

Laborprotokoll
der LVA
Chemische Technologie Anorganischer Stoffe (161.006)

zum Thema:

Hartmetalle

Betreuender Assistent

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolf-Dieter **Schubert**

Datum: 14.11.2009

Verfasser: SVATUNEK Dennis, 0725292

Gruppenpartner: Felix BIEGGER

Hermine SCHMIDTBAUER

Christian WEISSENSTEINER

Übungsziel

Im Rahmen dieser Übung sollten der Begriff des Hartmetalls definiert sowie Herstellung und Eigenschaften betrachtet werden.

Einleitung

Der Begriff Hartmetall ist historisch gewachsen und beschrieb ursprünglich alle Materialien die härter als Schnellarbeitsstahl sind. Der Englische Begriff für Hartmetall ist „cemented carbide“ und beschreibt den Werkstoff wesentlich besser. Die große Stärke der Hartmetalle ist es, dass sie Härte und Zähigkeit vereinen.

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe und bestehen aus einem oder mehreren Hartstoffen, diese sind für die Härte des Werkstoffes verantwortlich, und einer metallischen Matrix, dem sogenannten Binder, welcher für die Zähigkeit des Werkstoffes verantwortlich ist. Als Hartstoff werden Einlagerungsverbindungen der Metalle der 4.-6. Gruppe wie Carbide, Nitride, Carbonitride oder auch kubische Bornitride verwendet. Als Binder werden Elemente der Eisengruppe verwendet. Weiters werden oft Kornwachstumshemmer wie VC zugesetzt um die Ausbildung von größeren Körnern zu verhindern, da diese die Eigenschaften negativ beeinflussen können. Das bekannteste Hartmetall ist das Cobalt-Wolframcarbide-Hartmetall. Hier wird WC als Hartstoff verwendet. WC ist aufgrund hoher kovalenter Bindungsanteile sehr hart. Die metallische Grundstruktur liefert das Wolfram mit einer AAA-Kugelpackung. In die entstehenden prismatischen Lücken lagert sich Kohlenstoff ein welcher starke kovalente Bindungen zum Wolfram ausbildet. Als Binder wird Co verwendet welches während der Herstellung $\text{Co}_{(\text{W,C})}$ -Mischkristalle bildet.

Eine besonders günstige Eigenschaft der Hartmetalle ist, dass sich über die Zusammensetzung ihre Eigenschaften beliebig einstellen lassen. Wählt man mehr Binder so wird das Hartmetall zäher, ein größerer Anteil an Hartstoff macht das Material härter, ebenso wie feinere Hartstoffe. Ebenso können mehrere verschiedene Hartphasen verwendet werden um Eigenschaften zu kombinieren. Der Anteil des Binders muss zwischen 0,5% und 30% liegen, ist der Gehalt an Binder zu gering so lässt sich das Hartmetall nicht mehr dicht sintern, ist der Anteil zu groß zerfließt das Material beim sintern und verformt sich.

Die Anwendungsgebiete von Hartmetallen sind überall dort, wo sehr große Kräfte auf den Werkstoff wirken wie z.B. bei der Zerspaltung von Werkstoffen, Dentalbohrer, Werkzeuge zur Metallverarbeitung sowie im Bergbau. Der weltweite Hartmetallmarkt betrug 2008 etwa 15 Milliarden Euro.

Herstellung

Hartmetalle werden meist Pulvermetallurgisch hergestellt. Um einen homogenen Werkstoff herzustellen müssen die Edukte gut vermischt werden. Dazu werden alle

Edukte sowie Presshilfsmittel gemeinsam mit einer Mahlflüssigkeit, welche zur Kühlung sowie als Lösungsmittel für Presshilfsmittel dient, und Mahlkörpern in einer Kugelmühle homogenisiert. Dabei ist darauf zu achten, dass das Material der Mühle sowie der Mahlkörper aus demselben Material wie das Produkt besteht, da so Verunreinigungen verhindert werden können. Solche Kugelmühlen sind waagrecht gelagerte Zylinder welche um ihre Achse gedreht werden. Im Falle des Mahlens ist es gewünscht, dass die Mahlkörper an der Wand hochgezogen werden um dann auf das Mahlgut zu fallen und es so zu verkleinern. Bei der Herstellung von Hartmetallen liegen die Pulver aber meist so fein vor, dass nur eine Durchmischung gewünscht ist. Dazu wird die Drehzahl so eingestellt, dass die Kugeln über sich selbst abrollen. Anstatt einer Kugelmühle kann auch ein Attritor verwendet werden, hier ist der Energieeintrag wesentlich höher und so kann die Dauer verringert werden. Diese Hergestellten Pulver sind meistens so fein, dass die nicht mehr rieselfähig sind. Dies ist für einen automatisierten Betrieb aber unerlässlich, daher werden diese Pulver granuliert. Industriell wird dies durch einen Sprühtrockner realisiert, wobei sich im Idealfall Hohlkugeln bilden. Neben der Rieselfähigkeit ist die Härte dieser Granulate entscheidend, sie müssen so stabil sein, dass sie den Füllvorgang unbeschadet überstehen, beim Pressen allerdings komplett wieder in Pulver zerfallen.

Die Formgebung kann über Pressen, Spritzgießen oder Strangpressen erfolgen, anschließend kann der Grünkörper noch durch Drehen, Fräsen oder Bohren bearbeitet werden.

Anschließend erfolgt eine Flüssigphasensinterung im Hochvakuum. Am Anfang einer Sinterung steht ein langsames Aufheizen des Ofens auf etwa 500 °C. In dieser Phase wird der Körper entwachst, das heißt eventuelle Plastifizierer oder Presshilfsmittel werden verflüchtigt. Anschließend wird langsam weitererhitzt. Es folgt die Phase des Ausgasens bei dem die Affinität des Sauerstoffs, der dünnen Oxidschichten von Wolfram und Kobalt, zum Kohlenstoff größer wird, als zum ursprünglichen Bindungspartner. Es entsteht Kohlenmonoxid, das über einen Druckanstieg in dieser Phase erkennbar ist. Schon während des Entgasungsvorganges, ab etwa 700 °C, kommt es zum Verdichten des Sinterkörpers. Bei diesem ersten Schrumpfen der Probe benetzen mobile Kobaltteilchen auf Grund ihrer Affinität zu den WC-Körnern, deren Oberfläche. In weiterer Folge bildet sich zwischen den Kobaltkörner über ihre mobilen Teilchen, die sich überall um das Carbide legen, ein Netzwerk und es kann zur Kontaktdiffusion kommen. Ab diesem Zeitpunkt versucht Kobalt gegenüber der Gasphase seine Oberfläche zu minimieren. Das Netz zieht sich zusammen. Außerst wichtig ist, dass zu diesem Zeitpunkt die Entgasung bereits Abgeschlossen ist, da sonst Gaseinschlüsse entstehen können.

Anschließend wird die Temperatur weiterhin erhöht bis es bei 1250 °C zur Ausbildung eines 2-Phasensystems aus einer $\text{Co}_{(\text{W,C})}$ -Schmelze mit festem WC kommt. Die Sinterung könnte auch ohne Aufschmelzen von Co erfolgen, allerdings wird eine Flüssigphasensinterung durchgeführt da dies das Verfahren beschleunigt und zu einem homogeneres Endprodukt führt. Anschließend wird Abgekühlt.

Praktischer Teil

Gefügeanalyse

Bei der Gefügeanalyse wurde eine polierte Hartmetallprobe mit Murakami¹ geätzt und in unterschiedlichen Ätzstadien unter dem Mikroskop betrachtet.

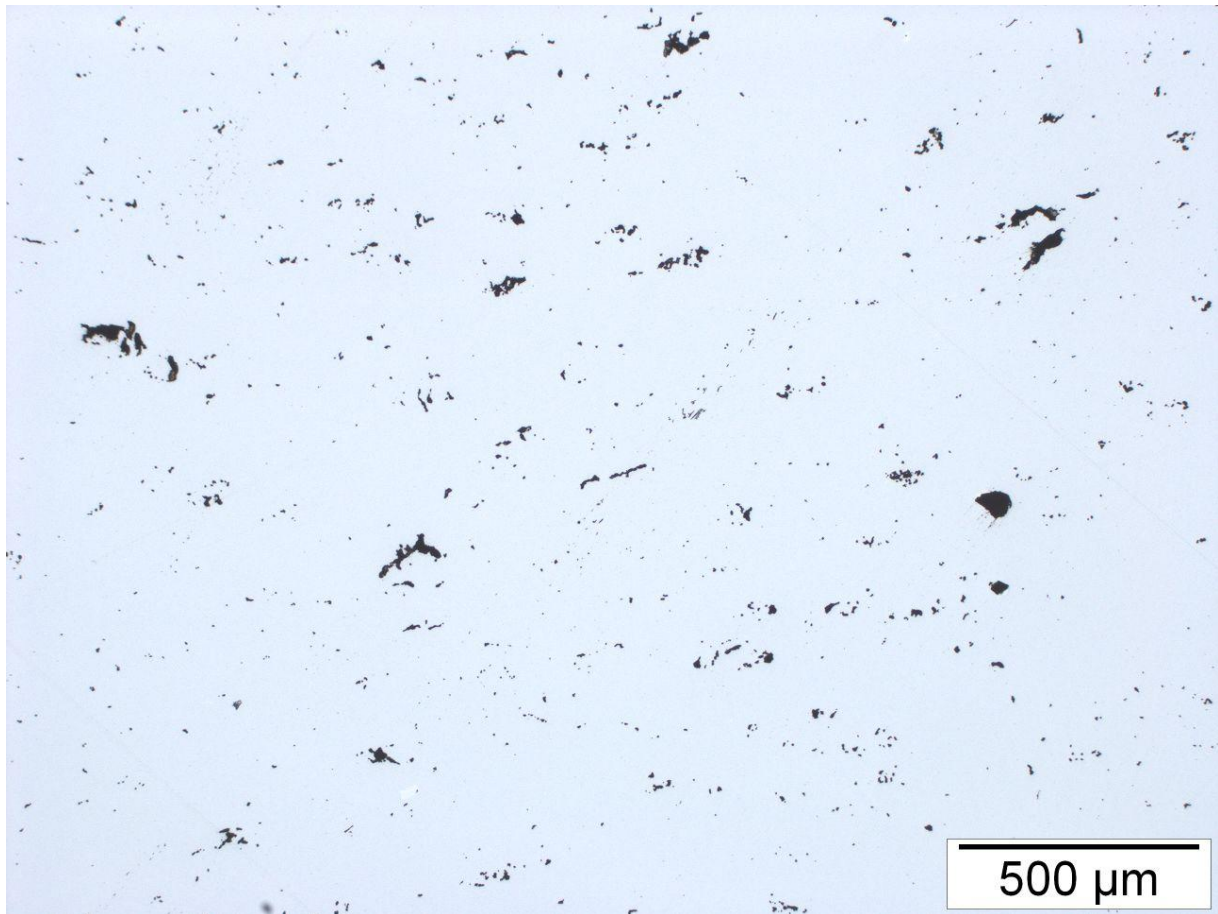


Abbildung 1 Ungeätzte Probe 50fache Vergrößerung

An der ungeätzten polierten Probe (Abb. 1) kann man viele Poren erkennen. Ein Gefüge lässt sich auch bei höheren Vergrößerungen nicht erkennen.

¹ KOH und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in Wasser

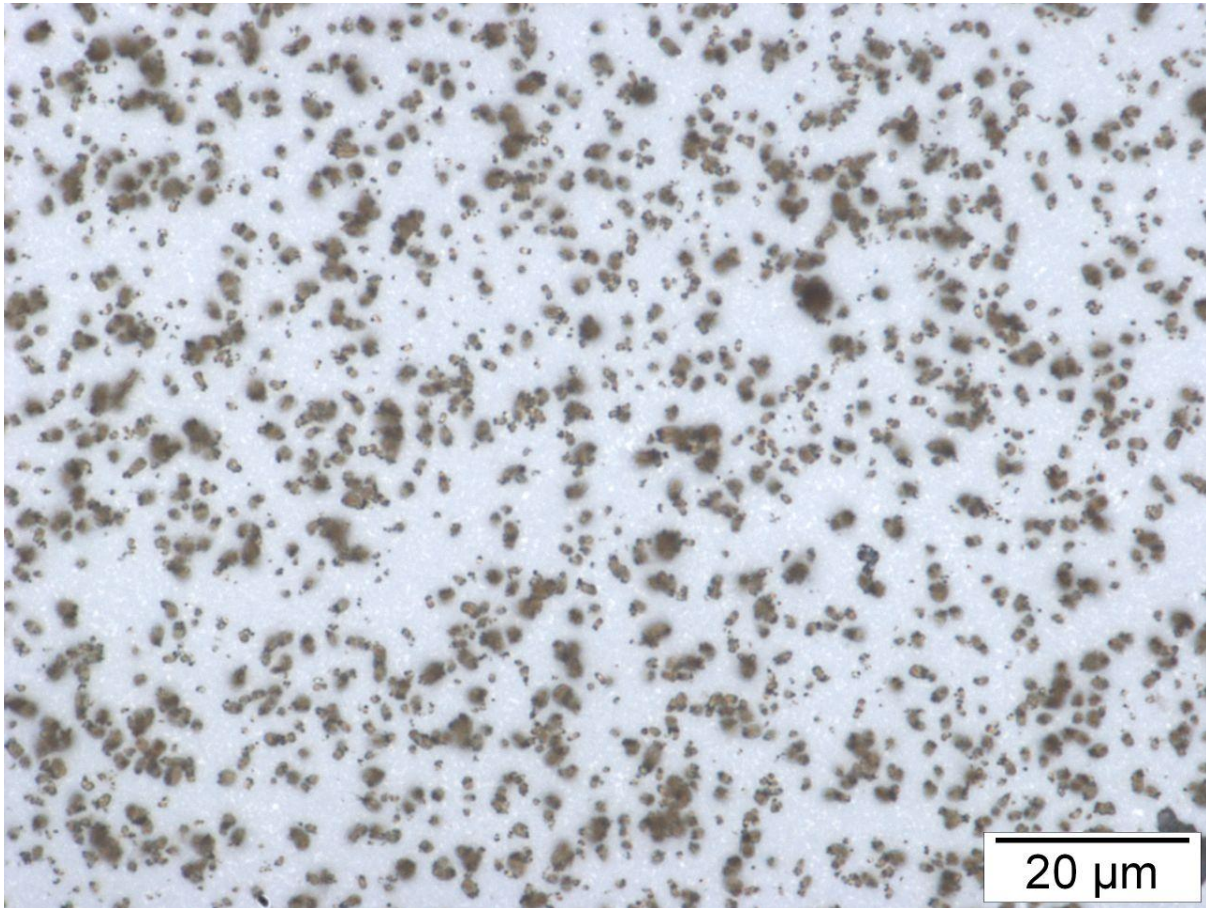


Abbildung 2 Probe 30s mit Murakami geätzt , 1000fache Vergrößerung

In Abb. 2 sieht man die mit Murakami 30 Sekunden lang behandelte Probe. Die braunen Flecken sind η -Phasen welche durch Murikami oxidiert werden und aus dem Material „herauswachsen“. η -Phasen sind ternäre Carbide wie z.B. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

In Abb. 3 sieht man die mit Murakami 2 min lang behandelte Probe, die η -Phasen sind noch wesentlich stärker hervorgetreten aber auch das Gefüge der restlichen Phasen lässt sich erkennen. Hier wurde das WC vom Ätzreagenz angegriffen und weggelöst, die Co Phase hingegen bildete ein Oxid welches diese Bereiche passivierte. Dadurch wurde auch dieses Gefüge sichtbar.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass es sich um ein poröses Hartmetall mit sehr feinem Gefüge aber großen η -Phasen handelt.

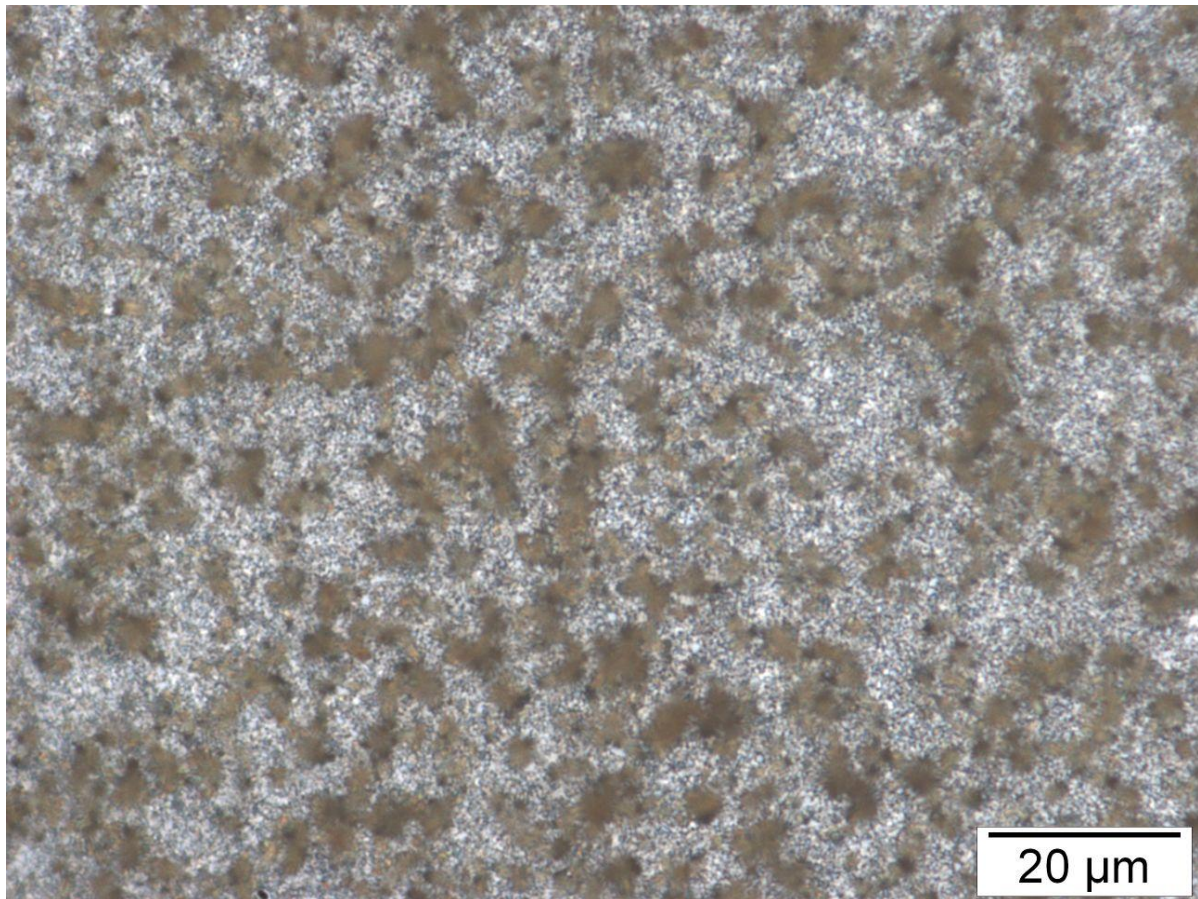


Abbildung 3 Probe mit Murakami 2 min geätzt , 1000fache Vergrößerung

Härte- und Zähigkeitsmessung

In dieser Übung sollte die Vickershärte eines Hartmetalls sowie die Zähigkeit bestimmt werden. Vor Beginn wurde zur Übung die Vickershärte einer Normplatte mit $HV_{30}=2000$ mittels eines Härteprüfgerätes bestimmt um den Umgang mit dem Gerät zu lernen.

Die bestimmte Härte lag bei $HV_{30}=2053$. Die Abweichung kommt wahrscheinlich daher, dass man dazu neigt die Ecken des Eindrucks beim Abmessen etwas abzuschneiden und daher einen größeren Wert erhält.

Für die Messung unserer Probe wurden zwei Eindrücke mit 50 kg Last erstellt und mit dem Härteprüfgerät ausgewertet. Anschließend wurde die Härte auch mittels Vermessen am Lichtmikroskop bestimmt (Siehe Abb. 4), dies sollte genauere Werte liefern, da die Eindrücke genauer Vermessen werden können. Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$HV^P = (1,854 \cdot P \cdot 10^6) / (MW(d))^2$$

P...Auflast in kg

MW(d)...Mittelwert der vermessenen Diagonalen in μm

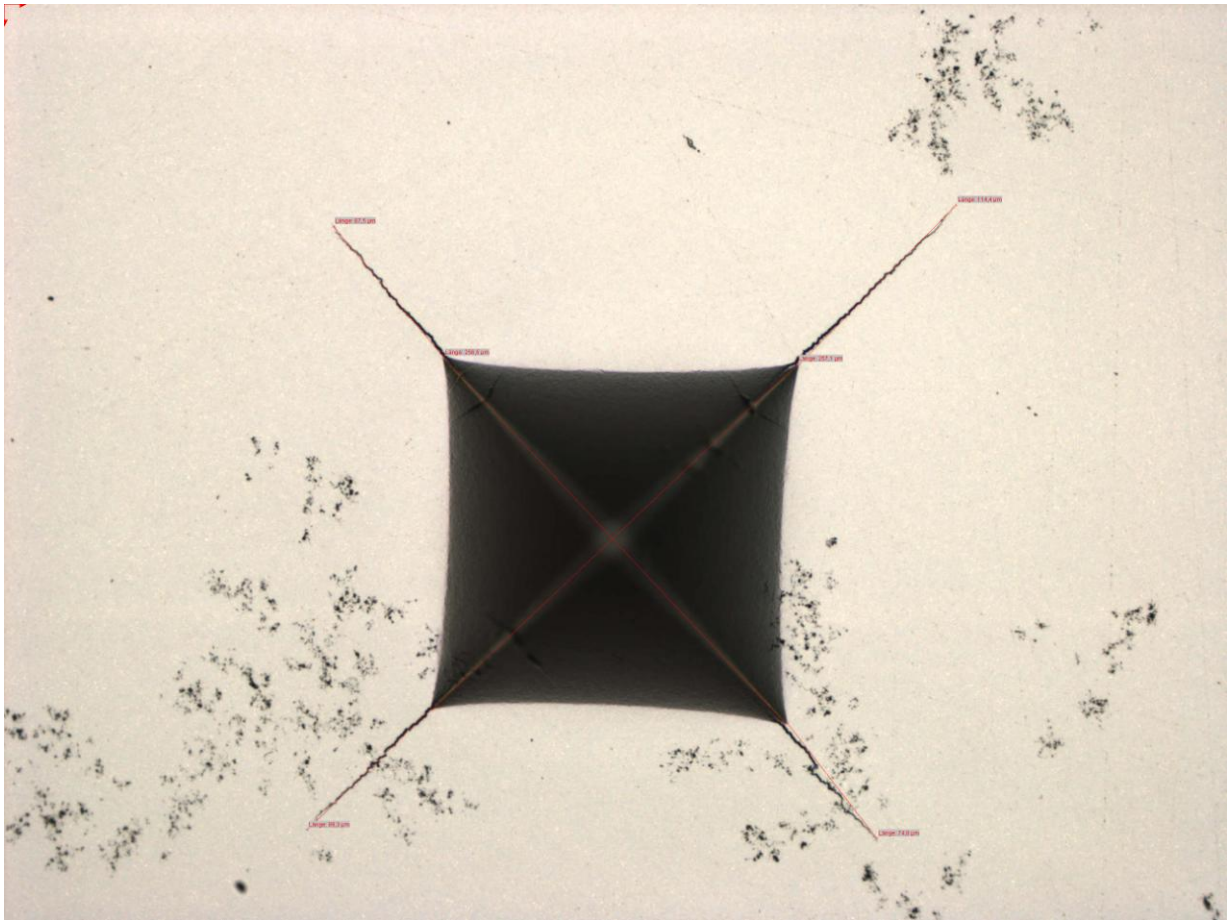


Abbildung 4 Härteeindruck mit Längenmarkierungen

Die Ergebnisse der Härtemessungen sind in Tabelle 1 und 2 verzeichnet.

Tabelle 1 Bestimmung der HV50 mittels Lichtmikroskop

	Diagonale 1 [μm]	Diagonale 2 [μm]	Durchschnitt Diagonalen [μm]	HV50
Eindruck 1	256,5	257,1	256,8	1406
Eindruck 2	258,7	256,8	257,8	1395

Tabelle 2 Bestimmung der HV50 mittels Härteprüfgerät

	HV50
Eindruck 1	1399
Eindruck 2	1374

Die Härtebestimmung mit dem Härteprüfgerät ergab einen Wert von HV50=1387, die Bestimmung mittels Vermessen am Lichtmikroskop ergab eine Härte von 1401.

Im Anschluss wurde der Risswiderstand, auch Bruchzähigkeit genannt, bestimmt. Er ist ein Maß für den Widerstand eines Materials gegen einsetzendes Risswachstum. Die Risslängen wurden wieder über das Lichtmikroskop ermittelt und der Risswiderstand W in N/mm wie folgt ermittelt.

$$W=(1000*g*P)/\sum r$$

g...Erdbeschleunigung 9,81 m/s²

$\sum r$...Summe aller Risslängen in μm

P...Auflast in kg

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 verzeichnet.

	Gesamtlänge der Risse [μm]	W [N/mm]
Eindruck 1	366,0	1340,2
Eindruck 2	366,0	1340,2

Elektronenrastermikroskopie

Am Rasterelektronenmikroskop wurde mittels Röntgenanalyse eine WC-Phase sowie die Ni-Binderphase eines Hartmetalls vermessen um den Gehalt an W im Ni-Mischkristall zu bestimmen. Dazu wurden die counts des W-Peaks über 20 Sekunden in beiden Phasen gemessen. Mittels der Annahme, dass die cps linear zur Konzentration sind kann über einfache Schlussrechnungen der Gehalt an W im Binder festgestellt werden. Die Ergebnisse können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3 Bestimmung des Gehalts an W im Co-Binder

	Cps	Gehalt an W [%]
WC-Phase	428	93,87
Co-Phase	13	2,55