in denen die technologische Prozeßführung besonders sicher zu gestalten ist.

Ausgegast werden hauptsächlich das Preßhilfsmittel (Paraffin), Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff. Bei konventionellem WC-Co-Hartmetall ist das Ausgasen bei relativ niedrigen Temperaturen abgeschlossen (um 800°C), bei Cermets und mischkarbidhaltigen Hartmetallen wird bis zu hohen Temperaturen, z.T. bis zur Bildung der flüssigen Phase, ein deutliches Ausgasen registriert.

Möglichkeiten für Sinteroptimierung/Verfahrensentwicklung sind

- In-situ Überwachung des Sinterprozesses mittels Quadrupol-Massenspektrometer: z. B. Überwachung des C-Verlustes
- Entwicklung/Optimierung von Prozeß- und Werkstoffparametern:
 - Spezifische Gasbehandlungen:
z.B. Steuerung des C-Gehaltes durch Zugabe von carburierenden Gasen
 - angepaßte Temperatur-Zeit-Programme:
z.B. Optimierung von Ausgasreaktionen hinsichtlich der Vermeidung von Mikro- und Makroporosität und nichtgasförmiger Zersetzungsprodukte beim Austreiben des Paraffins
 - spezielle Hartmetallzusammensetzungen:
z.B. Einfluß der Bestandteile der Binderphase, der Hartstoffphase, der in den Ausgangspulvern enthaltenen Verunreinigungen und Einfluß von Kohlenstoffzusätzen
- Bewertung und Optimierung der Technologien im Hinblick auf ihre Umweltverträglichkeit

Literatur

- 1 G. Leitner, W. Hermel und K. Jaenicke-Röpler, In-Situ Optimization of Sintering by Gas Phase Controlling, to be publ. by Marcel Dekker Inc. in: Proc. of the Conference "Sintering '95", Pennstate University 09/95.
- 2 P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer und K. Dreyer, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 13 (1995) 343.