

Korngrößenänderung beim Carburieren von Wolfram und Sintern von Wolframcarbid*

Von

Akio Hara und Masaya Miyake

Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami 664, P.O.B. 24, Japan

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1971)

On the Change of Grain Size from W Powder to WC Crystal

The change of grain size during each stage of the process was studied, mainly by optical and electron microscopy. The grain size has a marked effect on the properties of cemented carbide.

In order to determine the process of formation of WC powder, the cross section and the surface of the carburized powder were examined microscopically. The mechanisms of carburization and grain growth were clarified. The microstructural relationship between the WC powder and the cemented carbide was also determined.

The Co from the ball milled WC—Co mixed powder was extracted and the remaining WC powder was studied microscopically and by determining the grain size distribution. Methods of particle crushing and their effect on differences between various forms of WC powder were studied.

Grain growth in sintering and the effect of grain size distribution were also studied. It was concluded that grain growth begins long before the appearance of the liquid phase. Finally it was pointed out that the inner structure of WC should be studied at the atomic level.

Die Korngrößenänderungen im Verlauf der Herstellung von Hartlegierungen wurden mikroskopisch, röntgenographisch und korngrößenanalytisch untersucht.

Die Reaktion von Wolfram mit Kohlenstoff wurde an der Oberfläche und im Inneren der Wolframpartikel verfolgt und erlaubt so, den Mechanismus der Carburierung und das Kornwachstum zu erklären.

Drei charakteristische WC-Sorten wurden mit Kobalt in einer Kugelmühle gemahlen und die resultierende Korngrößenverteilung mit den Eigenschaften des Ausgangsmaterials in Beziehung gebracht. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Teilchen durch Absplittern zerkleinert werden.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Das Kornwachstum beim Sintern beginnt bereits als Festkörperreaktion beträchtlich unterhalb jener Temperatur, bei der flüssige Phase auftritt.

Schließlich wurde darauf hingewiesen, daß die Erforschung der Defektstellen eine Klärung der Wachstumsphänomene erleichtern mag.

Einleitung

Die Korngröße ist ein dominierender Faktor für zahlreiche Eigenschaften von Hartstofflegierungen, insbes. von Sintercarbiden. Seit mehr als 50 Jahren wurden viele Untersuchungen zur Aufklärung dieser Zusammenhänge ausgeführt. Die WC—Co-Legierungen spielen dabei, historisch und auch wirtschaftlich bedingt, eine führende Rolle. Die Herstellung des Ausgangsmaterials, des sinterfähigen Pulvers, wie auch die Bedingungen für verschiedenartige Sinterprozesse wurden eingehend erforscht und sind allgemein bekannt. Es wurden dabei vor allem die Einzelschritte untersucht; dagegen wurden die Korngrößen-Veränderungen als integrales Problem, vom Rohmaterial bis zum fertigen Sinterkörper, eher spärlich behandelt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Änderungen verfolgt, die beim Carburieren von Wolframpulver, beim nachfolgenden Vermahlen und Verpressen und schließlich beim Sintern auftreten. Bei Kenntnis der Zusammenhänge darf man erwarten, daß man den Produktionsvorgang verbessern kann.

Carburierung von Wolfram

Bei der technischen Herstellung von WC wird ein Pulvergemisch von Wolfram (Korngröße 0,5 bis 5 μm) und Kohlenstoff (meist Ruß) in Wasserstoffatmosphäre auf 1300 bis 1800 °C erhitzt. Die Reaktionsdauer hängt stark von den Bedingungen ab, meist werden sie so gewählt, daß das Wolfram nach wenigen Stunden vollständig umgesetzt ist. Dabei sind folgende Vorgänge zu erwarten:

1. Reaktion an der Oberfläche der Wolframpartikel, sowohl als Festkörperreaktion zwischen den Elementen wie auch als Reaktion des Wolframs mit Kohlenwasserstoffen, die unter solchen Bedingungen entstehen.

2. Kohlenstoffatome können durch die Korngrenzen und auch durch das Kristallgitter diffundieren. Dies äußert sich im Auftreten und Verschwinden von Phasen und Korngrenzen.

3. Die ursprünglich kleinen Teilchen wachsen zu größeren Agglomeraten und Konglomeraten zusammen.

Um diese Vorgänge zu untersuchen, wurden drei Korngrößen-

fraktionen von Wolframpulver herangezogen; im Fisher Sub-Sieve-Analysator (S. S. A.) wurden davon folgende Werte gemessen:

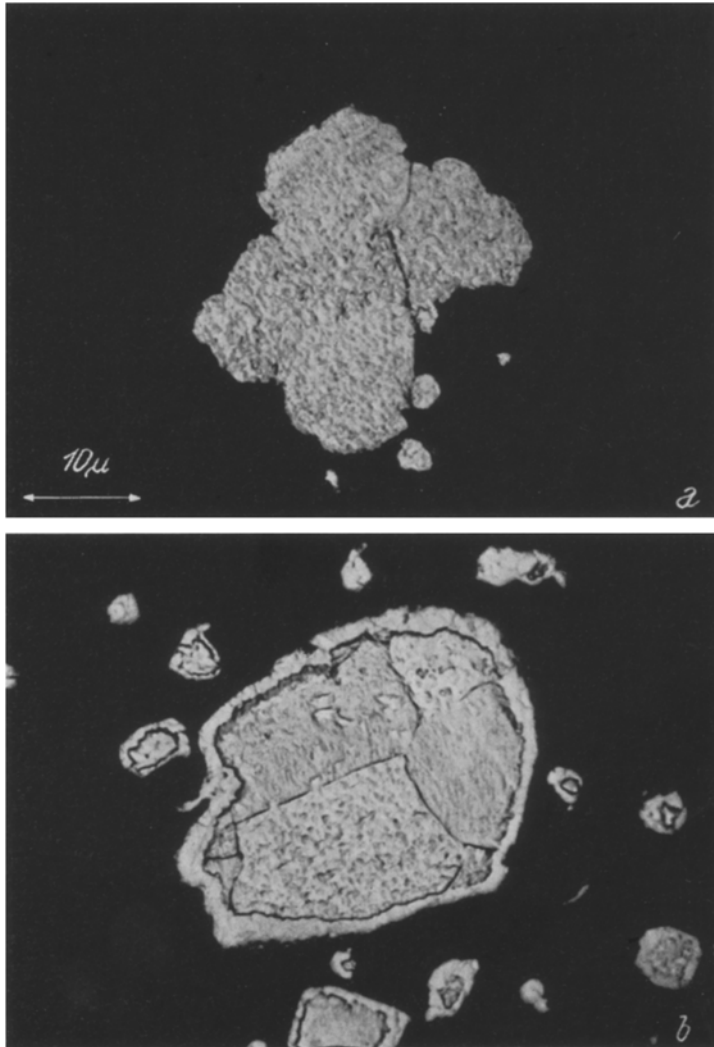


Abb. 1 Gefüge von groben Wolframpartikeln nach Carburierungsversuchen: a) bei 1000 °C, b) bei 1200 °C (Lichtmikroskopie, $V = 600 : 1$)

15,0 μm , dieser Anteil wurde hauptsächlich für lichtmikroskopische Untersuchungen benutzt,

3,6 μm , dies entspricht dem Wolframpulver, das bei der technischen Gewinnung von WC eingesetzt wird,

0,6 μm , dieser feinkörnige Anteil erlaubt, das Zusammenwachsen der Körner zu verfolgen.

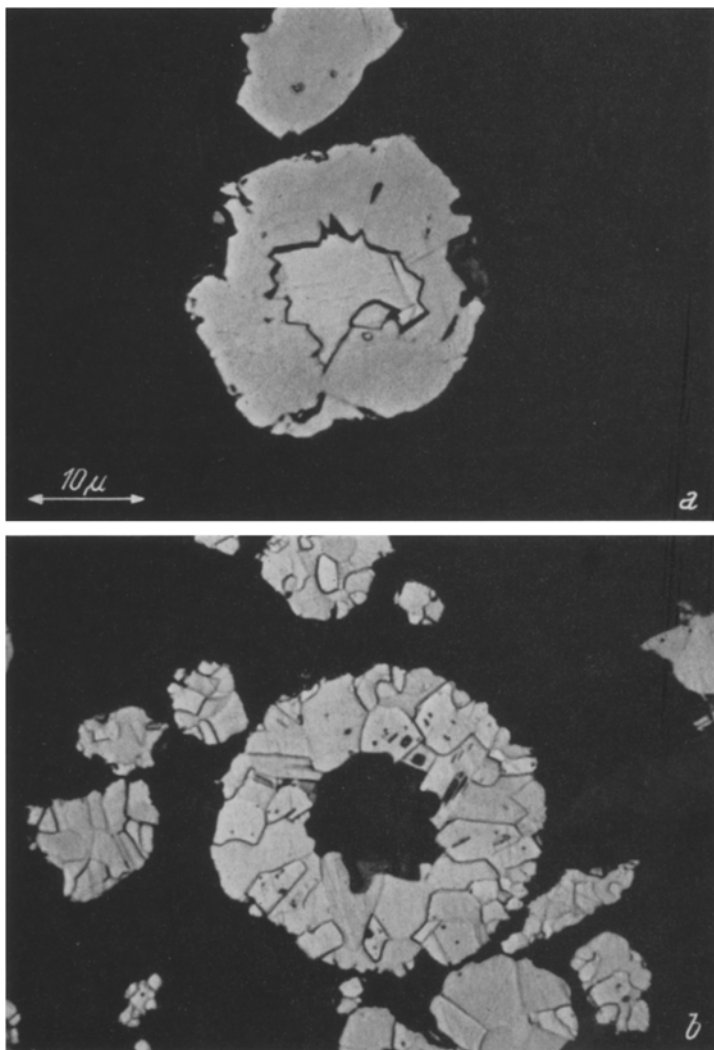


Abb. 2: Gefüge von großen Wolframpartikeln nach Carburierung bei 1550 °C (Lichtmikroskopie, $V = 600 \times 1$); a) leichte Ätzung mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, b) Tiefätzung mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung

Grobes Wolframpulver wurde bei 1000 °C und bei 1200 °C carburiert. Erst bei der höheren Temperatur bildete sich eine Reaktionsschicht von etwa 1 μm Dicke, die röntgenographisch als ein Gemisch von W_2C und

WC identifiziert wurde (Abb. 1). Führt man jedoch die Reaktion mit dem gleichen Pulver bei 1550 °C aus, dann ist die Carburierung schon

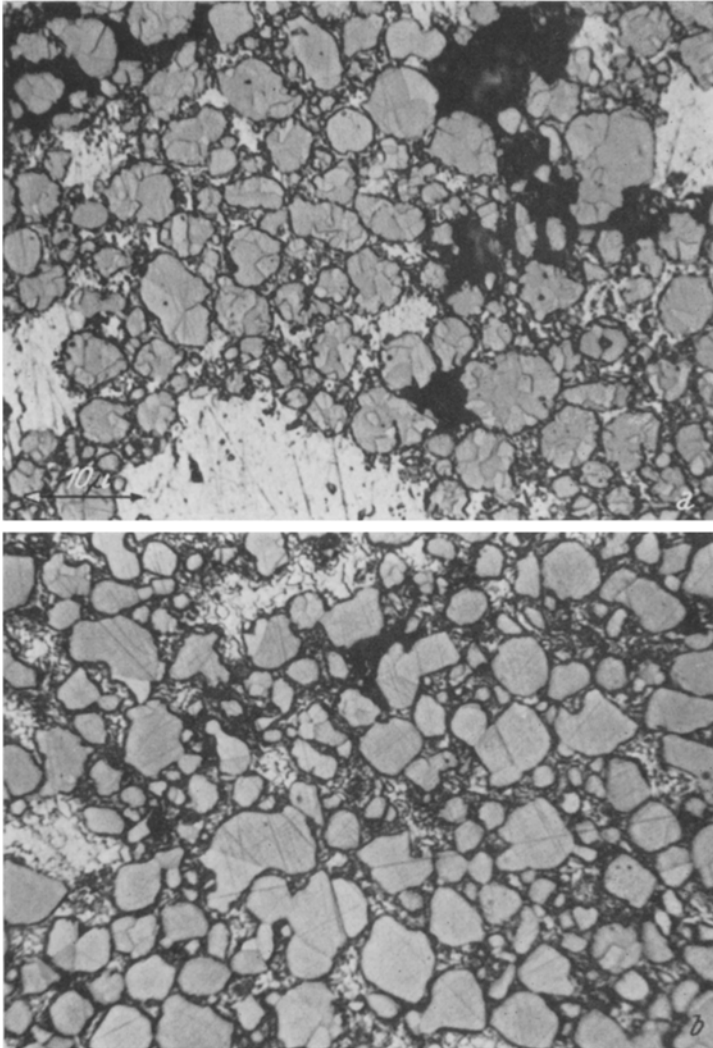


Abb. 3. Gefüge von WC-Teilchen, hergestellt aus 3,6 μm Wolframpulver durch Carburieren bei a) 1600 °C und b) bei 1900 °C (Lichtmikroskopie, $V = 600 : 1$).

weitgehend fortgeschritten; die Randzone der Körner besteht aus WC-Kristallen, in der Mitte findet man noch W_2C (Abb. 2). Wenn man

das Wolframpulver mit der mittleren Korngröße $3,6 \mu\text{m}$ unter ähnlichen Verhältnissen, nämlich bei 1600°C carburiert, dann erhält man reines

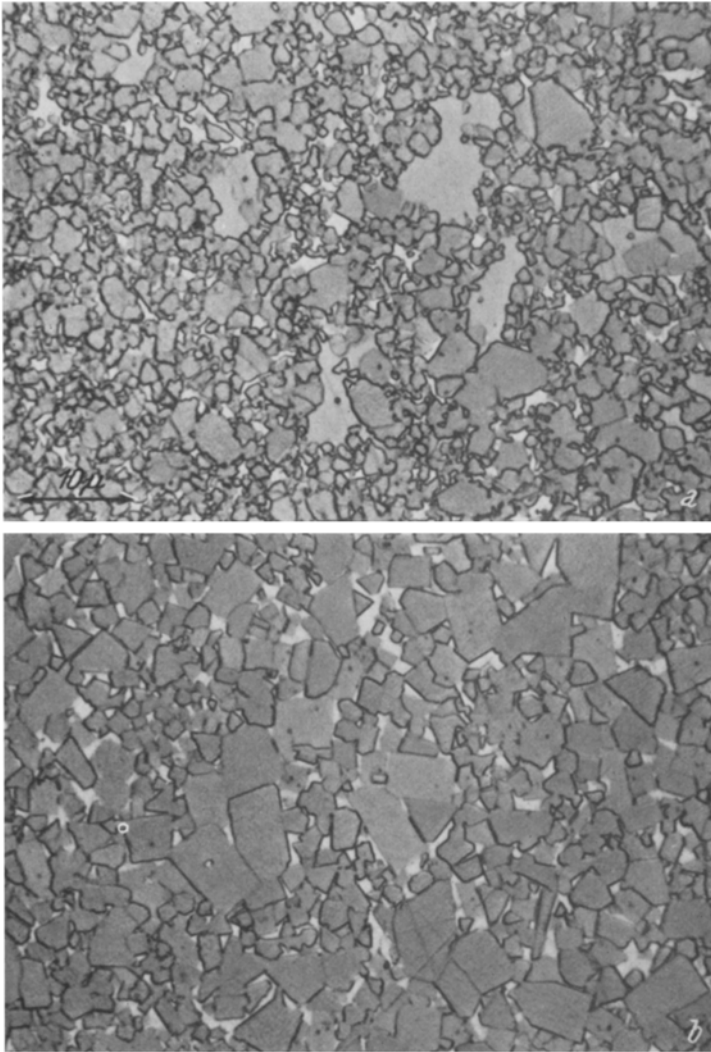


Abb. 4. Schliffbilder von gesinterten WC-10%Co-2%VC-Legierungen unter Benützung von a) des in Abb. 3 a gezeigten WC und b) des in Abb. 3 b gezeigten WC (Lichtmikroskopie, $V = 600 : 1$)

WC. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1900°C bewirkt, daß die Korngrenzen innerhalb der Teilchen schwinden, ein Zusammenwachsen

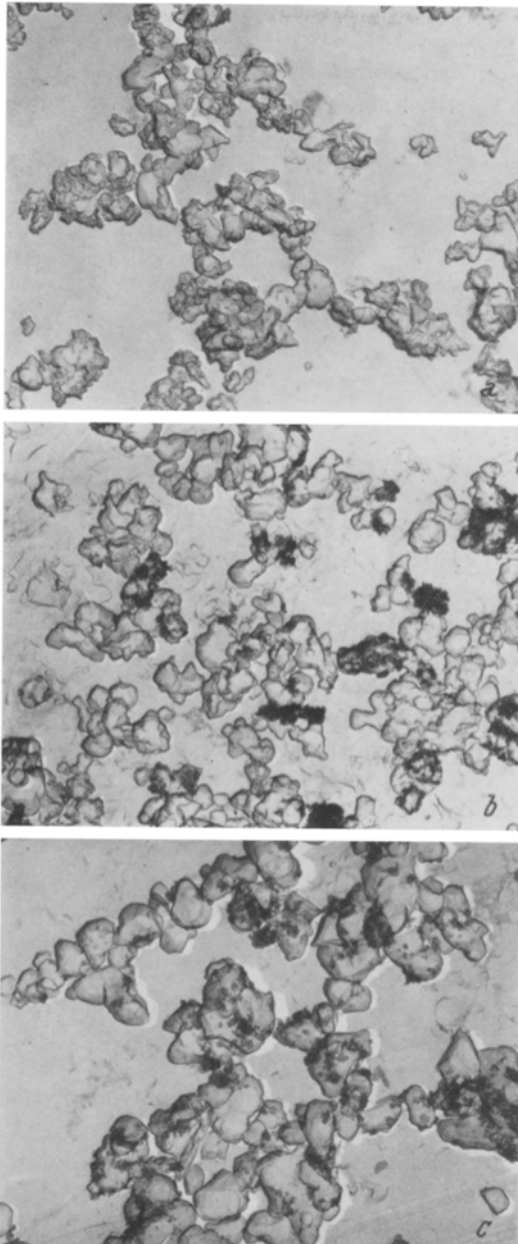


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Replikas ($V = 5000 : 1$):
a) Wolframpulver der mittleren Korngröße $0,6 \mu\text{m}$, b) nach dem Carburieren
dieses Pulvers bei 1400°C und c) nach dem Carburieren bei 1600°C .

der Partikeln wurde jedoch nicht beobachtet (Abb. 3). Diese beiden Produkte enthielten 6,13 Gew% Kohlenstoff; wenn man diese beiden einander sehr ähnlichen Pulversorten mit 10% Kobalt und 2% VC (handgemischt) sintert, erhält man ein deutlich verschiedenes Gefüge (Abb. 4). Das WC, das bei 1600 °C hergestellt worden war, erfährt dabei eine deutliche Kornverfeinerung, offenbar dringt Kobalt entlang der Korngrenzen in die Partikel ein und trennt sie dabei. Das hochgeglühte WC hingegen bleibt unter diesen Bedingungen unverändert.

Feinteiliges Wolframpulver der mittleren Korngröße 0,6 μm (Abb. 5a) wurde bei 1400 und bei 1600 °C carburiert. Die Reaktion bei der tieferen Temperatur führt zu geringer Kornvergrößerung (Abb. 5b). Das bei 1600 °C hergestellte WC unterscheidet sich vom vorher erwähnten Produkt deutlich durch Zusammenballung und Kornwachstum. Der Anteil an Einkristallen ist in diesem Pulver am größten.

Mischen des WC mit Co

Gewöhnlich kombiniert man das Vermischen mit dem Mahlprozeß in Kugelmühlen (rotierend oder/und schwingend) oder in Prallmühlen (Attritoren).

Hinnüber et al.¹ beobachteten, daß nach dem Vermahlen die Korngrößen von WC und Co ähnlich sind und daß Unebenheiten an der Oberfläche der WC-Partikel durch Kobalt geglättet werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde eine rotierende Kugelmühle benutzt. Die Stahltöpfe haben einen Durchmesser von 90 mm und sind 85 mm hoch. Die Hartmetallkugeln haben einen Durchmesser von 13 mm. Als Mahlflüssigkeit wurde Aceton zugesetzt. Drei WC-Sorten wurden eingesetzt:

WC-1: Hergestellt aus 3,6 μm W-Pulver durch Carburiere bei 1900 °C (Abb. 3b).

WC-2: Hergestellt aus 3,6 μm W-Pulver durch Carburiere bei 1600 °C (Abb. 3a).

WC-3: Hergestellt aus 0,6 μm W-Pulver durch Carburiere bei 1600 °C (Abb. 5c).

Der Kobaltgehalt der Mischung betrug 10%. Für die metallographische und Korngrößenuntersuchung wurde das Kobalt jedoch nach jeder Mahlprozedur mit Salzsäure herausgelöst. Das Diagramm der Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung mit dem Fisher *S. S. A.* nach 10, 24, 60 und 100 Std. Mahldauer. Nach 10stdg. Mahlen waren die Partikel auf die Hälfte der ursprünglichen Korngröße zerkleinert. Dies wird anschaulich, wenn man die metallographischen Bilder für WC-1 und WC-2, nämlich Abb. 3a und 3b mit Abb. 7a vergleicht.

Für das WC-3 ergibt die Fisher *S. S. A.* den gleichen Befund, hingegen zeigen die metallographischen Bilder Abb. 5c und 7a — WC-3 — eine fast unveränderte Korngröße. Die Ursache für diesen Widerspruch dürfte darin liegen, daß die beim Abreagieren von sehr feinem WC ($0,6\ \mu\text{m}$) gebildeten Konglomerate (Abb. 5c) zunächst in die Einzelkörner zerkleinert werden. Nach 100stdg. Mahlen erhält man aus metallographischen Untersuchungen (Abb. 7b) und mittels Fisher *S. S. A.* gleiche Resultate.

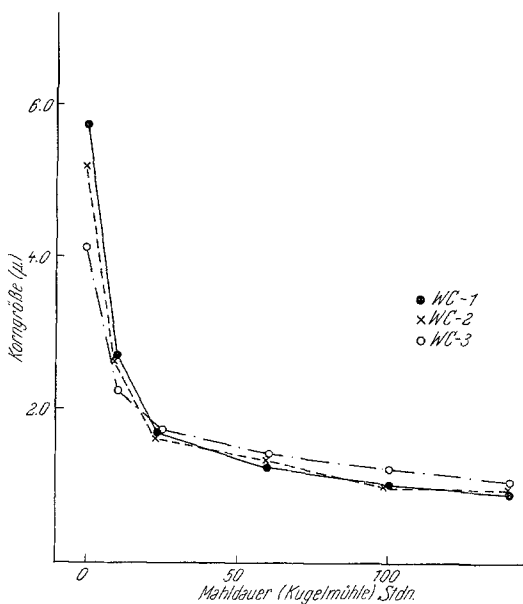


Abb. 6. Mittlere Korngröße des WC als Funktion der Mahldauer

Um Einblick in den Zerkleinerungsmechanismus zu bekommen, wurden die WC-Partikel nach 24stdg. Mahlen angeschliffen. Abb. 8b (WC-2) kann man dahingehend deuten, daß grobe Körner nicht entlang der Korngrenzen zerbrechen, sondern durch Absplittern ohne Vorzugsrichtung zerkleinert werden. Im WC-3 (Abb. 8c) scheinen die Einkristalle erhalten geblieben zu sein. Daraus folgt, daß es schwierig ist, ein Pulver, dessen Korngröße nahe der Zerkleinerungsgrenze liegt, noch weiter zu verfeinern.

Die Korngrößenverteilung wurde durch Sedimentation bestimmt, die Ergebnisse zeigen die Diagramme Abb. 9a (nach 10stdg. Mahlen) und Abb. 9b (nach 100stdg. Mahlen). In der Anfangsphase sind die Unterschiede stark ausgeprägt, jedoch nach 100stdg. Kugelmahlen

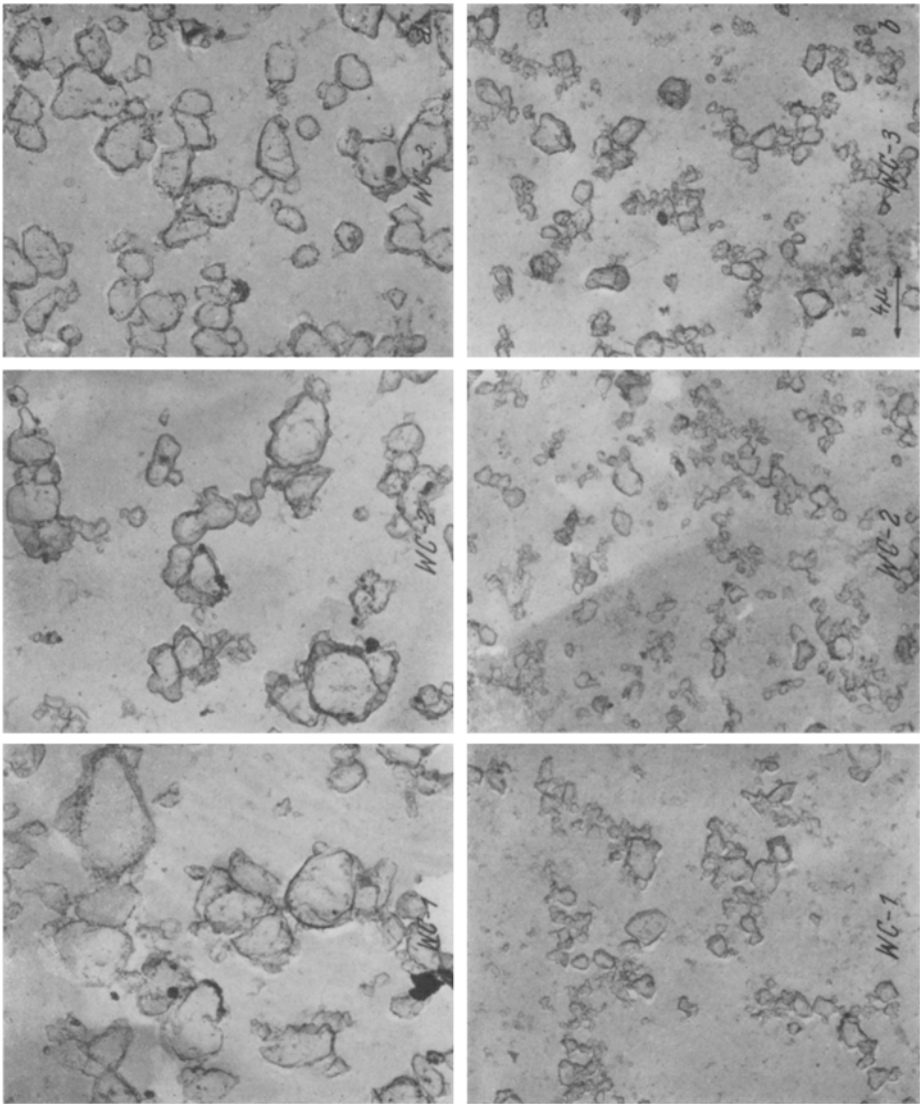


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Replikas von WC nach a) 10stdg. und b) 100stdg. Kugelmahlen ($V = 2500 : 4$)

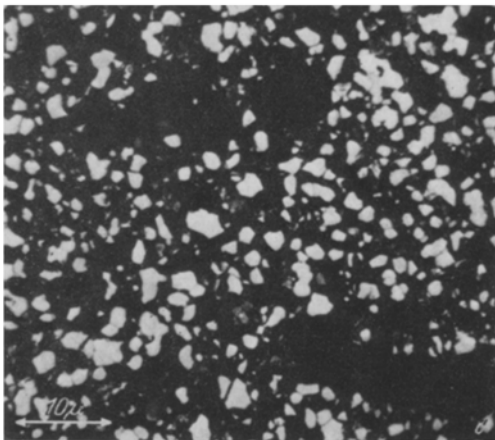
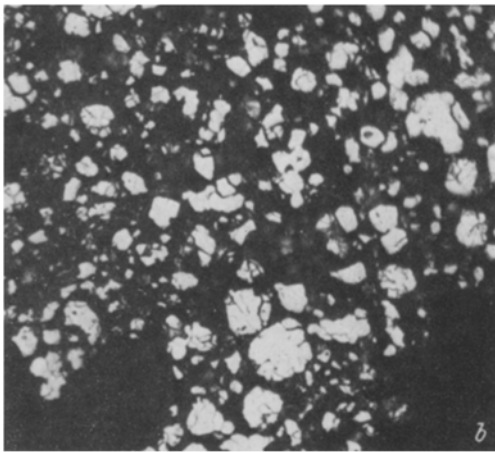
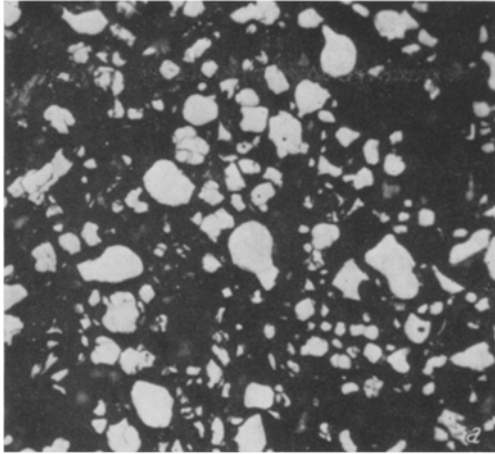


Abb. 8. Gefüge von WC-Partikeln nach 24stdg. Mahlen (Lichtmikroskopie, V = 600 : 1)

resultiert ein für alle drei WC-Pulver ähnlicher Kurvenverlauf. Trotzdem fällt auf, daß der Anteil des Feinstkornes in den ursprünglich groben

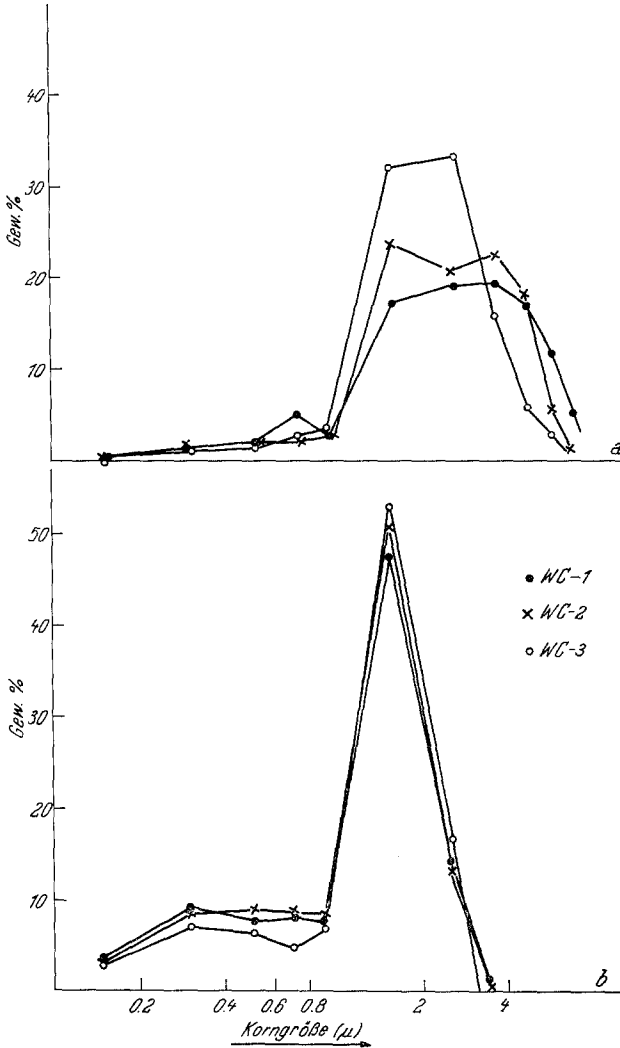


Abb. 9. Korngrößenverteilung nach a) 10stdg. und b) 100stdg. Kugelmahlen

Sorten WC-1 und WC-2 größer ist als im WC-3. Diesen Unterschied kann man verdeutlichen, wenn man an Stelle des Korndurchmessers das Volumen der Partikel für den Vergleich heranzieht. Trägt man daher die Teilchenanzahl pro Gewichtseinheit gegen die Korngröße auf, so erhält

man das Diagramm der Abb. 10. Die Teilchenzahl pro Gewichtseinheit ergibt sich aus dem Quotienten von Gew% in Abb. 9 und dem Volumen der Teilchen, wobei dieses näherungsweise einem Kugelvolumen gleichgesetzt wird.

Der Pulverisierungsmechanismus beim Kugelmahlen wird sicherlich von zahlreichen Faktoren beeinflusst, trotzdem darf man annehmen, daß

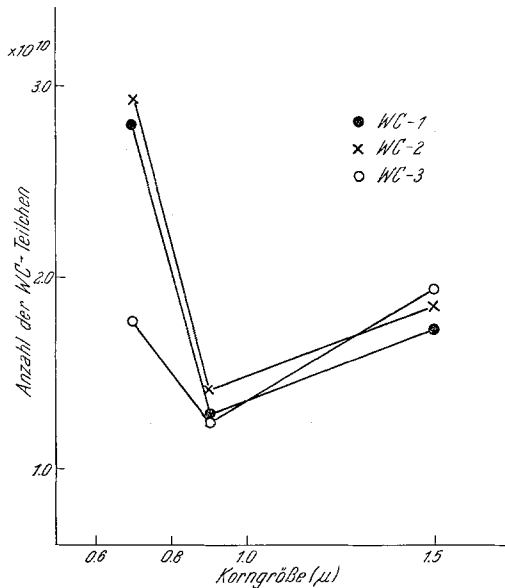


Abb. 10. Anzahl der WC-Teilchen pro Gewichtseinheit nach 100stdg. Mahlen

die Schlüsse, die aus den hier beschriebenen Versuchsreihen gezogen wurden, für das Kugelmahlen allgemein gültig sind.

Sintern von WC—Co-Gemischen

Die Kornvergrößerung während des Sinterns hängt neben anderen Faktoren von der Korngröße selbst ab, und zwar wachsen die Körner um so schneller, je feiner das verwendete Pulver ist. Daher folgt für gegebene Zusammensetzung und Sinterbedingungen eine optimale Korngröße und somit auch eine optimale Mahldauer.

Aus den WC—Co-Gemischen wurden nach 10-, 24-, 60- und 100stdg. Mahlen Formkörper gepreßt und 1 Stde. bei 1400 °C gesintert.

An diesen Körpern wurde die Koerzitivkraft gemessen, die Rückschlüsse auf die Körnigkeit erlaubt, und zwar entsprechen hohe Werte einem feinkörnigen Gefüge. Aus Abb. 11 erkennt man das Ausmaß der

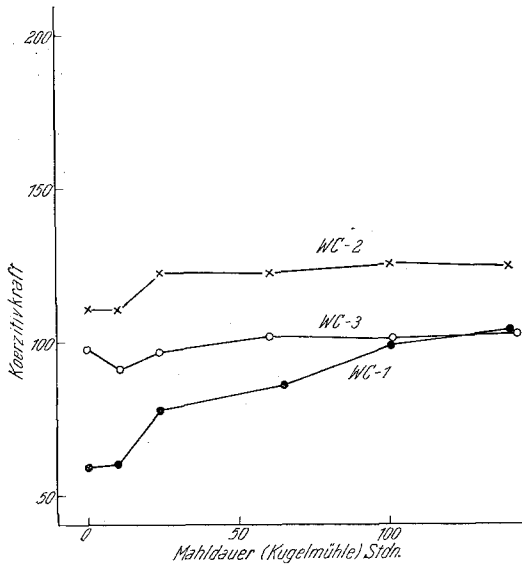


Abb. 11. Koerzitivkraft von gleichartig gesinterten (1 Std. bei 1400 °C) WC—Co-Legierungen in Abhängigkeit von der Mahldauer des Ausgangsmaterials

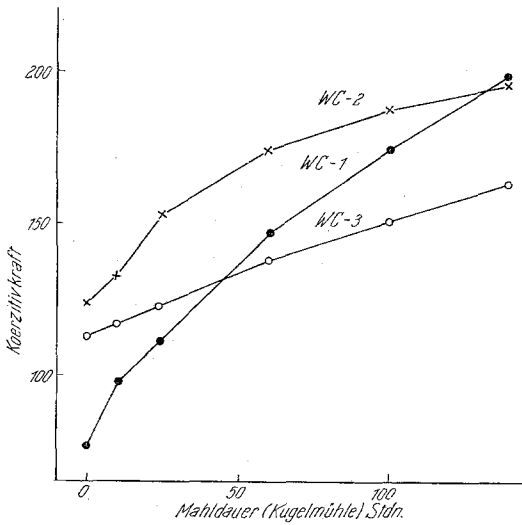


Abb. 12. Koerzitivkraft von zu Abb. 11 analogen Legierungen, denen zur Verlangsamung des Kornwachstums 2% VC zugesetzt worden war

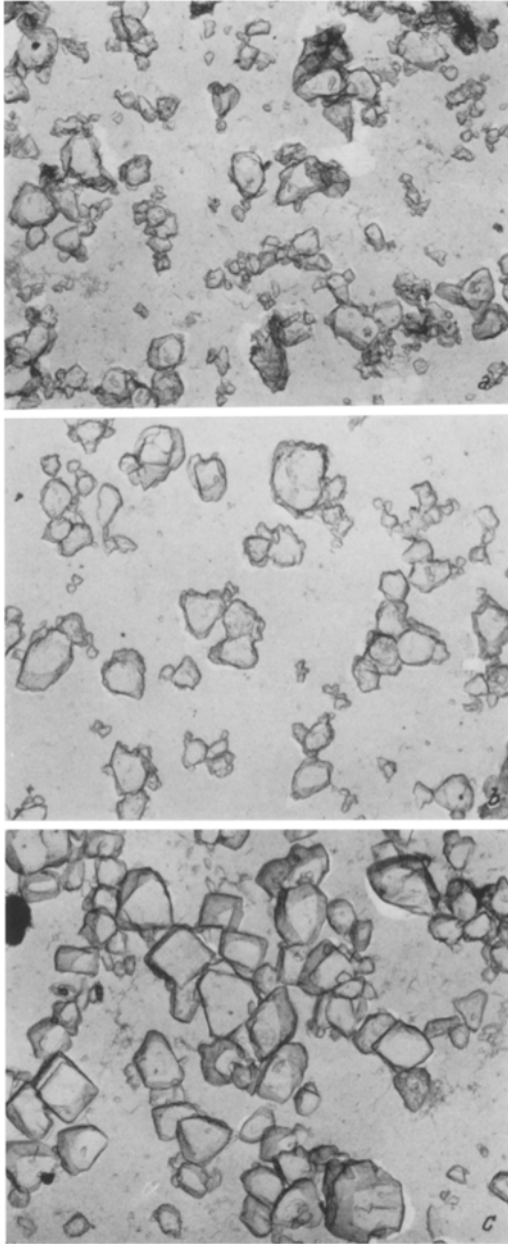


Abb. 13. Replikas von WC-2, das mit 10% Kobalt auf a) 800, b) 1000 und c) 1200 °C erhitzt worden war (Elektronenmikroskopie, $V = 2500 : 1$)

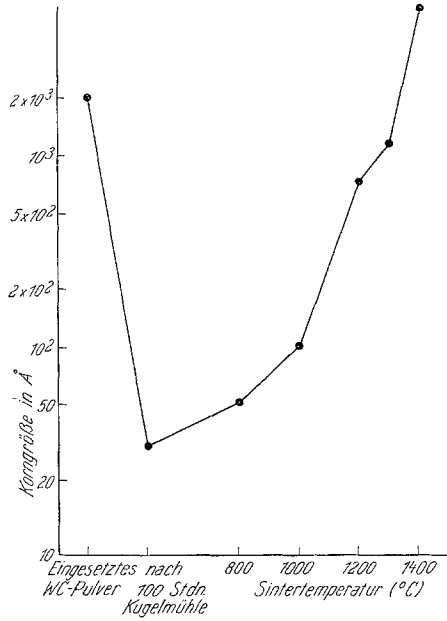


Abb. 14. Röntgenographisch bestimmte Korngrößen der Sorte WC-2 nach den einzelnen Operationen

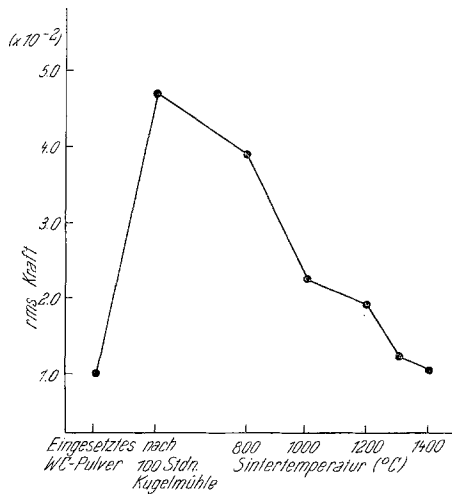


Abb. 15. Aus dem Röntgenlinienprofil bestimmte Mittelwerte der inneren Spannung im Wolframkarbid WC-2 nach den im Text beschriebenen Operationen

Kornvergrößerung in Abhängigkeit von der Mahldauer und somit vom Gehalt an feinkörnigen Material. Es fällt auf, daß das ungemahlene WC-1, das bei 1900 °C abreagiert wurde, wesentlich weniger zum Kornwachstum neigt als die beiden anderen Sorten. Mit zunehmender Mahldauer schwindet der Unterschied zwischen WC-1 und WC-2, während die Sorte WC-3 das günstigste Sinterverhalten zeigt.

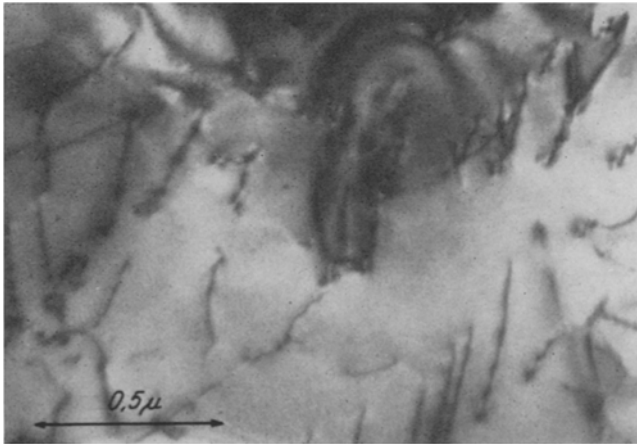


Abb. 16. Versetzungen in einem WC-Korn einer gesinterten WC 6—Co-Legierung (Durchstrahlungselektronenmikroskopie, $V = 50\,000 : 1$)

Manchen Hartmetallen setzt man Vanadincarbid zu, weil es die Kornvergrößerung während des Sinterns hintanhält. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurden die vorher beschriebenen Ansätze mit Beigabe von 2% VC unter den gleichen Bedingungen (1 Stde. bei 1400 °C) gesintert. Abb. 12 zeigt eindrucksvoll die Wirkung dieses Zusatzes.

Kornvergrößerung beim Sintern erfolgt nicht nur beim Auftreten einer flüssigen Phase, sondern bereits während des Aufheizens. Es wurden Legierungen aus WC-2 + Co auf 800, 1000 bzw. 1200 °C erhitzt. Bei den hier untersuchten Ansätzen bildet sich flüssige Phase erst bei 1300 °C. Abb. 13 zeigt deutlich das Zusammenwachsen der Partikel bereits ab 1000 °C. Diese Legierungen wurden auch röntgenographisch untersucht. Aus dem Linienprofil wurde die Korngröße (Abb. 14) und der Mittelwert der inneren Spannung (Abb. 15) bestimmt. Zweifellos besteht zwischen diesen beiden Größen ein Zusammenhang.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man annehmen, daß die WC-Partikel in den Sinterlegierungen aus folgenden Bereichen bestehen:

1. dem Kern von der Größe des Teilchens nach dem Mahlen,
2. einer Mittelzone, die in einer Festkörperreaktion entsteht, und

3. der Hülle, die durch Reaktion in Gegenwart einer flüssigen Phase gebildet wird.

Es ist derzeit noch nicht möglich, diese drei Bereiche zu identifizieren, doch besteht kein Zweifel, daß sie die Eigenschaften wesentlich beeinflussen und somit das Ziel eingehender Forschung sein werden. Eine Möglichkeit, diesem Ziel näher zu kommen, besteht in der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Fehlstellen, z. B. kann man an durchstrahlten WC-Kristallen (Abb. 16) Versetzungen und Leerstellen beobachten.

Die weiteren Untersuchungen werden sich mit solchen Defektstellen und deren Einfluß auf das Kornwachstum beschäftigen.

Literatur

- ¹ J. Hinnüber und O. Rüdiger, Techn. Mitt. Krupp **20**, 4, 162 (1962).