Volfram-karbid/kobalt bázisú keményfémek II.

A volfram-karbid por előállításának gázfázisú és fémolvasztásos módszerei (szakirodalmi áttekintés)

LACZKÓ LÁSZLÓ ■ CEMKUT Cementipari Kutató-Fejlesztő Kft. ■ laczkol@mcsz.hu

ENISZNÉ DR. BÓDOGH MARGIT ■ Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézet

Tungsten-carbide/cobalt based hard metals II.

Methods of tungsten-carbide powder production in gaseous phase and by metal melting (Review of the professional literature)

Tungsten carbide based hard metals have been produced since the 20-es of the XX century and from that time on these metals are widely applied as machining tools. In this paper we summarized production methods of tungsten carbide powders (with various cobalt content) which are the basic materials for manufacturing such tools.

In the course of production from ore concentrates it is difficult to regulate the particle size of the tungsten carbide powder. The technology based on the solid/gas reaction following precipitation from watery/ethylene diamine solution is adequate for the production of WC/Co composites. The reaction of gases $WCl_6/CH_4/H_2$ leads to the formation of nano-phase tungsten carbide but its efficiency is not sufficient for manufacturing at an industrial scale.

Nowadays mostly the direct carbidization method is applied for manufacturing tungsten carbide powders used as basic material for the production of hard metals.

Bevezetés

Cikksorozatunk első részében (2007/1. szám) 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 [1,3]. Az elmúlt években, évtizedekben több olyan előállítási módszert dolgoztak ki, amelyekkel a WC/Co porok szemcseméret-eloszlásának és kémiai összetételének homogenitása biztosítható. Cikksorozatunk második részében a vizes/etilén-diaminos oldatból történő lecsapást követő szilárd/gáz reakción alapuló, a fémolvasztásos és a gázfázisú módszerekről adunk rövid ízelítőt.

Az eljárás egyedülálló a tekintetben, hogy a direkt WC előállítás dúsított ércekből, scheelitből ($CaWO_4$), ferberitből ($FeWO_4$), vagy wolframitból $[(Mn,Fe)WO_4]$ történik. A dúsított érckeverék Fe_3O_4 -gyel, alumíniummal, CaC_2 -vel és/vagy szénnel való reakciója exoterm folyamat, melynek során WC, Fe, CaO és Al_2O_3 képződik. A fémes komponensek az olvadék alsó

1. ábra WC előállítása dúsított volfram ércekből [4]
Fig 1. Production of WC from enriched ores

I. Szilárd keverékké alakított nyersanyagok karbidizációja

Az eljárás egyedülálló a tekintetben, hogy a direkt WC előállítás dúsított ércekből, scheelitből ($CaWO_4$), ferberitből ($FeWO_4$), vagy wolframitból $[(Mn,Fe)WO_4]$ történik. A dúsított érckeverék Fe_3O_4 -gyel, alumíniummal, CaC_2 -vel és/vagy szénnel való reakciója exoterm folyamat, melynek során WC, Fe, CaO és Al_2O_3 képződik. A fémes komponensek az olvadék alsó

Laczkó László

Okleveles vegyész; okleveles középiskolai kémia szakos tanár (1996–2001), Veszprémi Egyetem szilikatkémia szakirány. 2001–2005 tanár – Öveges József Szakképző Iskola és Gimnázium (Balatonfűzfő), 2001–2004 Doktor (Ph.D) ösztöndíj Veszprémi Egyetem Anyagtudományok és -technológiák Doktori Iskola; Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék, 2005–2006 Fejlesztőmérnök - Lasselsberger Hungária Kft. Hódmezővásárhelyi Burkolólap Gyára, 2006-tól Laboratóriumvezető - Cemkut Cementipari Kutató-Fejlesztő Kft. Oktatási terület: Veszprémi Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézet: Szilikatkémia laboratóriumi gyakorlatok, szilikátipari nyersanyagok és késztermékek analitikai vizsgálata. Kutatási terület: műszaki kerámiák és keményfémek, cementek. 2000-től a Szilikátipari Tudományos Egyesület tagja.

Eniszné dr. Bódogh Margit

Okleveles vegyészmérnök, Veszprémi Vegyipari Egyetem (Szilikatkémiai technológiai ágazat), 1974–76 tudományos továbbképző ösztöndíjas, műszaki doktor (1976) (Veszprémi Vegyipari Egyetem), 1976–81 Budapesti Épületkerámiaiipari Vállalat kutatómérnöke, 1981–2007 Veszprémi Egyetem Szilikatkémiai és -technológiai Tanszék adjunktusa, 2004 PhD (Veszprémi Egyetem Anyagtudományok- és technológiák Doktori Iskola), 2007- Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetének docense. Oktatási és kutatási területek: szilikatkémia, szilárdtest kémia, hagyományos és műszaki kerámiák, műszaki üvegek, kompozitanyagok előállítása és tulajdonságainak vizsgálata, szilikátipari nyersanyagok minősítése. MTA Anyagtudományi és Szilikatkémiai Munkabizottság, MTA VEAB Szilikástechnológiai Munkabizottság, Szilikátipari Tudományos Egyesület tagja.

részen gyűlnek össze, míg az oxidok az olvadék tetején a kisebb sűrűségű salakban. Ez a folyamat tulajdonképpen a vas-oxid és a volfram-oxid „aluminotermiás redukciója”. A vas olvadékban átmenetileg fém volfram lesz jelen és karbidizálódik, a WC korlátozottan oldódik a vasban és kristályosodik. A folyamat az alábbi reakcióegyenletekkel írható le:

A reagáló komponensek adott aránya 2500 °C körüli önfenntartó exoterm reakciót biztosít. A reaktánsok 72 tonnas töltetét kis adagokban alumínium lemezből készült edényekbe helyezik. A reakciót cirkulációs kemencében hajtják végre. A kemencének nagy kémiai ellenálló képességűnek és nagy hőmérsékleti stabilitásúnak kell lenni. A kemence belső falát grafitlálják el, hogy minimális legyen a hővesztesség. A teljes redukció és karbidizáció 60 percen belül befejeződik és kb. 22 tonna WC nyerhető. A meddő elemek (Ca; Mg; Si) oxidos állapotba kerülnek, valamint Al_2O_3 képződik, amely a salakban található. A karbid formában jelenlevő elemek (Ti; Nb; Ta és Mo) kristályos formában jelennek meg. A lehűlt anyag tetején salakréteg, az alján fémes részek találhatók. Az anyag alján levő fémes rész kb. 65% WC-ot tartalmaz a Fe; Mn és fém Al mellett. A salak leválasztása után a fémes részt őrlik és vízzel mossák, az el nem reagált CaC_2 eltávolítja céljából, majd végül ásványi savakkal oldják ki a vasat, eközben a WC nem szenved változást (1. ábra).

2. ábra Grafit transzport reaktor [5]
Fig. 2. Graphite transport reactor

(főleg FeCl_3), amely megoldandó környezeti problémát jelent. A másik hátrány, hogy a szemcseméret szabályozása nem lehetséges, csak a végtermék WC őrlésével [4,5].

II. Gyors karbotermikus redukciós (RCR – Rapid Carbothermal Reduction) eljárás

Az RCR eljárás a direkt karbidizáció egy másik típusa. A WO_3 extrém gyors karbotermikus redukciójával a WC por folyamatosan szintetizálódik grafitból készült transzport reaktorban. A WO_3 -C keverék a folyamat során másodpercekben belül WC_{1-x} összetételű prekursorral alakul. A gyors hőkezelésnek két alapvető módja van:

„Áthordásos” módszer: a porkeveréket felülről egy függőleges csökemencébe táplálják, amely a gravitáció hatására a kemence aljára hullik inertgáz atmoszférában. A részecskék 0,2–10 másodpercet tartózkodnak az 1800–2000 °C-os zónában (2. ábra).

„Csepp” módszer: A porkeverék az előfűtött téglákba „csepeg”. Az anyag 5 perc és 2 óra közötti ideig tartózkodik 1500 °C-on.

A két módszer kombinációja teszi lehetővé sztöchiometriai összetételű WC előállítását. Először „áthordásos” módszerrel WC_{1-x} prekursorral állítanak elő, majd ebből „csepp” módszerrel WC-ot. A két módszer együttes alkalmazásával szubmikronos WC állítható elő, de a 0,2–0,4 μm -es frakció képzésére használható leginkább az RCR eljárás, amely egy új módszer és évi 500 t WC ipari előállítását teszi lehetővé [4,5].

III. Gázfázisú kémiai reakció (CVR – Chemical Vapor Reaction)

Az eljárás egy fémtartalmú komponens (WCl_6) és egy széntartalmú gázkeverék (CH_4/H_2) közötti kémiai reakción alapul (3. ábra). Ez az elv már évek óta ismert, de a technikai kivitelezése csak a közelmúltban valósult meg. Az eljárás célja nagyon finom (3–500 nm) szemcseméretű, homogén, szűk szemcseméret eloszlású WC por előállítása. A külön felmelegített reagenseket egy vízszintes forró csőreaktorba táplálják meghatározott feltételek mellett (4. ábra). A falreakciók elkerülhetők a fal men-

tén argonáram biztosításával. Az argonáramot gyűrűs résrendszeren keresztül vezetik a reaktorba, így elkerülhető a reagáló részecskék sebességének jelentős csökkenése a reaktor falközeli zónáiban. Magasabb hőmérsékleten a karbidrészecskék elkülönülnek a gázkomponenstől és csökken az adszorbeálódott gáz mennyisége. Ez tovább csökken a következő vákuum kamrában. A por hűtése és összegyűjtése vákuumban vagy inertgázban történik. Az eljárás még üzemi kísérlet alatt áll, jelenleg nanofázisú TiC és $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ porok mellett nanofázisú WC előállítására is alkalmas [4,5].

3. ábra A CVR eljárás vázlata [4]
Fig. 3. Scheme of CVR process

4. ábra A CVR eljárás [5]
Fig. 4. CVR process

IV. Permetkonverziós eljárás

McCandlish és Polizotti [5,7] három lépésből álló szintézist dolgoztak ki a nanofázisú WC/Co kompozitok előállítására. A végtermék mikroszerkezete a szintézis hőmérsékletével befolyásolható. A nanofázisú WC-Co 1000 °C alatti hőkezeléssel előállítható (9. ábra).

A szintézis lépései:

1. A prekursor vegyület előállítása

A prekursor [tris(etilén-diamin)-kobalt(II)]-volframát(VI), továbbiakban $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{WO}_4$ előállítható $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ból, etilén-diaminból (en) és $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ból (volframsav). A $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ból vizes oldatot készítenek, a volframsavat etilén-diaminban oldják. A két oldat összeöntésekor képződik a prekursor a következő reakcióegyenlet szerint, amely hexagonális kristályokból álló csapadék.

5. ábra $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{WO}_4$ bomlásának TG görbéje [4]
Fig.5. TG curve of decomposition of $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{WO}_4$

A képződő vegyületben meghatározott a W/Co arány, mégpedig $\text{W}:\text{Co}=1:1$, amely megfelel az η -fázisok ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ és $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) képződéséhez.

2. A képződött $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{WO}_4$ redukív hőbontása $\text{Ar}:\text{H}_2=1:1$ gázkeverékben

TG analízist végeztek a hőkezelés során bekövetkező tömegvesztés meghatározása céljából. A TG görbén látható, hogy az etilén-diamin ligandum 100 és 300 °C között két lépésben távozik (5. ábra):

A képződő CoWO_4 500–700 °C-os hőmérséklet-intervallumban az $\text{Ar}-\text{H}_2$ gázkeverékben nagy fajlagos felületű W-Co intermedierré alakul, a következő reakcióegyenlet értelmében:

6. ábra A szénaktivitás és a széntartalom közötti összefüggés [7]
Fig. 6. Relation between carbon activity and carbon content

A képződött nagy fajlagos felületű, reaktív W-Co intermediér pásztázó elektronmikroszkópos felvételén megfigyelhető (12. ábra), hogy a W-Co fázis a prekursor hexagonális külső morfológiáját megőrzi, de a W-Co esetében sokkal kisebb a részecskék mérete.

Ezen szemcsék a levegőben spontán égnek. Gyors oxidáció figyelhető meg szobahőmérsékleten 1% O_2 tartalmú Ar-gázban:

3. Karbidizáció CO/ CO_2 gázáramban

A képződött W-Co reaktív intermediert CO/ CO_2 gázáramban karbidizálják. A gázfázis összetétele meghatározza a rendszer szén-aktivitását. Nagy gázáramlási sebesség mellett a gázáram szénaktivitása a szilárd/gáz reakció lejátszódását nem befolyásolja. A W-Co intermediér nagy fajlagos felülete biztosítja, hogy a reakció minimális hőmérsékleten, minimális idő alatt lejátszódjék. Ez határt szab a WC szemcsék növekedésének. A CH_4/H_2 gázkeverékkel szemben karbidizáló gázként előnyben részesítik a CO_2/CO gázkeveréket, mert a CH_4 és a H_2 közötti egyensúly 1000 °C alatti hőmérsékleten nehezen érhető el, így a megfelelő szén-aktivitás ellenőrzése nehézkessé válna. A rendszer szén-aktivitásának állandóságát a következő reakciók biztosítják:

7. ábra Co-W-C háromösszetevős rendszer fázisdiagramjának 1500 K-os izoterma metszete
Fig. 7. Phase diagram of Co-W-C ternary system

A végtermék összetétele a W - C - Co három-összetevős fázis-diagramban található a beállított szén aktivitás mellett. Az η -fázisok összetétele ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ és $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) rögzített, így az 1:1 W:Co arányú konódavonalon egy-egy pontot határoznak meg az 1500 K-es izoterma metszeten (7. ábra). Adott hőmérsékleten és szén-aktivitásnál tiszta $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ($=\text{M}_6\text{C}$) és $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ($=\text{M}_{12}\text{C}$) fázisok képződnek. A szénaktivitás 0,34 – 1,0 közötti változtatásával két fázis van jelen 1500 K-en: hexagonális WC és β -Co(W,C) szilárdoldat (6. ábra). A szén aktivitásának 0,34-1,0 közötti változásával a W és C relatív mennyisége változik a szilárdoldatban. Ezen változás elősegíti a WC oldódását a Co-ban, ezzel befolyásolja a Co-kötőfázis mechanikai tulajdonságait a WC- Co szerszámban.

8. ábra A karbidizációs idő és a tömegváltozás összefüggése [7]
Fig. 8. Reaction between time of carburization and change of mass

A kísérleteket állandó karbidizációs potenciál, azaz állandó szénaktivitás ($a_c=0.95$) és állandó reagens-gáz nyomás mellett végezték különböző hőmérsékleteken 750 és 850 °C között. A reakció során a tömegnövekedést mérték a karbidizáció idejének függvényében (8. ábra). A tömegnövekedés változása a következő reakciósorozat eredménye:

A reakció 750 és 850 °C között metastabil Co_3W_3C fázis képződéséhez vezet. A 775 °C alatt képződő WC szénhiányos, összetétele $WC_{0.9}$. Ez az összetétel gyorsan WC-dá alakul, ha megfelelő hőmérsékletet és atmoszférát alkalmaznak. A Co_3W_3C fázis képződése akadályozza a WC és Co képződését Co_6W_6C -ből. Az η -fázisok kristályszerkezete a szénatomok számától és helyétől eltekintve azonos. Így a Co_6W_6C átalakulásához Co_3W_3C fázissá szénatomok diffúziója szükséges. A szénatomok diffúziója könnyebben végbemegy, mint a fématomoké. A WC és Co nukleációjához azonban a fématomok diffúziója szükséges.

McCandlish és szerzőtársai [7] a $[Co(en)_3]WO_4$ -ból történő nanofázisú WC-Co kompozitok ipari előállításáról számolnak be. A prekursor szárítását porlasztva szárítással oldották meg, a WC/Co kompozit előállításához fluidágyas konverziót alkalmaztak.

A 10. ábra illusztrálja a nanofázisú WC-Co porok (a) laboratóriumi, (b) ipari előállítását.

A laboratóriumi előállítás lépései:

1. A prekursor $[Co(en)_3]WO_4$ csapadék előállítása
2. A csapadék szűrése, mosása és szárítása
3. A prekursor termokémiai konverziója
 $[Co(en)_3]WO_4 \rightarrow WC + Co$

Az ipari előállítás lépései:

1. A $[Co(en)_3]WO_4$ prekursor vizes szuszpenziójának elkészítése
2. Porlasztva szárítás
3. $[Co(en)_3]WO_4 \rightarrow WC + Co$ (a $[Co(en)_3]WO_4$ por fluidágyas termokémiai konverziója)

A 11. ábra mutatja be a nanofázisú WC gyártástechnológiáját McCandlish és szerzőtársai módszerével.

12. ábrán a $[Co(en)_3]WO_4$ mikroszerkezete látható a redukció-karbidizáció előtt és után. A felső két SEM felvétellaboratóriumi módszerrel előállított csapadékról készült. A kapott porrészecskék nagyjából azonos méretűek és hexagonális morfológiával rendelkeznek, mint a kiindulási porrészecskék. Az alsó két kép az iparilag előállított prekursor, illetve a reakciótermék mikroszerkezetét ábrázolja. Az itt látható szemcsék morfológiája kedvezőbb a porlasztva szárításhoz, mint a hasáb alak [7].

9. ábra A permetkonverziós eljárás vázlata [4]
Fig. 9. Scheme of spray conversion process

10. ábra Nanofázisú WC - Co kompozitok laboratóriumi (a) és ipari (b) előállítása [5]
Fig. 10. Processing of nanophase WC-Co composites; in laboratory (a), in industry (b)

11. ábra A permetkonverziós eljárás technológiai ábrája [5]
Fig. 11. Technology of spray conversion process

12. ábra A $[\text{Co(en)}_3]\text{WO}_4$ mikroszerkezete a redukció-karbidizáció előtt és után
(Fent: laboratóriumi, lent ipari módszerrel előállított anyag.) [7]

Fig. 12. Microstructure of $[\text{Co(en)}_3]\text{WO}_4$ before and after reduction-carburization

Összefoglalás

Cikksorozatunk második részében rövid áttekintést adtunk a volfram-karbid bázisú keményfémek kiindulási anyagaként szolgáló volfram-karbid/kobalt porok oldatból történő lecsapást követő szilárd/gáz reakción alapuló, fémolvasztásos és gázfázisú előállítási módszereiről. Szükséges azonban megjegyezni, hogy az itt bemutatott módszerek egy része még üzemi kísérlet alatt áll és ezen eljárások csak kis mértékben járulnak hozzá az összes volfram-karbid termeléshez. Ma a legnagyobb volumenben alkalmazott eljárás a volfram-karbid por

előállítására a cikksorozatunk első részében (2007/1. szám) az ammónium-paravolframátból kiinduló $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{WC}$ képződésén át végbemenő folyamat [2,6], mivel igen termelékeny és jó lehetőséget biztosít a W fémpor és ezen keresztül a volfram-karbid szemcseméretének szabályozására.

Irodalom

- [1] Laczkó László – Eniszné Bódogh Margit: *Volfram-karbid/kobalt bázisú keményfémek I. A volfram – karbid por fizikai tulajdonságai és előállítása karbidizációval (szakirodalmi áttekintés)*. Építőanyag 59 2007/1. szám 2-5. oldal
- [2] V. Falkovsky¹ – Yu. Blagoveschenski² – V. Glushkov¹ – L. Klyachko¹ – A. Khokhlov¹: *Nanocrystalline WC-Co Hardmetals Produced by Plasmochemical Method*. 15th International Plansee Seminar May, 2001. Reutte/Tirol/Austria. ¹ All-Russia Institute for Refractory and Hard Metals; Moscow; Russia. ² Institute of Metallurgy and Materials Science RAS; Moscow; Russia
- [3] Paul Schwarzkopf – Richard Kieffer: *Cemented Carbides*. The MacMillan Company 1960.
- [4] Hugh O. Pierson: *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides (Properties, characteristics, processing and applications)*. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- [5] Erik Lassner – Wolf-Dieter Schubert: *Tungsten (Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds)*. Chapter 9: *Tungsten in Hardmetals*. Vienna University of Technology; Vienna; Austria. Kluwer Academic / Plenum Publishes; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- [6] 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
- [7] L. E. McCandlish – B. H. Kear, B. K. Kim: *Chemical Processing of Nanophase WC-Co Composite Powders*. The Laboratory for Nanophase Materials Research, Rutgers University, Piscataway, New Jersey, USA. Materials Science and Technology [6] (1990) 953-957