# Effetto della granulometria del WC sulle prestazioni del metallo duro

#### G. P. De Gaudenzi, S. Tedeschi

Il rapporto tra durezza e tenacità è alla base delle prestazioni e del successo dei metalli duri in uno spettro sempre più ampio di applicazioni. Queste proprietà meccaniche sono strettamente connesse alle caratteristiche microstrutturali dei gradi, che a loro volta sono il risultato di parametri di processo e di composizione, tra i quali ultimi i principali sono la distribuzione granulometrica delle polveri di carburo di tungsteno e il tenore e la composizione del legante metallico. Questa memoria pone a tema la dipendenza di durezza e tenacità da questi parametri microstrutturali. Dopo un riesame della letteratura sull'argomento, è proposto un modello che consente di prevedere i valori di durezza a partire dalla granulometria nominale del carburo di tungsteno e dal tenore di cobalto, che sono caratteristiche generalmente riportate nelle tabelle descrittive dei gradi. Di seguito, sono discussi i risultati di un lavoro sperimentale mirato allo studio dell'effetto che distribuzioni granulometriche bimodali del carburo di tungsteno possono avere sulla tenacità.

#### **KEYWORDS:** METALLO DURO, CARBURO DI TUNGSTENO, COBALTO, DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA, DUREZZA, TENACITÀ

#### INTRODUZIONE

I metalli duri sono una classe di materiali compositi dalle caratteristiche speciali. Nella loro versione più semplice, il cosiddetto "sistema WC-Co", sono costituiti da grani di un carburo interstiziale, il carburo di tungsteno, cementati da una fase metallica a base di cobalto. I grani di carburo conferiscono ai metalli duri una durezza superiore a quella degli acciai da utensili. La fase metallica, o legante metallico, apporta invece valori di tenacità superiori a quelli dei ceramici.

Queste peculiarità hanno reso i metalli duri uno dei pilastri su cui si è fondato il progresso della civiltà industriale nel corso degli ultimi 100 anni. Sviluppati a metà degli anni '20 del secolo scorso [1-2] per sostituire il diamante nella trafilatura del filamento di tungsteno impiegato nelle lampadine ad incandescenza, i metalli duri hanno trovato subito applicazione nella realizzazione di utensili per la tornitura e la fresatura dei metalli [3]. Determinanti nella crescita dell'industria bellica, divennero fin dall'inizio materiali strategici, al punto che al termine della Seconda Guerra Mondiale le conoscenze sviluppate in Germania furono considerate bottino di guerra da parte degli Alleati [4]. Il rapido sviluppo industriale del secondo dopo guerra è stato possibile grazie alla disponibilità di questa classe di materiali, che, oltre ad essere utilizzati per produrre utensili sempre più performanti, ha trovato applicazione nella realizzazione di componenti resistenti ad usura in un numero sempre crescente di settori, dall'industria manifatturiera in genere a quella estrattiva, da quella chimica e petrolchimica all'automotive, dall'industria agricola ed alimentare al biomedicale.

Un importante fattore di successo del metallo duro è la possibilità di modulare le sue caratteristiche in un ampio intervallo di valori, possibilità che consente di ottimizzare le prestazioni in funzione dell'applicazione. La durezza dei gradi di metallo duro può variare da ca. 700 HV a valori superiori a 2000 HV e la tenacità varia tra 5 e 30 MN m<sup>-3/2</sup> [5]. Anche proprietà quali la resistenza all'usura e quella alla corrosione possono essere adattate alle condizioni di impiego.

Esistono però dei vincoli fra i valori di tali caratteristiche: ad esempio, al crescere della durezza la tenacità tende a diminuire e viceversa; e una migliore resistenza all'usura generalmente comporta una riduzione dei valori di tenacità. Quindi, il compito del progettista che deve scegliere un grado di metallo duro per una data applicazione è individuare il miglior bilanciamento delle diverse proprietà. Se ci si limita a considerare i sistemi a base di carburo di tungsteno (fase  $\alpha$ ), che rappresentano il 98% della produzione di questa classe di materiali, le leve principali che controllano le proprietà del metallo duro sono il tenore e la composizione chimica del

Gian Pietro De Gaudenzi, Sandra Tedeschi F.I.L.M.S. S.p.A. - Gruppo OMCD

legante metallico, la natura ed il tenore degli additivi e la distribuzione granulometrica del carburo di tungsteno.

Nei sistemi WC-Co il tenore della fase metallica (fase  $\beta$ ) varia dal 3% al 30 % in peso. Al crescere di guesto valore aumenta la tenacità e diminuisce la durezza. Il cobalto rappresenta il legante ottimale per le particelle di carburo di tungsteno. L'elevata affinità chimico-fisica del cobalto nei confronti del carburo di tungsteno è sintetizzata dall'elevata solubilità di quest'ultimo nel cobalto stesso, che alle temperature di sinterizzazione raggiunge un valore pari al 22 wt% [6]. Ciononostante, il cobalto può essere sostituito da altri metalli o da leghe. Il nichel rappresenta un componente di lega o una alternativa al cobalto nelle applicazioni in cui sia necessaria resistenza a corrosione (ad esempio, nell'industria chimica e in quella petrolifera o nel taglio del legno) o ridotte proprietà magnetiche. Nell'ultimo decennio si è diffuso l'impiego di gradi a base di leghe Co-Ni, che combinano buone proprietà meccaniche ed una certa resistenza a corrosione [7]. Il ferro fino ad oggi ha trovato impiego nella maggior parte dei casi in lega con nichel e cobalto, guando ha assunto importanza il criterio del contenimento dei costi. Attualmente, a causa della criticità del sistema WC-Co dal punto di vista dei rischi sanitario [8], sono in corso studi per verificare se il ferro e le sue leghe (acciai, superleghe) possono essere validi sostituti del cobalto quali leganti nel metallo duro [9].

Tra gli additivi un primo gruppo è costituito dai carburi di tantalio (e/o niobio), vanadio e cromo, impiegati per stabilizzare la distribuzione granulometrica del carburo di tungsteno in fase di sinterizzazione, attraverso il contenimento dei fenomeni di ricristallizzazione dovuti a Ostwald ripening [6]. Un secondo gruppo è quello che ha portato alla nascita ed all'evoluzione dei sistemi tipo WC-(W,Ti,Ta,Nb,Zr)C-Co. I carburi di titanio, tantalio, niobio e zirconio, che con il WC formano una soluzione solida cubica nota come "fase mista" o fase  $\gamma$ , sono aggiunti allo scopo di migliorare la resistenza meccanica ad alta temperatura, la resistenza all'ossidazione e all'interdiffusione degli elementi dei materiali che vengono a contatto con gli utensili in metallo duro. Si tratta dei cosiddetti sistemi trifasici, che trovano impiego nel taglio con asportazione di truciolo degli acciai e di altri materiali metallici.

La distribuzione granulometrica delle particelle di carburo di tungsteno "cementate" dalla fase metallica è un parametro importante per gli effetti che ha sulla durezza, la tenacità, la resistenza ad usura e, anche se in misura indiretta, sulla resistenza a corrosione.

La formulazione di un grado di metallo duro prevede l'impiego di polveri di carburo di tungsteno di granulometria definita, utilizzate singolarmente o fra loro miscelate. Nella produzione della gran parte dei gradi di metallo duro vengono impiegate granulometrie comprese tra 0.4  $\mu$ m e 10÷12  $\mu$ m. Granulometrie inferiori sono da tempo oggetto di studi, ma non hanno ancora trovato diffusa applicazione commerciale. Granulometrie superiori sono impiegate per applicazioni specialistiche, in particolare nel settore dell'escavazione e del taglio e lavorazione della pietra. Nelle migliori condizioni, il valore di granulometria nominale delle polveri di carburo di tungsteno può essere considerato come il valore atteso di una distribuzione gaussiana, caratterizzata da una certa deviazione standard; più frequentemente corrisponde al valore  $D_{50}$  della distribuzione, il diametro mediano in volume equivalente. Per molto tempo la determinazione della distribuzione granulometrica delle polveri di carburo di tungsteno è stata effettuata con una colonna di setacci o con lo strumento di Fisher [10]. Da una decina di anni a questa parte, hanno trovato vasto impiego i granulometri laser, che forniscono una quantità superiore di informazioni [11].

Esiste una relazione tra la granulometria delle polveri impiegate nella formulazione e quella delle particelle di carburo di tungsteno presenti nella microstruttura del materiale sinterizzato. Questa relazione dipende da numerosi fattori: la dimensione stessa delle particelle di partenza (granulometria nominale e distribuzione), il processo di omogeneizzazione delle polveri e la predisposizione delle particelle a frantumarsi durante tale operazione, le condizioni di sinterizzazione e la presenza di additivi in grado di controllare i fenomeni di ricristallizzazione. Questa relazione è quindi fortemente influenzata dalle procedure di produzione del metallo duro, è parte della conoscenza che ogni sinterizzatore ha del proprio processo e consente a chi è deputato

alla formulazione dei gradi di definire la composizione delle polveri in funzione delle caratteristiche che dovranno avere i prodotti realizzati con uno specifico grado.

Il presente lavoro intende illustrare, attraverso una revisione bibliografica e la presentazione di alcuni risultati originali, l'effetto della granulometria nominale delle polveri di carburo di tungsteno su alcune proprietà meccaniche fondamentali dei metalli duri, quali la durezza e la tenacità.

### Relazione tra parametri microstrutturali e proprietà meccaniche

I valori di durezza e di tenacità del metallo duro sono connessi alle caratteristiche microstrutturali del materiale. Sull'argomento sono stati condotti numerosi studi (si veda, ad es., [12-20]), molti dei quali hanno portato alla formulazione di modelli descrittivi di tale relazione.

Questi modelli esprimono una previsione dei valori delle proprietà meccaniche in funzione di parametri microstrutturali quali la dimensione media delle particelle di carburo di tungsteno (s<sub>wc</sub>), la frazione volumica del carburo stesso ( $f_{v^rwc}$ ), lo spessore medio della fase metallica interposta fra le particelle di carburo ( $\lambda_{co}$ , comunemente indicata come cammino libero medio del legante metallico) e la contiguità fra le particelle di carburo (c). La contiguità è definita come la frazione della superficie totale di una fase che è condivisa tra particelle della stessa fase [21].

#### Microstruttura e durezza

Il classico modello proposto da Lee e Gurland [13] è basato sull'ipotesi dell'esistenza di uno scheletro continuo di WC:

$$H_{WC-Co} = H_{WC}f_{V,WC}c + H_{Co}(1 - f_{V,WC}c)$$

dove:  $H_{WC-Co}$  è la durezza del grado di metallo duro;  $f_{V'WC}$  è la frazione volumica del WC; c è la contiguità;  $H_{WC}$  e  $H_{Co}$  sono rispettivamente la durezza del WC e del Co, espresse in kg-f/mm<sup>2</sup> e funzione della dimensione delle particelle di WC,  $s_{WC'}$  e del cammino libero medio della fase legante a base di Co,  $\lambda_{Co'}$  secondo le espressioni:

$$H_{WC} = 1382 + \frac{23.1}{\sqrt{s_{WC}}}$$
 e  $H_{Co} = 304 + \frac{12.7}{\sqrt{\lambda_{Co}}}$ 

I valori delle costanti furono ottenuti empiricamente dagli autori analizzando i dati di 26 differenti composizioni di tipo WC-Co. La relazione tra durezza e microstruttura è di tipo Hall-Petch [22]. Il prodotto  $f_{v'wc}$  c è la frazione volumica del WC che costituisce lo scheletro continuo.

H. Engqvist e coautori [15] hanno invece rigettato l'ipotesi dell'esistenza di uno scheletro continuo di WC ed adottato una dipendenza esponenziale negativa dal cammino libero medio del Co:

$$H_{WC-Co} = \left(H_{WC} - H_{Co}\right)e^{-\frac{\lambda_{Co}}{k}} + H_{Co}$$

dove

$$H_{WC} = 693 + \frac{2680}{\sqrt{2.1 + s_{WC}}}$$

e  $H_{co} = 825$ , espresse in kg-f/mm<sup>2</sup>, e k è un fattore valutato empiricamente, che vale 0.35 µm. In conseguenza dell'ipotesi iniziale, questo modello non prende in considerazione la contiguità.

C.-S. Kim [16] sottolinea tre dei quattro parametri microstrutturali sopra citati ( $f_{V'WC'}$ ,  $\lambda_{Co'}$ , c) non sono indipendenti: esiste una dipendenza lineare tra la contiguità e la frazione volumica del carburo, mentre il valore del cammino libero medio è determinato da quelli della frazione volumica e della contiguità. Di conseguenza, suggerisce di esprimere la durezza in funzione della sola dimensione media e della contiguità delle particelle di carburo:

$$H = \frac{a_1}{\sqrt{s_{WC}}} + a_2 c + a_3$$

dove i coefficienti  $a_1$ ,  $a_2 e a_3$  sono determinati sperimentalmente, mediante regressioni secondo il metodo dei minimi quadrati.

S. Luyckx e A. Love [23] hanno dimostrato che la contiguità è legata alla frazione volumica del cobalto  $(f_{v'c})$  da una sem-

plice relazione esponenziale e diviene costante per valori di  $f_{_{VICO}}$  superiori a 0.2:

$$c \cong \exp\left(-8.4f_{V,Co}\right)$$

per  $0.05 \le f_{v'c_0} \le 0.20$ , e

 $c\cong 0.25$ 

per  $0.20 \le f_{v'c_0} \le 0.64$ .

#### Microstruttura e tenacità

Esistono diversi metodi per la valutazione della tenacità del metallo duro, ciascuno oggetto di normativa [24-26]. Per composizioni con tenore di legante metallico inferiore al 20 m%, ha trovato vasta diffusione la misura della tenacità se-condo Palmqvist [26]. Questo metodo è basato sulla determinazione della durezza Vickers e della lunghezza delle cricche che si sviluppano ai vertici della relativa indentazione [27-29] (Fig. 1). La validazione del metodo è stata argomento di numerosi studi [30-31], tra i quali molti hanno insistito sulla criticità della preparazione della superficie su cui effettuare l'indentazione [32-34].

L'impiego della Palmqvist toughness ha indirizzato l'attenzione sulla relazione tra tenacità e durezza del materiale [29,35,36]. Partendo dal lavoro di Anstis e coautori [35], Laugier [36] ha proposto un modello, in cui la tenacità è espressa in funzione della durezza e del modulo di Young:

$$K_{Ic} = 2.15 \times 10^{-6} \left(\frac{E}{H}\right)^{0.6} \times \left(1 + 0.012 \frac{E}{H}\right)^{-0.6} H^{-1.5}$$

Schubert e coautori [37] hanno applicato a 65 differenti composizioni la seguente espressione della Palmqvist toughness proposta da Shetty [29] e successivamente ampiamente adottata:

$$K_{Ic} = A\sqrt{H}\sqrt{\frac{P}{\sum l_i}}$$

dove *P* è il carico applicato all'indentatore, espresso in N e  $\sum I_i$ è la somma delle lunghezza delle quattro cricche in mm. A è una costante, il cui valore è 0.0028 quando si voglia esprimere la tenacità in MN m<sup>-3/2</sup> o MPa m<sup>1/2</sup>.

Un'altra rappresentazione della tenacità è data dal parametro W, resistenza alla cricca, espresso in N/mm, originariamente introdotto da Palmqvist [27,28] come rapporto tra il carico applicato durante l'indentazione e la somma della lunghezza delle quattro cricche.



Fig. 1 - Geometria e immagine di una indentazione Vickers e delle cricche che si sviluppano a partire dai vertici Fig. 1 - Schematic and a micrograph of a Vickers indentation, showing the cracks developing from corners

Il lavoro di Schubert [37] conferma l'andamento generale della diminuzione della tenacità al crescere della durezza, ma evidenzia anche come vi siano numerose deviazioni da questa legge. In particolare, a parità di durezza, gradi con tenore di cobalto crescente e granulometria del carburo di tungsteno decrescente inaspettatamente si caratterizzano per valori di tenacità inferiori. Schubert individua l'origine di queste deviazioni nelle condizioni di sinterizzazione, nel tenore totale di carbonio e in quello degli additivi inibitori di ricristallizzazione (principalmente carburo di cromo e vanadio).

Allo scopo di approfondire la conoscenza del comportamento alla frattura del metallo duro, alcuni lavori [20,38] hanno considerato la relazione tra tenacità e parametri differenti dalla durezza. Zhang e Liu [38], ad esempio, hanno riscontrato una crescita parabolica della tenacità con la dimensione delle particelle di carburo di tungsteno, sWC, ed una proporzionalità diretta con il parametro

$$\frac{(s_{\scriptscriptstyle WC}-\lambda)\lambda}{f_{\scriptscriptstyle WC}}$$

Nel lavoro di Emani e coautori [20] è considerato l'effetto sulla tenacità alla frattura della distribuzione granulometrica del carburo di tungsteno. In particolare, si evidenzia come distribuzioni bimodali, opportunamente progettate, possono indurre miglioramenti nei valori di tenacità, con riduzioni trascurabili della durezza.

Il presente lavoro si inserisce in un filone volto a favorire la diffusione della conoscenza degli aspetti fondamentali della

metallurgia fisica del metallo duro principalmente presso gli utilizzatori attuali e potenziali di questo materiale. Di conseguenza, l'attenzione è posta sui parametri composizionali, generalmente riportati nelle tabelle descrittive delle proprietà dei gradi, piuttosto che su quelli microstrutturali. In questa ottica, è stato studiato l'effetto sulla durezza e sulla tenacità del tenore di cobalto, della granulometria nominale e della distribuzione granulometrica delle polveri di carburo di tungsteno impiegate nella composizione dei singoli gradi.

#### Attività sperimentale

Per l'analisi dell'effetto sulla durezza del tenore di cobalto e della granulometria nominale delle polveri di carburo di tungsteno sono state preparate quarantadue differenti miscele tipo WC-Co. La composizione delle miscele è riportata nella Tabella 1. Sono state impiegate polveri di carburo di tungsteno di granulometria nominale pari a 0.4  $\mu$ m, di produzione Global Tungsten Powder, 0.8 e 1  $\mu$ m, di produzione H.C. Starck, 2  $\mu$ m, di produzione Wolfram Bergbau und Hutte, e 3 e 5  $\mu$ m, di produzione Eurotungstene, e polveri di cobalto di tipo extrafine (1.2  $\mu$ m), di produzione Umicore. Per ciascuna granulometria sono stati considerati sette differenti tenori di cobalto: 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25 m%.

 Tab. 1 - Composizione e durezza Vickers delle miscele impiegate per lo studio della dipendenza della durezza dal tenore di cobalto e dalla granulometria nominale del carburo di tungsteno

Tab. 1 - Composition and Vickers hardness of the powder mixtures involved in the study on the relationship among hardness, cobalt content and tungsten carbide grain size

Mix	Composizione	Densità 10³kgm⁻³	Durezza HV10	Mix	Composizione	Densità 10³kgm⁻³	Durezza HV10
A1	WC 0.4 µm, 3 m% Co	15,1108	2144 ± 16	D1	WC 2 µm, 3 wt% Co	15,2446	1833 ± 8
A2	WC 0.4 µm, 5 m% Co	14,8674	2077 ± 9	D2	WC 2 µm, 5 wt% Co	15,0166	1711 ± 7
A3	WC 0.4 µm, 8 m% Co	14,5728	1814 ± 4	D3	WC 2 µm, 8 wt% Co	14,7143	1487 ± 2
A4	WC 0.4 µm, 10 m% Co	14,3619	1701 ± 8	D4	WC 2 µm, 10 wt% Co	14,4931	1385 ± 2
A5	WC 0.4 µm, 15 m% Co	13,8841	1409 ± 14	D5	WC 2 µm, 15 wt% Co	13,9985	1187 ± 16
A6	WC 0.4 µm, 20 m% Co	13,4033	1216 ± 26	D6	WC 2 µm, 20 wt% Co	13,5274	987 ± 8
A7	WC 0.4 µm, 25 m% Co	12,9982	1066 ± 31	D7	WC 2 µm, 25 wt% Co	13,0823	872 ± 6
B1	WC 0.8 µm, 3 m% Co	15,2521	2044 ± 11	E1	WC 3 µm, 3 wt% Co	15,3007	1689 ± 6
B2	WC 0.8 µm, 5 m% Co	15,0235	1911 ± 14	E2	WC 3 µm, 5 wt% Co	15,0688	1582 ± 16
B3	WC 0.8 µm, 8 wt% Co	14,6977	1658 ± 10	E3	WC 3 µm, 8 wt% Co	14,7589	1413 ± 9
B4	WC 0.8 µm, 10 wt% Co	14,4816	1522 ± 7	E4	WC 3 µm, 10 wt% Co	14,5330	1322 ± 13
B5	WC 0.8 µm, 15 wt% Co	13,9865	1279 ± 20	E5	WC 3 µm, 15 wt% Co	14,0501	1130 ± 12
B6	WC 0.8 µm, 20 wt% Co	13,5065	1147 ± 13	E6	WC 3 µm, 20 wt% Co	13,5317	949 ± 1
B7	WC 0.8 µm, 25 wt% Co	13,0699	975 ± 6	E7	WC 3 µm, 25 wt% Co	13,0938	867 ± 4
C1	WC 1 µm, 3 wt% Co	15,2647	1953 ± 5	F1	WC 5 µm, 3 wt% Co	15,2737	1554 ± 9
C2	WC 1 µm, 5 wt% Co	15,0696	1795 ± 15	F2	WC 5 µm, 5 wt% Co	15,0588	1446 ± 8
C3	WC 1 µm, 8 wt% Co	14,7217	1561 ± 11	F3	WC 5 µm, 8 wt% Co	14,7383	1263 ± 12
C4	WC 1 µm, 10 wt% Co	14,5127	1444 ± 4	F4	WC 5 µm, 10 wt% Co	14,5123	1194 ± 7
C5	WC 1 µm, 15 wt% Co	14,0094	1234 ± 8	F5	WC 5 µm, 15 wt% Co	14,0296	953 ± 3
C6	WC 1 µm, 20 wt% Co	13,5178	1066 ± 5	F6	WC 5 µm, 20 wt% Co	13,5266	872 ± 6
C7	WC 1 µm, 25 wt% Co	13,0818	928 ± 6	F7	WC 5 µm, 25 wt% Co	13,1008	755 ± 3

Per lo studio dell'effetto della distribuzione granulometrica del carburo di tungsteno sul valore di tenacità sono state preparate otto miscele tipo WC-Co, contenenti tutte 7 m% di cobalto e una base di polvere di carburo di tungsteno da 1  $\mu$ m (H.C. Starck) miscelata a polveri di carburo di tungsteno da 5  $\mu$ m (Eurotungstene) secondo i seguenti tenori: 0, 1, 3, 5, 10, 25, 50 e 75 m% sulla frazione di carburo (Tabella 2).

Le polveri sono state miscelate in contenitori cilindrici, per 48 ore, con un rapporto polvere/sfere pari a 1:3, in alcool etilico, aggiungendo 2 m% di paraffina. Dopo la distillazione dell'alcool in un essiccatore sottovuoto, per ciascuna miscela sono stati pressati 20 campioni di geometria tipo B come da norma ISO 3327:1982 (parallelepipedi 5x6x20 mm). I campioni sono stati decerati, presinterizzati e sinterizzati in forni di produzione, secondo specifiche produttive standard applicabili a ciascuna composizione. I campioni impiegati per le misure di tenacità sono stati presinterizzati in tre condizioni differenti di attività del carbonio, allo scopo di verificare anche l'effetto di questo parametro. Le quattro superfici principali dei campioni sono state rettificate tenendo conto delle indicazioni riportate nelle norme ISO 3327:1982, 3878:1983 e 28079:2009 [26,30,40].

Nelle Tabelle 1 e 2 sono riportate alcune caratteristiche fisico metallurgiche dei campioni utilizzati per le misure. La densità è stata misurata secondo il metodo di Archimede [41] con una bilancia Mettler AM100. La misura delle proprietà magnetiche è stata effettuata con uno strumento Förster Koerzimat 1.096 dotato di bobine per la misura della forza coercitiva H<sub>2</sub> [42] e del momento magnetico a saturazione specifico  $\sigma_{c}$ 

(43). Per la misura delle durezze Rockwell A [44] e Vickers [45] sono stati utilizzati rispettivamente un durometro Instron ed un durometro Wolpert. Il valore della resistenza alla frattura trasversale (flessione a tre punti) è stato misurato secondo la norma [39] con una macchina Galdabini Quasar da 50 t. Il controllo della gualità metallurgica dei campioni ha previsto anche osservazioni in microscopia, condotte superfici opportunamente preparate (lappatura con diamante fino a 1 µm). Per la microscopia ottica è stato impiegato uno microscopio Leitz Aristomet, dotato di videocamera, mentre per la microscopia elettronica è stato impiegato un microscopio SEM Jeol JSM-5500LV, dotato di microanalisi XRF-EDS, L'osservazione della microstruttura è stata effettuata dopo attacco metallografico Murakami. La valutazione della microporosità e della microstruttura è stata fatta secondo [46,47]. I cui campioni impiegati per la definizione dei parametri di modello sono risultati esenti da difetti microstrutturali.

Le indentazioni Vickers per la misura della durezza e della tenacità Palmqvist sono state effettuate su superfici preparate seguendo le indicazioni riportate in [30, 31], con carico da 10 kg-f (98.2 N).

La misura della lunghezza delle cricche è stata effettuata con microscopio ottico a 1000x. Per il calcolo della tenacità Palmqvist è stata impiegata la formula proposta da Shetty [29].

Il calcolo dei parametri di modello mediante regressioni non lineari dei dati e la rappresentazione grafica dei risultati sono stati realizzati impiegando i software Origin 7.1 e Mathematica 10.1.

**Tab. 2** - Distribuzione granulometrica nominale e valori dei parametri fisico metallurgici delle miscele impiegate per lo studio dell'effetto sulla tenacità a frattura di una distribuzione bimodale della granulometria nominale del carburo di tungsteno

Mix	Composizione s <sub>wc</sub> frazione in massa	Densità 10³kgm⁻³	MMS μTm³kg <sup>-1/4</sup> π	H Oe	Durezza HRA	Durezza HV10	TRS MPa
G1	1.00 WC1 <sup>a</sup> + 0,00 WC5 <sup>b</sup>	14,7828	138	207	92 ± 0,1	1563 ± 7	3635
G2	0.99 WC1 + 0,01 WC5	14,7835	143	210	91,9 ± 0	1549 ± 11	3671
G3	0,97 WC1 + 0.03 WC5	14,7946	138	227	91,8 ± 0,1	1537 ± 7	3803
G4	0.95 WC1 + 0,05 WC5	14,7974	136	210	91,8 ± 0,1	1530 ± 7	3512
G5	0.90 WC1 + 0.10 WC5	14,7772	138	213	91,7 ± 0,1	1525 ± 16	3732
G6	0,75 WC1 + 0,25 WC5	14,8077	143	194	91,5 ± 0,1	1497 ± 3	3564
G7	0,50 WC1 + 0.50 WC5	14,8196	143	169	90,9 ± 0,1	1409 ± 9	3482
G8	0,00 WC1 + 1,00 WC5	14,8109	142	126	90 ± 0,1	1316 ± 8	3342

 Tab. 2 - Nominal grain size and values of the physical-metallurgical parameters of mixtures employed to study the effect of a bimodal tungsten carbide grain size distribution on fracture toughness

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>: WC 1 μm; <sup>b</sup>: WC 5 μm

#### Risultati

Durezza vs. tenore di cobalto e granulometria nominale del carburo di tungsteno

In Fig. 2 è mostrato l'andamento della durezza in funzione del tenore di cobalto, espresso come frazione in massa fCo, per

ciascun valore della granulometria nominale WC s del carburo di tungsteno.

I valori di durezza diminuiscono all'aumentare del tenore di cobalto con andamento parabolico. In Tabella 3 sono riportati i valori dei parametri per ciascuna curva. I valori del coefficiente di determinazione R2 sono tutti superiori a 0.995.



Fig. 2 - Andamento della durezza in funzione del tenore di cobalto Fig. 2 - Hardness as a function of cobalt content



Fig. 3 - Andamento della durezza in funzione della granulometria nominale del carburo di tungsteno Fig. 3 - Hardness as a function of WC nominal grain size

In Fig. 3 è mostrato l'andamento della durezza in funzione della granulometria nominale del carburo di tungsteno (WC s) per i valori del tenore di cobalto considerati. I dati sono stati analizzati con un modello tipo Hall-Petch, frequentemente impiegato per porre in relazione i valori di durezza con la dimensione dei grani in materiali metallici e non:

 $H_{WC+Co} = a + \frac{b}{\sqrt{\overline{s}_{WC}}}$ 

In Tabella 4 sono riportati i valori dei parametri funzionali. I valori del coefficiente di determinazione R2 sono tutti superiori a 0.9, tranne in un caso, che è di poco inferiore.

**Tab. 3** - Valori dei parametri delle curve paraboliche ( $H(f_{co}) = af_{co}^2 + bf_{co} + c$ ) di regressione dei dati di durezza in funzione del tenore di cobalto

Tab. 3 - Parameters values of regression parabolic curves ( $H(f_{co}) = af_{co}^2 + bf_{co} + c$ ) of hardness vs. cobalt content data

s <sub>wc</sub> nominale	а	errore	b	errore	С	errore	<b>R</b> <sup>2</sup>
0.4 µm	2420.85	41.55	-84.5128	7.3700	1.20798	0.28917	0.99628
0.8 µm	2303.78	42.17	-91.2366	7.4808	1.55792	0.26307	0.99575
1.0 µm	2186.40	32.59	-87.0575	5.7804	1.4939	0.20327	0.99719
2.0 µm	2053.08	26.27	-77.6974	4.6596	1.22404	0.16386	0.99799
3.0 µm	1875.43	12.01	-64.4291	2.1299	0.93016	0.07490	0.99946
5.0 μm	1754.81	31.19	-69.5615	5.5326	1.19861	0.19456	0.99594

 

 Tab. 4 - Valori dei parametri funzionali del modello Hall-Petch applicato alla regressione dei dati di durezza in funzione della granulometria nominale del carburo di tungsteno

Tab. 4 - Parameters values of the Hall-Petch model applied to the regression of hardness vs. tungsten carbide nominal grain size data

[Co]	а	errore	b	errore	<b>R</b> <sup>2</sup>
3 m%	1408.92	77.40	508.845	78.834	0.91240
5 m%	1272.13	56.23	532.005	57.269	0.95570
8 m%	1124.45	48.03	450.994	48.926	0.95504
10 m%	1056.11	37.23	410.869	37.917	0.96706
15 m%	885.753	61.115	345.707	62.250	0.88520
20 m%	766.726	31.682	301.361	32.270	0.95615
25 m%	678.517	26.393	252.981	26.882	0.95678

Infine è proposta una relazione funzionale in grado di fornire il valore di durezza in funzione del tenore di cobalto e della granulometria nominale del carburo di tungsteno,  $H = f(r_{co}, \bar{s}_{rec})$ . Si è scelta come struttura principale la funzione parabolica e si è inserita la relazione di Hall-Petch nei coefficienti della parabola:

$$H(f_{Co}, \bar{s}_{WC}) = \mathbf{a}_1 \left(\bar{s}_{WC}^{-\frac{1}{2}}\right) f_{Co}^2 + a_2 \left(\bar{s}_{WC}^{-\frac{1}{2}}\right) f_{Co} + a_3 \left(\bar{s}_{WC}^{-\frac{1}{2}}\right)$$

dove, quindi, le funzioni dei coefficienti hanno la forma della relazione di Hall-Petch

$$\mathbf{a}_i = b_1 + \frac{b_2}{\sqrt{\overline{s}_{WC}}}$$

In Tabella 5 sono riportati i valori dei parametri delle singole funzioni dei coefficienti parabolici.

L'errore relativo del modello è inferiore al 2.5%. In Fig. 4 è rappresentata la funzione a due variabili  $H = f(f_{co}, \bar{s}_{mc})$ .



**Tab. 5** - Valori dei parametri delle funzioni dei coefficienti parabolici *Tab. 5 - Parameters values of parabolic coefficients functions* 

**Fig. 4** - Rappresentazione della funzione a due variabili  $H = f(f_{co}, \bar{s}_{mc})$  dove  $x = f_{co}$ *Fig. 4 - Representation of the two-variable function*  $H = f(f_{co}, \bar{s}_{mc})$ , where  $x = f_{co}$ 

<u>Tenacità vs. distribuzione bimodale della granulometria del</u> <u>carburo di tungsteno</u>

In Figura 5 sono mostrate le microstrutture dei campioni sinterizzati ottenuti dalle miscele con distribuzione bimodale della granulometria nominale del WC. Il graduale aumento della frazione di cristalli di dimensioni superiori è evidente, in particolare a partire dalla composizione con il 10% di WC 5 µm. Si osserva anche il progressivo incremento di una frazione di particelle di carburo di tungsteno di granulometria media.

Nella Tabella 6 sono raccolti i valori di tenacità dei campioni sinterizzati nelle tre condizioni di bilancio del carbonio, in funzione della distribuzione bimodale della granulometria nominale del carburo di tungsteno. In Fig. 6 i dati di tenacità a frattura sono mostrati in forma di grafico. Le due serie di campioni con tenore di carbonio ridotto si caratterizzano per valori di tenacità inferiori a quelli dei campioni con carbonio bilanciato, pur in assenza di fasi infragilenti (fase ŋ).

Mix	Composizione s <sub>wc</sub> frazione in massa	Alto C	Basso C 1	Basso C 1
G1	1.00 WC1 <sup>a</sup> + 0,00 WC5 <sup>b</sup>	9.7	9.6	9.3
G2	0.99 WC1 + 0,01 WC5	10.1	9.5	9.4
G3	0,97 WC1 + 0.03 WC5	10.2	9.9	9.5
G4	0.95 WC1 + 0,05 WC5	10.2	9.7	-
G5	0.90 WC1 + 0.10 WC5	10.2	9.9	9.7
G6	0,75 WC1 + 0,25 WC5	10.4	10.2	9.8
G7	0,50 WC1 + 0.50 WC5	11.7	11.1	10.3
G8	0,00 WC1 + 1,00 WC5	14.4	-	-

Tab. 6 - Valori della tenacità Palmqvist per le tre serie di campioni sinterizzati in diverse condizioni di attività del carbonioTab. 6 - Palmqvist toughness values of three samples sintered under different carbon activities







**Fig. 6** - Valori di tenacità a frattura delle miscele sinterizzate, in funzone del tenore nominale di WC 5 µm *Fig. 6* -*Fracture toughness values of sintered powder mixtures, as a function of nominal 5-µm WC content* 



Fig. 7 - Confronto dei valori di tenacità Palmqvist e di quelli di durezza per la serie di campioni con tenore di carbonio ottimale Fig. 7 - Comparison among Palmqvist toughness and hardness values of samples with optimal carbon content

È sorprendente come i dati delle tre serie di campioni, pur nella diversità dei valori assoluti, evidenziano un andamento similare, suddivisibile in tre fasi: (a) un iniziale aumento della tenacità in seguito all'aggiunta di frazioni minime di particelle di carburo di dimensione maggiore; tale aumento è più rapido nella caso della serie con carbonio bilanciato; (b) un successivo pianerottolo di valori di tenacità quasi costanti per frazioni comprese tra 3 e 10%; (c) una crescita progressivamente più rapida della tenacità per frazioni superiori.

In Fig. 7 i valori di tenacità Palmqvist della serie di campioni

a tenore di carbonio ottimale sono messi in relazione con quelli di durezza. Si evidenzia che una frazione contenuta di particelle di dimensione maggiore in una struttura più fine favorisce un aumento della tenacità a prezzo di una riduzione contenuta della durezza. Questo risultato conferma quanto illustrato in [20].

Le cricche si sviluppano (a) all'interfaccia tra particelle di carburo di tungsteno, (b) tra le particelle stesse ed il legante metallico, (c) attraverso il legante metallico e, più raramente (ca. 10% dei casi [20]), lungo la frattura transgranulare delle par-

ticelle di carburo. Nella maggior parte dei casi, la presenza di cristalli di dimensione superiore obbliga l'avanzamento della cricca a deviazioni e percorsi più lunghi e tortuosi (Fig. 8 e 9), con un conseguente maggior consumo di energia. Questo fenomeno rende ragione dell'aumento di tenacità in presenza di cristalli di dimensione maggiore.





Fig. 8 - Deviazioni del percorso della cricca in presenza di macrocristalli Fig. 8 - Crack path deviations due to macro-crystals





Fig. 9 - Deviazioni del percorso della cricca in presenza di macrocristalli Fig. 9 - Crack path deviations due to macro-crystals



Fig. 10 - Frattura transgranulare di una particella di carburo di tungsteno Fig. 10 - Transgranular fracture of a tungsten carbide particle

#### Conclusioni

Il lavoro sperimentale presentato in questa memoria ha mostrato che è possibile correlare parametri composizionali presenti nelle tabelle descrittive dei gradi, nella fattispecie la granulometria nominale delle polveri di carburo di tungsteno ed il tenore di cobalto, a caratteristiche meccaniche del metallo duro, quali la durezza e la tenacità, importanti per definirne le prestazioni in servizio.

Per quanto riguarda la durezza, è stato proposto un modello che consente di prevederne i valori con buona approssimazione, utile a coloro che devono selezionare il grado ottimale per una data applicazione.

Inoltre, è stato mostrato l'effetto sulla tenacità di una distribuzione bimodale della granulometria del carburo di tungsteno. In particolare:

- è stato illustrato come una dispersione di macrocristalli

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Schröter, Deutsches Reich Patentschrift 420689 (richiesto 1923, pubblicato 1925)
- [2] K. Schröter, Deutsches Reich Patentschrift 434527 (richiesto 1925, pubblicato 1926)
- [3] H. Kolaska, Powder Metallurgy International 24 (1992) 311
- [4] W. Dawihl, "A Handbook of hard metals", Her Majesty Stationary Office, London (1955)
- [5] K.J.A. Brookes, "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials", Int. Carbide Data, East Barnet, Herts, UK, 6th edition (1996)
- [6] G.S. Upadhyaya, "Cemented Tungsten Carbides", Noyes Publications, Westwood, NJ, USA (1998)
- [7] G.P. De Gaudenzi, Lavorazioni EDM: vince il metallo duro, Stampi (Marzo 2000) 220-225
- [8] S. Norgren, J. Garcia, A. Blomqvist, L. Yin, Trends in the P/M Hard Metal Industry, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48 (2015) 31-45, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.007
- [9] G.P. De Gaudenzi, G.C. Marcheselli, B. Gries, Metalli duri a matrice legata: caratterizzazione delle proprietà e prospettive di impiego, GdS AIM "La metallurgia delle polveri e le sfide del futuro", Vicenza, 6 luglio 2010, AIM (Milano)
- [10] S. Nushart, "Sieve and Fisher subsieve anaysis", in ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, P.W. Lee et al. eds., ASM International (1998), 239-243
- [11] A. Bock, B. Zeiler, Tungsten carbide powder characterization as a tool for product development, Proc. Euro PM 2002, Powder Production and Sintering, 1-8, Lausanne (CH), 7-10 October 2002, EPMA, Shrewsbury, UK (2002)
- [12] L. Makhele-Lekala, S. Luyckx, F.R.N. Nabarro, Semi-empirical relationship between the hardness, grain size and mean free path of WC-Co, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 19 (2001) 245-249, http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00022-1
- [13] H.C. Lee, J. Gurland, Hardness and deformation of cemented tungsten carbide, Mater. Sci. Eng. 33 (1978) 125-133, http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5
- [14] M. Laugier, A microstructural model for hardness in WC-Co composites, Acta Metall. 33 (1985) 2093-2099, http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(85)90132-4
- [15] H. Engqvist, S. Jacobson, N. Axen, A model for hardness of cemented carbides, Wear 252 (2002) 384-393, http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00866-3
- [16] C.-S. Kim, Microstructural-mechanical property relationships in WC-Co composites, Ph.D. Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA (USA) (2004)
- [17] Y.V. Milman, S. Chugunova, V. Goncharuck, S. Luyckx, I.T. Northrop, Low and High Temperature Hardness of WC-6 wt%Co Alloys, Int. J. Refract. Met Hard Mater. 15 (1997) 97-101, http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(97)81231-0
- [18] A.C. Buriti da Costa, A. G. Pereira da Silva, U.U. Gomes, Analysis of the structure of a hard metal: a simple method of relating properties to stereological structures, Mater. Res. 8 (2005) 131-134, http://dx.doi.org/10.1590/ S1516-14392005000200006
- [19] C.-S. Kim, T.R. Massa, G.S. Rohrer, Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC-Co composites, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 24 (2006) 89-100, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.011

renda più tortuoso il percorso della cricca, favorendo il tal modo una più rapida dispersione dell'energia disponibile all'avanzamento della stessa e quindi riducendo la lunghezza delle cricche;

- è stato evidenziato come, quando le applicazioni lo consentano, una progettazione della composizione del grado che favorisca distribuzioni bimodali della granulometria del carburo di tungsteno nella microstruttura consente di ottenere un incremento della tenacità, senza una sostanziale diminuzione della durezza.

#### <u>Ringraziamenti</u>

Un sentito ringraziamento va ai colleghi del Laboratorio di F.I.L.M.S. S.p.A.: il dott. G. Marcheselli, per la misura delle durezze Vickers ed il sig. D. Ruggiero (F.I.L.M.S. S.p.A.), per la preparazione delle polveri.

- [20] S.V. Emani, A.F.C. Ramos dos Santos, L.L. Shaw, Z. Chen, Investigation of microstructure and mechanical properties at low and high temperatures of WC-6wt% Co, Int. J. Refract. Met Hard Mater. 58 (2016) 172-181, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.009
- [21] H.E. Exner, J. Gurland, A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys, Powder Metallurgy 13/35 (1970) 13-31, http://dx.doi.org/10.1179/pom.1970.13.25.002
- [22] Y.V. Milman, S. Luyckx, I. T. Northrop, Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 17 (1999) 39-44, http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00038-9
- [23] S. Luykx, A. Love, The dependence of the contiguity of WC on content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 24 (2006) 75-79, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.012
- [24] ASTM Committee B-9 on Metal Powder and Metal Powder Products, Subcommittee B09.06 on Cemented Carbides, B 771 – 87 (Reapproved 1997), Standard test method for short rod fracture toughness of cemented carbides, ASTM Book of Standard Volume 02.05
- [25] Technical Committee ISO/TC 206 on Fine ceramics, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics — Single-edge V-notch beam (SEVNB) method, ISO 23146:2012
- [26] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy, Subcommittee SC 4, Sampling and testing methods for hardmetals, Hardmetals Palmqvist toughness test, ISO 28079:2009
- [27] S. Palmqvist, Metod att bestämma segheten hos spröda material, särskilt hårdmetaller, Jernkont. Ann. 141 (1957) 5
- [28] S. Palmqvist, Rißbildungsarbeit bei Vickers-Eindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 33 (1962) 629
- [29] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer, A.H. Clauer, J. Mater. Sci. 20 (1985) 1873, doi:10.1007/BF00555296
- [30] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, R. Morrell, Palmqvist toughness for hard and brittle materials, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK (1998), ISSN-1368-6550
- [31] B. Roebuck, E.G. Bennett, Hardmetal toughness test: VAMAS interlaboratory exercise, VAMAS, Tehnical Working Area 21, Mechanical Tests for Hardmetals, Report No. 48, March 2005, ISSN 1016-2186
- [32] H.E. Exner, The influence of sample preparation on Palmqvist's method for toughness testing of cemented carbides, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 245 (1969), 4:677-683
- [33] A.G. Evans, Fracture toughness: the role of indentation techniques, Proc. Eleventh National Symposium on Fracture Mechanics: Part II, ASTM, Virginia Polytechnuc Institute, Blacksburg, VA, USA, 12-14 June 1978, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1979
- [34] Y. Torres, D. Casellas, M. Anglada, L. Llanes, Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 19, 2001, 27-34
- [35] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, J. Am. Cer. Soc. 64 (1981) 533-538, doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x
- [36] M.T. Laugier, Palmqvist indentation toughness in WC-Co composites, J. Mater. Sci. Letters, 6, 1987, 897-900, doi:10.1007/BF01729862
- [37] Schubert WD, Neumeister H, Kinger G, Lux B, Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals, Int. J. Refractory Metals and Hard Materials, 16, 1998, 133-142, http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00028-6
- [38] S.H. Zhang, Y.X. Liu, Palmqvist indentation fracture toughness of WC-Co cemented carbide alloys, Modern Developments in Powder Metallurgy, P.U. Gummeson, D.A. Gustafson, MPIF, Princeton, NJ, 1988, vol. 19, 33-41
- [39] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy, Hardmetals Determination of transverse rupture strength, ISO 3327:1982
- [40] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy, Subcommittee SC 4, Sampling and testing methods for hardmetals, Hardmetals Palmqvist toughness test, ISO 28079:2009
- [41] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgical materials and products, Impermeable sintered metal materials and hardmetals Determination of density, ISO 3369:1975
- [42] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgical materials and products, Hardmetals Determination of (the magnetization) coercivity, ISO 3326:1975
- [43] ASTM Committee B-9 on Metal Powder and Metal Powder Products, Subcommittee B09.06 on Cemented Carbides, B 886 – 03, Standard Test Method for Determination of Magnetic Saturation (Ms) of Cemented Carbides, ASTM Book of Standard Volume 02.05
- [44] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy, Hardmetals Rockwell hardness test (scale A) Part 1: Test method, ISO 3738/1: 1982
- [45] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy, Hardmetals Vickers hardness test, ISO 3878:1983

- [46]ASTM Committee B-9 on Metal Powder and Metal Powder Products, Subcommittee B09.06 on Cemented Carbides, B<br/>276 05, Standard Test Method for Apparent Porosity in Cemented Carbides, Book of Standard Volume 02.05
- [47] Technical Committee ISO/TC 119, Powder metallurgy Hardmetals Metallographic determination of microstructure — Part 2: Measurement of WC grain size, ISO 4499-2

### The effect of WC grain size distribution on hardmetal performance

The hardness-to-toughness ratio founds the performance and success of hardmetals in a wider and wider range of applications. Such mechanical properties area strictly connected to grade microstructural characteristics, that in turn result from process and compositional parameters, among which the grain size distribution of tungsten carbide powders and content and composition of the metallic binder. This work is focussed on the hardness and toughness dependence from those microstructural parameters. After a literature review on the subject, a model is introduced, based on experimental data, that provides hardness values from nominal tungsten carbide grain size and cobalt content, parameters usually reported in descriptive tables of hardmetal grades. Later, the results of an experimental study on the effect of bimodal tungsten carbide grain size distributions on toughness are discussed.

KEYWORDS: HARDMETAL, TUNGSTEN CARBIDE, COBALT, GRAIN SIZE DISTRIBUTION, HARDNESS, TOUGHNESS