

Wpływ warunków procesu mielenia mieszaniny proszków Fe, Cu, Ni na właściwości spieków otrzymanych techniką prasowania na gorąco

The influence of grinding conditions of premixed Fe-Cu-Ni powders on properties of hot-pressed iron-based materials

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań własności mechanicznych spieków otrzymanych z mieszanki elementarnych proszków żelaza, miedzi i niklu poddanych mieleniu w młynie kulowym przez okres 60 godzin. Spieki wykonano techniką prasowania na gorąco w grafitowej matrycy. Zastosowano następujące parametry wytwarzania: ciśnienie 35 MPa, temperatura 900 °C, czas 3 minuty. Badania otrzymanych spieków obejmowały: pomiar gęstości, porowatości, twardości i statyczną próbę rozciągania. Dokonano również obserwacji mikrostruktury i przełomów zerwanych próbek przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Badania prowadzono w celu określenia przydatności wytworzonych kompozytów do produkcji narzędzi metaliczno-diamentowych. Zbadano wpływ składu chemicznego, warunków procesu wytwarzania na mikrostrukturę i własności mechaniczne wytworzonych spieków.

Słowa kluczowe: narzędzia diamentowe; mieszanka proszków; młyn kulowy; osnowa; diament

Abstract

The paper presents the results of investigations of mechanical properties of sinter obtained from a mixture of elementary iron, copper and nickel powders milled in a ball mill for a period of 60 hours. Sintering was done by hot-pressing technique in graphite matrix. The following manufacturing parameters were used: pressure 35 MPa, temperature 900 °C, time 3 minutes. Investigations of the obtained sinterings included: density, porosity, hardness and static tensile test. Observations were also made of microstructure and fracture surface of broken samples using an electronic scanning electron microscope (SEM). The study was conducted to determine the suitability of manufactured composites for the manufacture of metal-diamond tools. The influence of chemical composition, microstructure and mechanical properties of the produced sinters was investigated.

Keywords: diamond tools; powder mixtures; ball milling; matrix; diamond

Wprowadzenie

Pierwsze narzędzie diamentowe służące do wiercenia otworów w kamieniach naturalnych opatentował francuski inżynier Hermann w 1854 r. W 1862 roku również we Francji J.R. Leschot otrzymał patent na wiertła i maszynę do wykonywania otworów w skałach. Natomiast pierwsza diamentowa piła tarczowa do cięcia kamieni została skonstruowana przez Félixą Fromholta także we Francji w 1885 roku, a zastosowana została do cięcia kamienia wapiennego w kamieniołomach w Euville dopiero trzynaście lat później. Pierwszą piłę z dyskiem metalowym, w której segmenty wykonano za pomocą technologii metalurgii proszków, wytworzono ok. 1940 roku. Wykorzystano elektrolityczny proszek żelaza i cząstki diamentu naturalnego, które były wydobywane wówczas w Afryce i w Brazylii [1].

Rozwój kompozytów metaliczno-diamentowych i ich zastosowań nastąpił dopiero po II wojnie światowej. Postęp w produkcji narzędzi do cięcia, wiercenia oraz obróbki materiałów uwarunkowany był rozwojem technologii metalurgii proszków oraz opracowaniem produkcji diamentu syntetycznego na skalę przemysłową. Elementy robocze takich narzędzi jak piły, wiertła, frezy, czy tarcze szlifierskie to spieki diamentu z kobaltem popularnie nazywane segmentami metaliczno-diamentowymi wytwarzanymi za pomocą technologii metalurgii proszków [2].

Podczas wyboru narzędzia należy wziąć pod uwagę właściwości obrabianego materiału oraz warunki obróbki. Przez właściwości obrabianego materiału rozumieć należy przede wszystkim jego twardość i właściwości ściernie.

Dr inż. Joanna Borowiecka-Jamrozek – Politechnika Świętokrzyska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: jamrozek@tu.kielce.pl

Warunki obróbki to głównie prędkość obrotowa narzędzia, wydajność chłodzenia oraz wydajność prac. Czynniki te wpływają zarówno na kształt narzędzia oraz na skład i strukturę segmentów metaliczno-diaamentowych.

Pozwala to na właściwe zaprojektowanie kształtu narzędzia, struktury i składu segmentów metaliczno-diaamentowych. Trwałość eksploatacyjna segmentów metaliczno-diaamentowych związana jest głównie z zapewnieniem odpowiednich własności retencyjnych i trybologicznych przez materiał osnowy. Uzyskanie tych własności jest możliwe, jeżeli zachodzi równoczesne zużywanie się ziarna diamentu i osnowy, co stwarza warunki do samoostrzenia się segmentów. Materiałem, który spełnia powyższe wymagania i jest powszechnie stosowany przez kilka ostatnich dekad jako materiał osnowy w narzędziowych materiałach metaliczno-diaamentowych jest kobalt. Wadą kobaltu jest bardzo wysoka i niestabilna cena. Zmieniły się też relacje pomiędzy ceną kobaltu a diamentu [3,4]. Znaczne obniżenie ceny diamentu spowodowane opracowaniem technologii produkcji diamentu syntetycznego na skalę przemysłową zwiększyło udział osnowy w kosztach produkcji narzędzi. Zmiany cen surowców i relatywne obniżenie pozostałych kosztów produkcji zmusiły wytwórców narzędzi i producentów metalicznych proszków do poszukiwania nowych, tańszych materiałów osnowy, mogących zastąpić kobalt.

Do produkcji narzędzi metaliczno-diaamentowych zaczęto stosować mieszanki tańszych proszków elementarnych tj. proszek żelaza karbonylkowego lub żelaza zredukowanego z dodatkiem miedzi lub brązu. Próby również okazały się nieskuteczne. Prowadzone badania wykazały, że wytworzone spieki cechują się gruboziarnistą i niejednorodną strukturą, co wpływa na pogorszenie właściwości wytrzymałościowych wytworzonych spieków [5]. Założeniem do uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury spieków jest drobnokrystaliczna struktura cząstek proszku, wielofazowa struktura w temperaturze spiekania, która powstrzymując rozrost ziarna zapewnia drobnoziarnistą strukturę materiału podczas spiekania [6].

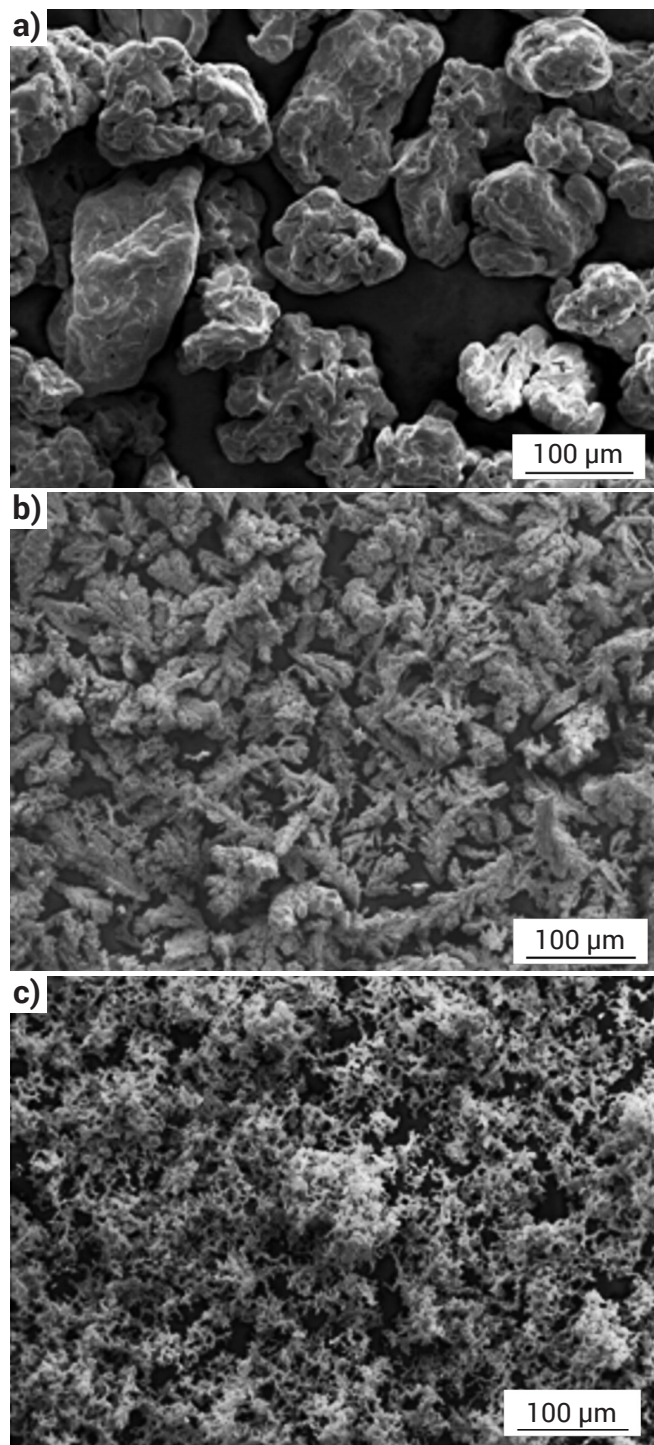
Głównym celem pracy było zbadanie przydatności do wytwarzania spiekanych kompozytów metaliczno-diaamentowych mieszanki proszków Fe, Cu, Ni poddanej mieleniu w młynie kulowym. Zbadano wpływ składu chemicznego, warunków procesu mielenia, parametrów procesu wytwarzania na mikrostrukturę i własności mechaniczne wytworzonych spieków. Otrzymane własności porównano z własnościami spieków prasowanych na gorąco wyprodukowanych z proszku Cobaltu gatunku SMS [7,8].

Metodyka badań

Do badań zastosowano spieki otrzymane w wyniku prasowania na gorąco mieszanki elementarnych proszków żelaza, miedzi i niklu poddanych mieleniu w młynie kulowym przez okres 60 godzin. Do wykonania mieszanki wykorzystano: a) zredukowany proszek żelaza NC 100.24 (Höganäs) o wielkości cząstek wynoszącej $20 \div 180 \mu\text{m}$ (rys. 1a); b) elektrolityczny proszek miedzi CH-L 10 (ECKA) o wielkości cząstek $< 45 \mu\text{m}$; c) karbonylkowy proszek niklu T255 (Vale) o średnicy zastępczej Fishera wynoszącej $2,4 \mu\text{m}$ (rys. 1c).

Kształt i wielkość cząstek proszków użytych do badań przedstawiono na rysunku 1.

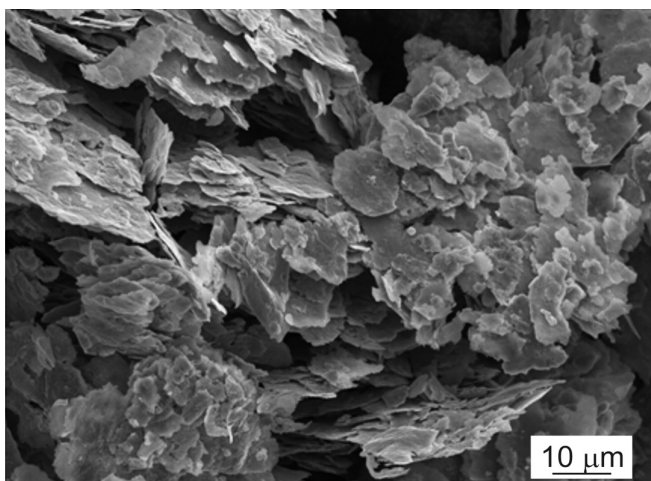
Przed procesem konsolidacji proszki zostały wstępnie wymieszane w odpowiednich proporcjach w mieszalniku typu Turbula T2C przez 30 minut. Udziały masowe poszczególnych proszków wynosiły 60% Fe, 28% Cu i 12% Ni. Następnie przeprowadzono proces mielenia proszków w młynie



Rys. 1. Zdjęcia proszków użytych do badań: a) Fe, b) Cu, c) Ni
Fig. 1. Photos of powders used for the tests: a) Fe, b) Cu, c) Ni

kulowym RJM-102 firmy EnviSense w atmosferze powietrza, w pojemniku wypełnionym w 50% objętości kulami o średnicy 12 mm wykonanymi ze stali 100Cr6. Stosunek masy kul do masy mielonego proszku wynosił 10:1. Prędkość obrotowa bębna wynosiła ok. 70% prędkości krytycznej.

Proces prasowania na gorąco przeprowadzono w atmosferze azotu, korzystając z prasopieca CAR1001 włoskiej firmy ARGA. Przygotowaną mieszankę prasowano w składanej matrycy grafitowej umożliwiającej jednoczesne wykonanie 4 próbek o nominalnych wymiarach $\sim 7 \times 6 \times 40 \text{ mm}$. Temperaturę prasowania dobrano w taki sposób, aby otrzymać spieki o porowatości nie większej niż 5%. Ze względu na ograniczoną wytrzymałość grafitowej matrycy proszek wytrzymał 3 minuty w maksymalnej temperaturze, która wynosiła $900 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod maksymalnym ciśnieniem wynoszącym 35 MPa.



Rys. 2. Mieszanka FeCuNi po mieleniu 60 godzin
Fig. 2. FeCuNi mixture after 60 h of milling

Wytworzone spieki poddano pomiarom gęstości i twardości. Pomiar gęstości przeprowadzono metodą ważenia w powietrzu i w wodzie przy pomocy wagi hydrostatycznej typ WPA120 zgodnie z PN EN ISO 2738:2001. Na podstawie pomiarów gęstości wyznaczono porowatość badanych spieków.

Twardość spieków zmierzono metodą Vickersa stosując obciążenie 10 kG. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabelicy I.

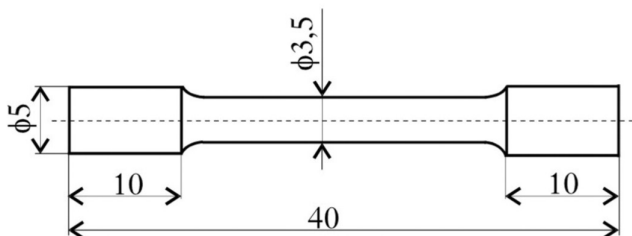
Z otrzymanych spieków losowo wybrano trzy próbki, z których wytoczono niestandardowe próbki wytrzymałościowe przeznaczone do statycznej próby rozciągania. Ich kształt i wymiary przedstawiono na rysunku 3.

Tablica I. Gęstość, porowatość i twardość spieków

Table I. Density, porosity and hardness of the investigated sinters

| Materiał FeCuNi | Gęstość ⁽¹⁾ [g/cm ³] | Szacowana porowatość ⁽¹⁾ [%] | Twardość ⁽¹⁾ HV10 |
|-----------------|---|---|------------------------------|
| Próbka nr 1 | 8,11 | 1,70 | 295,4 |
| Próbka nr 2 | 8,05 | 2,42 | 278,7 |
| Próbka nr 3 | 8,06 | 2,30 | 300,0 |
| Próbka nr 4 | 8,05 | 2,42 | 287,8 |
| Średnia | 8,07±0,03 | 2,18±0,35 | 290,5±9,3 |

⁽¹⁾ przedziały ufności oszacowano dla poziomu ufności 0,95



Rys. 3. Wymiary próbki przeznaczonej do statycznej próby rozciągania
Fig. 3. Dimensions of the samples used in tensile strength tests

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 4502. Prędkość przesuwu trawersy ustalono na 0,5 mm/min. Średnica w części pomiarowej wynosiła 3,5 mm, a wydłużenie próbek rejestrowano za pomocą ekstensometru o długości pomiarowej 10 mm. Na podstawie zarejestrowanych danych obliczono: umowną granicę plastyczności $R_{p0,2}$, wytrzymałość

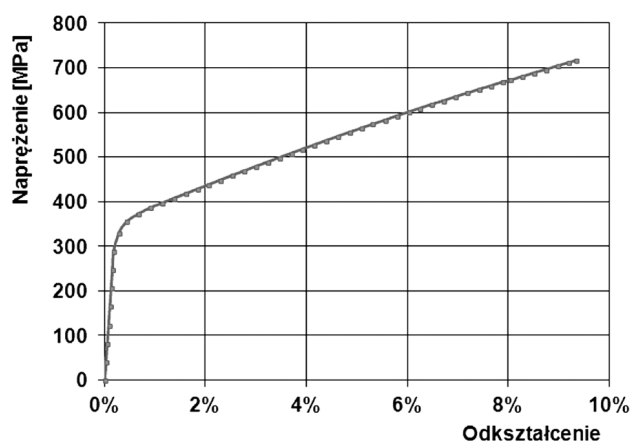
na rozciąganie R_m , względne wydłużenie (ϵ). Wyniki statycznej próby rozciągania wraz z krzywymi rozciągania badanych spieków przedstawiono w tabelicy II i na rysunku 4.

Rozciągane próbki poddano następnie badaniom fraktograficznym przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-7100F zintegrowanego z systemem do mikroanalizy rentgenowskiej EDS serii X-Max-AZtec firmy OXFORD INSTRUMENTS.

Tablica II. Wyniki statycznej próby rozciągania dla materiału FeCuNi
Table II. Results of the static stretch test for FeCuNi material

| Moduł sprężystości E^* [GPa] | Liczba Poissona [*] | Umowna granica plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa] | Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] | Maksymalne wydłużenie ϵ [%] |
|--------------------------------|------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| 165±3 | 0,32 | 355,0±15 | 716,6±28,7 | 9,35±0,70 |

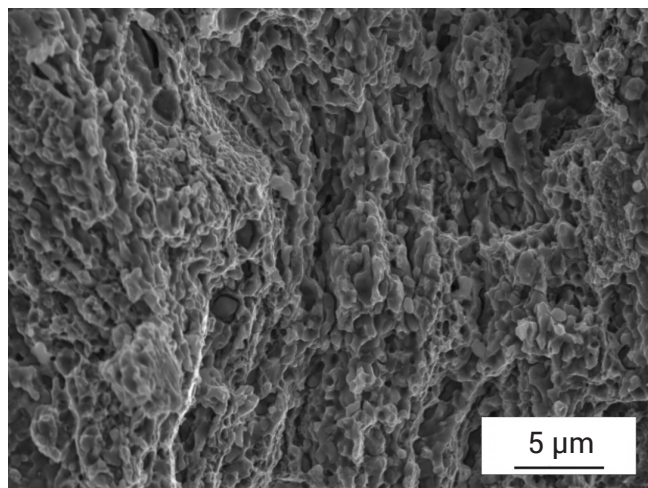
* wyznaczone metodą akustyczną



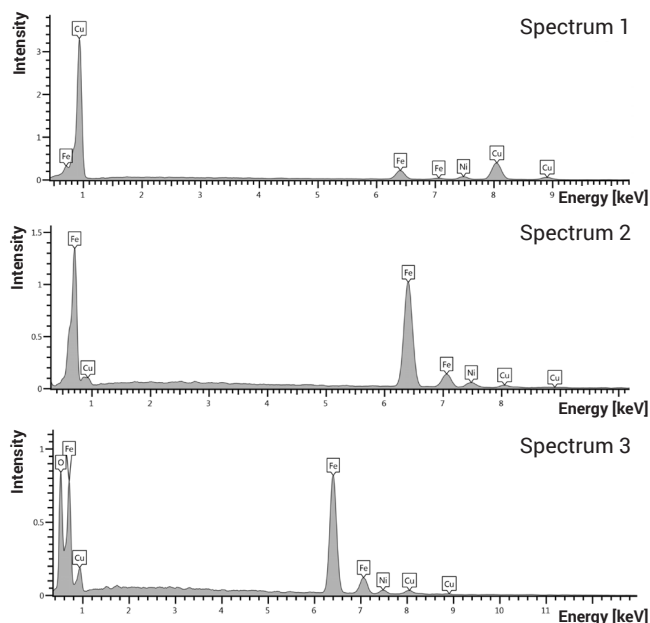
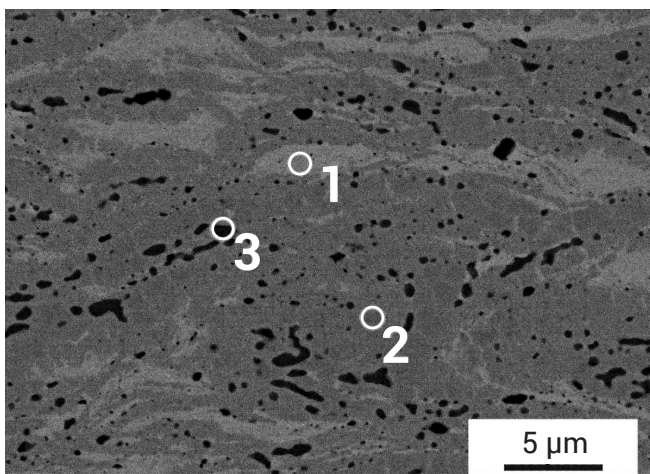
Rys. 4. Krzywa rozciągania spieku FeCuNi
Fig. 4. Stress-strain curves obtained for FeCuNi

Reprezentatywny przełom poszczególnych próbek przedstawiono na rysunku 5, a ich mikrostrukturę wraz z przykładowymi widmami promieniowania rentgenowskiego EDS zebranego z poszczególnych faz spieku przedstawiono na rysunku 6 i w tabelicy III.

W tabelicy III zamieszczono przykładowe składy chemiczne w % wag. uzyskane z analizy EDS z powierzchni spieku FeCuNi. Nr spectrum 1,2,3 odpowiadają odpowiednim punktom zaznaczonym na zdjęciu mikrostruktury zgodnie z rysunkiem 6.



Rys. 5. Typowy przełom rozciąganych próbek z materiału FeCuNi
Fig. 5. Typical fracture surface after the tensile strength tests of FeCuNi samples



Rys. 6. Mikrostruktura spieku FeCuNi wraz z widmami promieniowania rentgenowskiego zebranych z poszczególnych faz, oznaczone zgodnie ze zdjęciem mikrostruktury

Fig. 6. Microstructure FeCuNi sinter with X-ray spectra collected from individual FeCuNi sinter phases, determined according to the microstructure photo

Tablica III. Skład chemiczny faz
Table III. Chemical composition of phases

| Weight, % | O | Fe | Ni | Cu | Total |
|------------|-------|-------|------|-------|--------|
| Spectrum 1 | – | 11,66 | 4,08 | 84,25 | 100,00 |
| Spectrum 2 | – | 91,59 | 4,63 | 3,78 | 100,00 |
| Spectrum 3 | 17,48 | 75,53 | 2,91 | 4,08 | 100,00 |

Dyskusja wyników i wnioski

W prezentowanej pracy prowadzono badania mające na celu wytworzenie spieków z niedrogich proszków bazujących na żelazie i ocenę ich możliwości aplikacyjnych w produkcji spiekanych narzędzi diamentowych. Przyjęte parametry prasowania na gorąco umożliwiły uzyskanie spieków o wysokiej gęstości, zbliżonej do gęstości teoretycznej (tabl. III).

Wykazano, że zmielone proszki można skonsolidować do stanu praktycznie pozbawionego porów przez prasowanie na gorąco w temperaturze 900 °C. Gęstość wahała się między 8,05 g/cm³, a 8,11 g/cm³. Jak pokazano w tablicy I, stop Fe-Ni-Cu posiada wysoką twardość (290,5 HV10), wysoką wytrzymałość na rozciąganie (716,6 MPa) i wysoką umowną granicę plastyczności (355±15 MPa) przy maks. wydłużeniu 9,35%.

Badania fraktograficzne wykazały, że przelomy wszystkich rozciąganych próbek mają charakter dołączkowy, ciągliwy. Analiza składu chemicznego EDS przeprowadzona na zgładach metalograficznych wykonanych na spiekach wytworzonych z proszków poddanych mieleniu wykazała złożoną wielofazową mikrostrukturę. Potwierdziła obecność Fe w ilości 42÷52 wt%, Cu 48÷53%, Ni 2÷3%. Jak widać na zdjęciu mikrostruktury – rysunek 6a, stop składa się z roztworu (α-Fe) bogatego w węgiel, roztworu miedzi (Cu), który jest roztworem stałym Fe i Ni w Cu, ciemnych pól stanowiących mieszaninę tlenków.

Materiały skonsolidowane cechuje kombinacja wysokiej twardości, wysokiej wytrzymałości na rozciąganie. Dodanie 12% wagowych niklu do stopu znacząco zwiększyło twardość i wytrzymałość otrzymanego stopu na koszt jego plastyczności. Właściwości wytworzonego stopu mogą być jeszcze szeroko zmodyfikowane przez zmianę składu chemicznego i czasu mielenia.

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że materiał uzyskany z proszku mielonego przez 60 godzin bardzo dobrze się spieka w temperaturze 900 °C i charakteryzuje się drobnoziarnistą mikrostrukturą o małej niejednorodności składu chemicznego. Badany materiał FeCuNi jest godny uwagi ze względu na przystępną cenę, łatwość konsolidacji na drodze prasowania na gorąco, możliwość zmiany w bardzo szerokim zakresie własności wytrzymałościowych i plastycznych, co możliwe jest poprzez odpowiednią modyfikację składu chemicznego i może być stosowany bezpośrednio, jak i pośrednio po wprowadzeniu dodatków metali, takich jak Sn, WC, W.

Chociaż badany materiał posiada gorsze parametry wytrzymałościowe od kobaltu, to jednak należy podkreślić, że zarówno twardość, granica plastyczności jak i wytrzymałość na rozciąganie są na tyle wysokie, że mogą spełnić kryteria zastosowania materiału dla mniej wymagających aplikacji narzędzi ogólnego przeznaczenia.

Literatura

- [1] Konstanty J.: Powder Metallurgy Diamond Tools, Elsevier, Oxford, 2005.
- [2] Romański A.: Development of metal matrix for sintered diamonds tools, AGH-UWND, Krakow, 2015, (In Polish).
- [3] Konstanty J.: Sintered diamond tools: trends, challenges and prospects, Powder Metallurgy, Vol. 56, 2013, pp. 184-190.
- [4] Borowiecka-Jamrozek J.: Engineering structure and properties of materials used as a matrix in diamond impregnated tools, Archives of metallurgy and materials, Vol. 58, No. 1, 2013, pp. 5-8.
- [5] Borowiecka-Jamrozek J., Lachowski J.: Wytwarzanie spieków przeznaczonych na osnowę narzędzi metaliczno-diamentowych z komercyjnych mieszanek proszków, Mechanik nr 1/2017, s. 54-55.
- [6] Borowiecka-Jamrozek J., Konstanty J.: Microstructure and Mechanical Properties a New Iron-base Material Used for the Fabrication of Sintered Diamond Tools, Advanced Materials Research, Tom: 1052, pp. 520-523, 2014.
- [7] Borowiecka-Jamrozek J., Lachowski J.: Modelling of the mechanical state of a diamond particle in the metallic matrix, Advanced Materials Research, 874, 2014, pp. 127-132.
- [8] Borowiecka-Jamrozek J., Lachowski J.: Numerical modelling of stress/strain field arising in diamond-impregnated cobalt, Archives of Metallurgy and Materials, 59, 2, 2014, pp. 443-446.