



Właściwości fizyczne, mechaniczne i tribologiczne osnowy w spiekanych narzędziach metaliczno-diaamentowych otrzymanych metodami HP i SPS

Physical, mechanical properties and wear resistance of iron-base matrix materials for sintered diamond tools fabricated by HP and SPS

ELŻBIETA BĄCZEK*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2018.10.140>

Przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych, mechanicznych i tribologicznych materiałów, stanowiących osnowę w spiekanych narzędziach metaliczno-diaamentowych otrzymanych metodami SPS (*spark plasma sintering*) i HP (*hot pressing*). Mielone proszki na bazie żelaza skonsolidowano do gęstości względnej powyżej 97% w temperaturze 900°C, pod ciśnieniem 35 MPa i w czasie 3 min. Otrzymane spieki badano również pod kątem odporności na zużycie ściernie w obecności trzech i dwóch ciał. Wykazano, że materiały otrzymane metodą HP charakteryzują się wyższą gęstością, twardością oraz odpornością na zużycie ściernie w porównaniu z materiałami otrzymanymi metodą SPS.

SŁOWA KLUCZOWE: narzędzia metaliczno-diaamentowe, spiekanie HP, spiekanie SPS, odporność na zużycie ściernie

Metal matrix composites were prepared by hot pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS) techniques. Ball-milled iron-base powders were consolidated to near full density by these methods at 900°C. The physical and mechanical properties of the resulting composites were investigated. The specimens were tested for resistance to both 3-body and 2-body abrasion. The composites obtained by HP method (at 900°C/35 MPa) had higher density, hardness and resistance to abrasion than those obtained by SPS method.

KEYWORDS: sintered diamond tools, hot pressing, spark plasma sintering, resistance to abrasion

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zapotrzebowania na narzędzia metaliczno-diaamentowe, wykorzystywane do obróbki kamieni naturalnych, betonów, asfaltu oraz ściernych materiałów ceramicznych. W sektorze kamieniarsstwa na rozwój tych narzędzi wpłynęły powstanie wielu prywatnych zakładów kamieniarskich oraz zwiększona produkcja różnego typu okładzin, murów, podłóg i bruków z takich materiałów, jak: granit, piaskowiec, wapień czy płytki ceramiczne. Metodą powszechnie wykorzystywaną do konsolidacji materiałów stanowiących osnowę w spiekanych narzędziach metaliczno-diaamentowych jest prasowanie na gorąco (HP), polegające na równoczesnym działaniu wysokiej temperatury i ciśnienia, co zapewnia uzyskanie w krótkim czasie prawie bezporowatych pierścieni roboczych/segmentów. Z reguły czas izotermiczne-

go wygrzewania nie przekracza 3 min, temperatura spiekania jest uzależniona od składu chemicznego materiału osnowy i zwykle wynosi 750÷1100°C, natomiast ciśnienie mieści się w przedziale 25÷35 MPa. W tej metodzie naprężenia wywołane ciśnieniem nakładają się na naprężenia wynikające z samego procesu spiekania, dzięki czemu mechanizmy transportu masy ulegają intensyfikacji. W konsekwencji proces spiekania zostaje przyspieszony i otrzymuje się materiał o dużej gęstości, nieosiągalnej w przypadku spiekania swobodnego. Klasyczne zabiegi technologii metalurgii proszków, czyli prasowanie na zimno i następujące po nim spiekanie elementów roboczych narzędzi, są operacjami alternatywnymi, pozwalającymi na produkcję narzędzi metaliczno-diaamentowych [1–5]. Zabieg prasowania mieszanki proszków diamentu, metali stanowiących osnowę i środków poślizgowych przeprowadza się pod ciśnieniem 100÷200 MPa. Jeśli gęstość spieków jest niedostateczna, dodatkowo mogą być stosowane zabiegi prasowania izostatycznego na gorąco (HIP) lub infiltracji. Wykorzystanie metody SPS do konsolidacji materiałów narzędziowych pozwala na ich spiekanie w temperaturze niższej o 200÷500°C i w znacznie krótszym czasie.

Spiekanie SPS jest jedną z najnowocześniejszych metod konsolidacji proszków. Technika ta bazuje na równoczesnym zastosowaniu ciśnienia oraz impulsów prądowych, które mogą przepływać dwiema drogami: przez stemple i matrycę grafitową oraz przez sprasowane ziarna proszku. Czas nagrzewania materiału wraz z jego izotermicznym spiekaniem zwykle wynosi 5÷20 min. Dodatkowo w procesie SPS można stosować duże prędkości nagrzewania materiału, dochodzące nawet do 1000°C/min. Pozwala to na spiekanie nanokrystalicznych proszków bez efektu rozrostu ziarna [6–13].

W porównaniu z metodą izostatycznego prasowania na gorąco zapotrzebowanie na energię elektryczną w procesie SPS jest o ok. 20÷30% niższe, co ze względów ekonomicznych jest bardzo istotne.

Badania przeprowadzono w związku z rosnącym zapotrzebowaniem rynku na narzędzia metaliczno-diaamentowe przeznaczone do obróbki materiałów kamieniarskich. Głównym celem prac było zbadanie wpływu różnych technik spiekania na wybrane właściwości fizyczne, mechaniczne oraz tribologiczne materiału osnowy, stanowiącego alternatywę dla powszechnie wykorzystywanych spieków Co-20%WC.

* Mgr inż. Elżbieta Bączek (elzbieta.baczek@ios.krakow.pl) – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

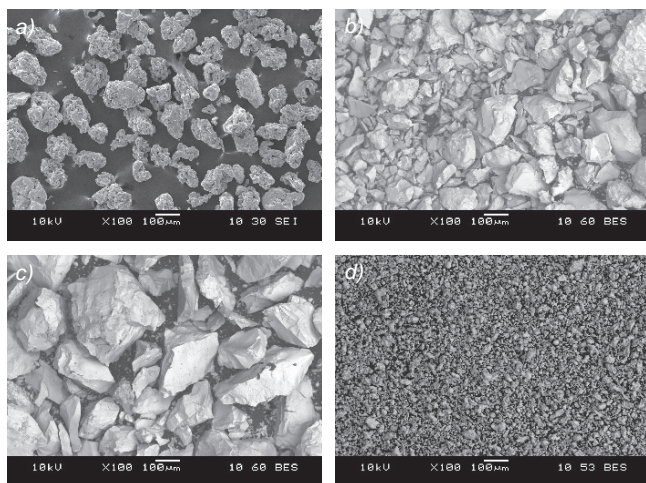
Metodyka i wyniki badań

Próbki do badań wykonano z elementarnych proszków żelaza redukowanego węglem z gatunku NC100.24 firmy Höganäs, mielonych proszków żelazomanganu z gatunków XH1218 i XH1210 firmy ESAB oraz rozpylanego wodą proszku brązu cynowego o zawartości 20% Sn z gatunku NAM40-80/20 firmy NEO CHIMIE.

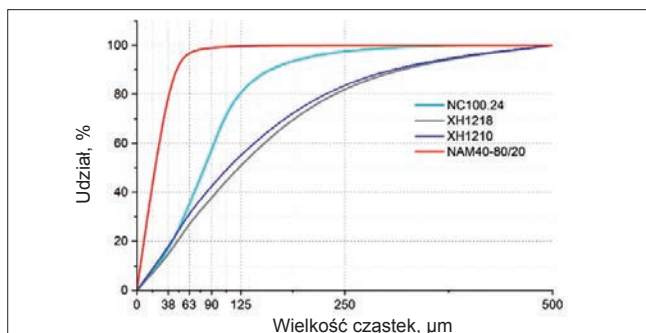
Charakterystykę oraz morfologię proszków wykorzystanych do badań przedstawiono w tabl. I oraz na zdjęciach SEM (rys. 1). Metodą analizy sitowej określono średnią wielkość cząstek, a procentowe udziały poszczególnych frakcji ziarnowych – zgodnie z normą PN-EN 24497:1999P. Wyniki badań proszków przedstawiono w postaci krzywej skumulowanej na rys. 2.

TABLICA I. Skład chemiczny i wielkość cząstek proszków wyjściowych (wyznaczona metodą analizy sitowej)

Gatunek proszku	Producent	Zawartość pierwiastków, % mas.					Średnia wielkość cząstek, μm
		Fe	Mn	Cu	Sn	C	
NC100.24	Höganäs	100	–	–	–	–	85
XH1210	ESAB	13	80	–	–	7,0	134
XH1218	ESAB	18	80,5	–	–	1,5	143
NAM40-80/20	NEO CHIMIE	–	–	80	20	–	23



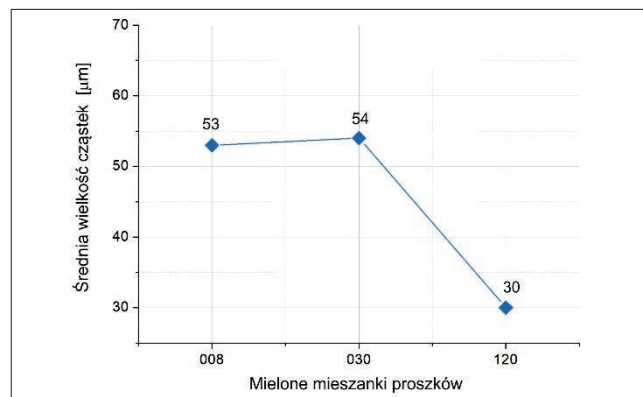
Rys. 1. Proszki użyte do badań: a) żelazo NC100.24, b) żelazomangan wysokowęglowy XH1210, c) żelazomangan niskowęglowy XH1218, d) brąz cynowy NAM40-80/20



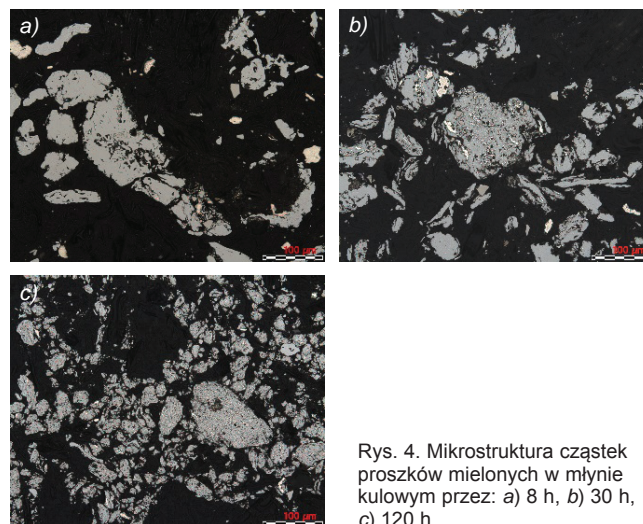
Rys. 2. Krzywe skumulowane rozkładów wielkości cząstek proszków wyjściowych

Do przygotowania mieszanek proszków wykorzystano mieszalnik typu Turbula T2C. Proszki mieszano przez 10 min. Udziały masowe poszczególnych proszków wynosiły odpowiednio: 77% NC100.24, 7,5% XH1210, 7,5% XH1218 oraz 8% NAM40-80/20. Przygotowane mieszanki proszków poddano mieleniu w młynie kulowym przez 8, 30 i 120 h, w atmosferze powietrza, w pojemniku wypeł-

nionym 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 osiągała ok. 70% prędkości krytycznej. Przyjęto następujące oznaczenia: mieszanki proszków mielonych przez 8, 30 i 120 h oznaczono odpowiednio numerami 008, 030 i 120. Średnią wielkość cząstek mielonych mieszanek proszków wyznaczono metodą analizy sitowej (rys. 3). Mikrostrukturę mielonych mieszanek proszków przedstawiono na zdjęciach SEM (rys. 4).

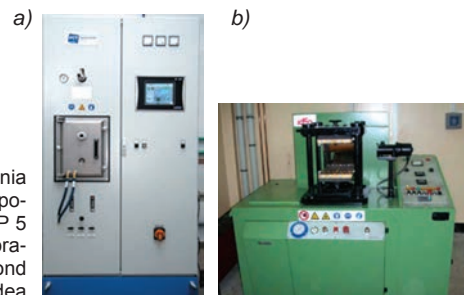


Rys. 3. Średnia wielkość cząstek proszków w zależności od czasu mielenia



Rys. 4. Mikrostruktura cząstek proszków mielonych w młynie kulowym przez: a) 8 h, b) 30 h, c) 120 h

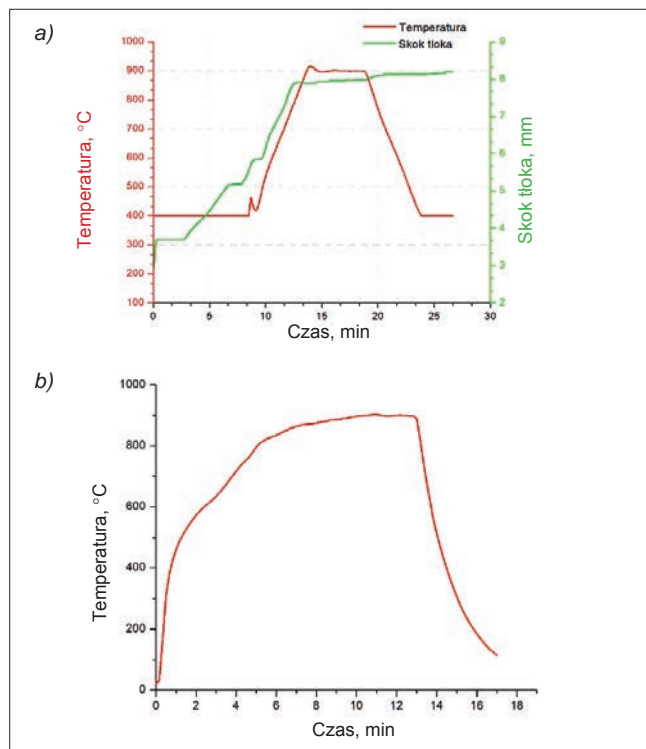
Mieszanki proszków mielonych przez 8, 30 i 120 h poddano konsolidacji metodami SPS i HP w graficie matrycy, wykorzystując urządzenie SPS HP 5 firmy FCT (rys. 5a) i prasowiec Unidiamond firmy Idea (rys. 5b).



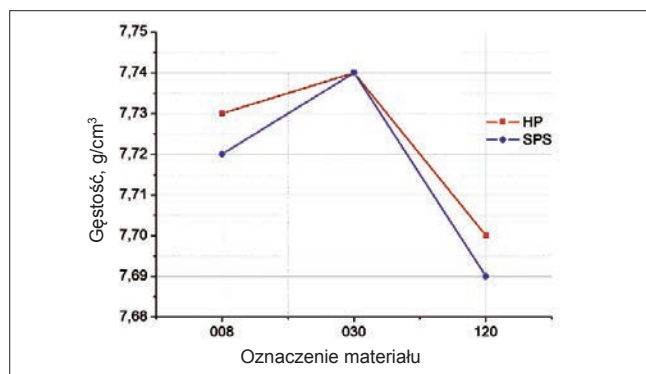
Rys. 5. Urządzenia do spiekania kompozytów: a) SPS HP 5 firmy FCT, b) prasowiec Unidiamond firmy Idea

Proszki nagrzewano do temperatury 900°C i wytrzymywano w tej temperaturze przez 3 min, a następnie chłodzono do temperatury otoczenia. Ciśnienie prasowania podczas wygrzewania w temperaturze spiekania wynosiło 35 MPa. Przykładowe przebiegi procesu spiekania dla obu metod pokazano na rys. 6.

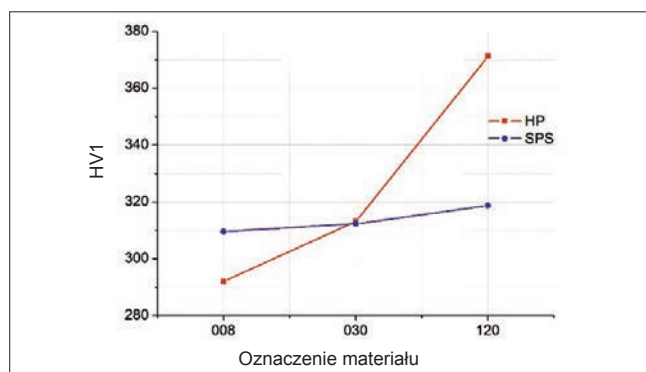
Wszystkie otrzymane spieki poddano pomiarom: gęstości (metodą ważenia w powietrzu i w wodzie), twardości metodą Vickersa (HV1) i wytrzymałości na zginanie. Wyniki przedstawiono na rys. 7 i 8 oraz w tabl. II. Przykładowe krzywe zginania dla materiału otrzymanego metodą SPS i HP z mieszanki proszków mielonych przez 8 h zaprezentowano na rys. 9.



Rys. 6. Przykładowe przebiegi procesu konsolidacji metodą: a) SPS, b) HP



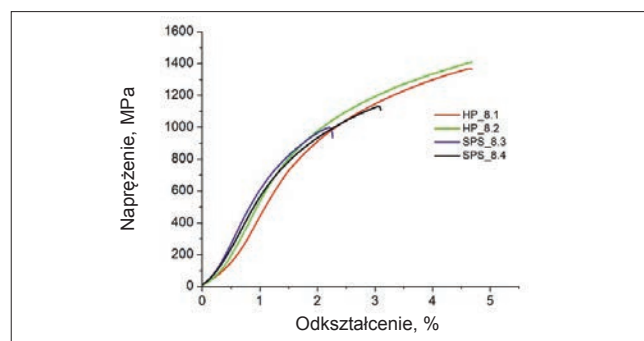
Rys. 7. Gęstość spieków otrzymanych metodami SPS i HP z mielonych mieszanek proszków



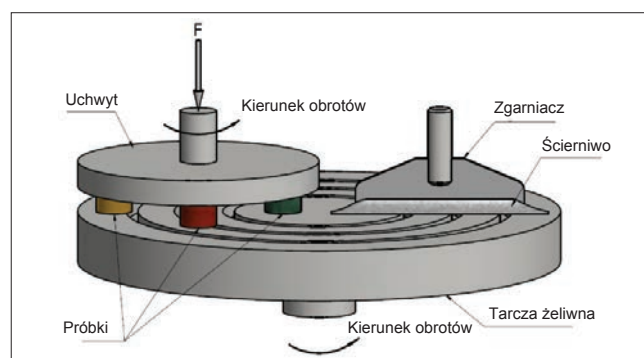
Rys. 8. Twardość spieków HV1 otrzymanych metodami SPS i HP z mielonych mieszanek proszków

TABLICA II. Uśrednione wartości wyników próby trójpunktowego zginania

Metoda konsolidacji	Oznaczenie materiału	Wytrzymałość na zginanie R_g , MPa	Umowna granica plastyczności $\sigma_{g0,2}$, MPa	Odształcenie plastyczne ε_g , %
HP	008	1223	904	3,40
	030	1243	927	2,78
	120	1417	1333	0,67
SPS	008	1065	803	1,39
	030	1032	788	1,41
	120	1268	1197	0,64



Rys. 9. Krzywe uzyskane w trójpunktowej próbie zginania próbek otrzymanych metodami SPS i HP z mieszanki proszków mielonych przez 8 h



Rys. 10. Schemat urządzenia do pomiaru odporności spieków na zużycie ścierne metodą MWT, zużycie ścierne w obecności trzech ciał (A_{13})

Badania odporności na zużycie ścierne wykonano w obecności trzech ciał (A_{13}) – metodą Micro Wear Test [12–14] – oraz w obecności dwóch ciał (A_{12}), zgodnie z procedurą opracowaną w AGH [15]. Schemat stanowiska do badania odporności na zużycie ścierne metodą MWT przedstawiono na rys. 10.

Wyniki badań odporności na zużycie ścierne przedstawiono w tabl. III, w której ponadto porównano te wyniki z materiałem referencyjnym Co-20%WC, powszechnie wykorzystywanym do produkcji spiekanych narzędzi metaliczno-diaamentowych.

TABLICA III. Uśredniona wartość zużycia ściernego spieków otrzymanych metodami SPS i HP z proszków mielonych przez 8, 30 i 120 h oraz materiału referencyjnego Co-20%WC w obecności dwóch i trzech ciał

Metoda konsolidacji	Oznaczenie materiału	A_{13} , $\mu\text{m}/20\text{ m}$	A_{12} , $\mu\text{m}/20\text{ m}$
HP	008	23,2	163,2
	030	26,0	170,1
	120	28,4	210,7
SPS	008	33,0	170,2
	030	34,7	164,8
	120	38,8	220,2
HP	Co-20%WC	33,6	98,0

Analiza wyników

W ramach przeprowadzonych badań potwierdzono przydatność różnych metod konsolidacji w procesie otrzymywania spiekanych narzędzi metaliczno-diaamentowych, przeznaczonych do obróbki kamieni naturalnych, betonów, asfaltów oraz innych ściernych materiałów budowlanych. Wykazano, że krótszy czas mielenia, tj. 8 i 30 h, nie powoduje wyraźnej zmiany średniego rozmiaru cząstek proszków, która wynosi odpowiednio 53 μm i 54 μm . Wydłużenie czasu mielenia do 120 h powoduje zmniejszenie średniego rozmiaru cząstek do 30 μm . Na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM) stwierdzono, że proszki mielone przez 8 h mają kształt płatkowy. Z wydłużaniem czasu mielenia cząstki ulegają intensywnemu kruszeniu. Zmniejsza się ich rozmiar oraz zmienia kształt – z płatkowego na równoosiowy. Pomiary gęstości spieków (rys. 7) wykazały, że w obu metodach możliwe jest zagęszczenie wszystkich badanych mieszanek proszków do gęstości względnej powyżej 97%, co odpowiada gęstości pozornej w zakresie 7,69÷7,74 g/cm³. Analiza pomiarów gęstości poszczególnych mieszanek potwierdziła obniżenie gęstości pozornej materiałów wraz z wydłużaniem czasu mielenia, co może być spowodowane postępującym utlenianiem proszków. Wszystkie spieki poddano badaniom twardości metodą Vickersa. Niezależnie od zastosowanej metody konsolidacji najniższą twardością charakteryzowały się materiały wytworzone z proszków mielonych przez 8 h (rys. 8). Wraz z wydłużaniem czasu mielenia mieszanek stwierdzono wyraźny wzrost twardości spieków, co wynika z większego rozdrobnienia mikrostruktury oraz umocnienia fazą tlenkową. Większą twardością charakteryzują się materiały otrzymane metodą HP. Wyniki badań z próby trójpunktowego zginania (tabl. II i rys. 9) wskazują na wyraźny związek pomiędzy czasem mielenia a granicą plastyczności i wielkością odkształcenia plastycznego próbek w chwili złamania. Wytrzymałość na zginanie materiałów otrzymanych metodami HP i SPS z mielonych przez 8 i 30 h mieszanek proszków była bardzo zbliżona i wynosiła odpowiednio: 1223 MPa i 1243 MPa dla metody HP oraz 1065 MPa i 1032 MPa dla metody SPS. Wydłużenie czasu mielenia do 120 h spowodowało bardzo wyraźny wzrost wytrzymałości na zginanie oraz granicy plastyczności (do wartości odpowiednio 1417 MPa i 1333 MPa dla metody HP oraz 1268 MPa i 1197 MPa dla metody SPS) kosztem obniżenia własności plastycznych materiału ($\epsilon_g < 1\%$). Wzrost umownej granicy plastyczności materiałów z proszków mielonych przez 120 h może wynikać ze znacznego zmniejszenia wielkości ziarna, a także z umocnienia fazą tlenkową.

Badania odporności materiału osnowy na zużycie ściernie w obecności trzech ciał, wykonane metodą MWT, wykazały, że spieki wytworzone metodą HP z mielonych mieszanek proszków na bazie żelaza redukowanego węgla, żelazomanganu i brązu cynowego charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na zużycie ściernie niż powszechnie wykorzystywane spieki Co-20%WC. W przypadku badań odporności na zużycie ściernie w obecności dwóch ciał najlepsze wyniki uzyskano dla spieków Co-20%WC. Należy dodać, że wysoka odporność na ścieranie tych materiałów jest efektem dużej zawartości twardej fazy węglkowej. Zaobserwowano również, że – niezależnie od zastosowanej metody konsolidacji – wraz z wydłużaniem czasu mielenia odporność spieków Fe-Mn-Cu-Sn-C na zużycie ściernie ulega obniżeniu.

Wnioski

- Poprzez mielenie i konsolidację metodami SPS i HP mieszanki proszków żelaza, żelazomanganu i brązu cynowego można otrzymać materiał o dobrych własnościach wytrzymałościowych, plastycznych i tribologicznych, zbliżonych do własności spieku Co-20%WC.
 - Konsolidacja (w temperaturze 900°C, przez 3 min, pod ciśnieniem 35 MPa) proszków mielonych przez 8, 30 i 120 h pozwala uzyskać materiały o gęstości względnej powyżej 97%.
 - Czas mielenia proszków znacząco wpływa na własności mechaniczne uzyskiwanych materiałów. Wydłużanie czasu mielenia powoduje zmniejszenie wielkości ziarna i ujednorodnienie składu chemicznego spieku.
 - Wydłużenie czasu mielenia proszków wyjściowych powoduje wyraźny wzrost twardości i granicy plastyczności spieków kosztem obniżenia własności plastycznych.
 - Polepszenie własności wytrzymałościowych i twardości materiałów spiekanych wynika z rozdrobnienia ziarna oraz umocnienia fazą tlenkową.
 - Spiek otrzymany metodą HP z proszku mielonego przez 8 h ma najwyższą spośród wszystkich badanych materiałów odporność na zużycie ściernie w obecności trzech ciał.
- Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że obie metody konsolidacji mieszanek mielonych proszków na bazie tlenków, elementarnych proszków mogą być z powodzeniem wykorzystywane do produkcji narzędziowych spieków metaliczno-diaamentowych. Pozwalają uzyskać tanie materiały, które z powodzeniem mogą zastąpić powszechnie używane, kosztowne i deficytowe proszki kobaltu oraz węgliku wolframu.

Prace realizowane w ramach grantu PRELUDIUM 10 UMO-2015/19/N/ST8/01050, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. Konstanty J. "Powder Metallurgy Diamond Tools". Oxford: Elsevier, 2005.
2. Konstanty J. "Cobalt as a matrix in diamond impregnated tools for stone sawing applications". 2003.
3. Konstanty J., Bunsch A. "Hot pressing of cobalt powders". *Powder Metall.* 34 (1991): s. 195–198.
4. Tillmann W., Kronholz C., Ferreira M., Knot A., Theisen W., Schütte P. "Comparison of different metal matrix systems for diamond tools fabricated by new current induced short-time sintering processes". *PM2010 World Congr. – Diam. Tools*. Manuscr. Ref. by Dr José M Sanchez, CEIT, Spain, 2010.
5. Schmidt J., Knot A., Armbrüster M., Weißgärber Th. "Spark plasma sintering of diamond impregnated wire saw beads". *Diam. Appl. Technol.* 64 (2011): s. 35–40.
6. Handtrack D., Despanng F., Kieback B., Reinfried N., Grin Y. "Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering". *Mater. Sci. Eng.* 437 (2006): s. 423–429.
7. Schmidt J., Weißgärber Th., Schubert T. "Spark plasma sintering of intermetallics and metal matrix composites". *Euro PM2005 Sinter. II*. 2005.
8. Yunga D.-L., Cygan S., Antonova M., Jaworska L., Hussinova I. "Ultra high-pressure spark plasma sintered ZrC-Mo and ZrC-TiC composites". *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 16 (2016): s. 201–206.
9. Luo C., Qi Y., Pan C., Yang W. "Diamond synthesis from carbon nanofibers at low temperature and low pressure". *Nat. Publ. Gr.* (2015): s. 1–6 (DOI: 10.1038/srep13879).
10. Grasso S., Hu Ch., Maizza G., Sakka Y. "Spark plasma sintering of diamond binderless WC composites". *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012): s. 2423–2428 (DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05009.x).
11. Zhou X., Wang Y., Li T., Li X. i in. "Fabrication of diamond-SiC-TiC composite by a spark plasma sintering-reactive synthesis method". *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015): s. 69–76 (DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.006).
12. Micro Wear Test-Instruction Manual (Struers Tech, Denmark 1989).
13. Fundal E. "Consulting-Labomat amba, Application of the LABORMET lapping and micro wear testing".
14. Fundal E. "Consulting, Abrasive wear mapping using the Micro Wear Test".
15. Konstanty J. "Testing resistance to abrasive wear of iron-base materials used as metallic matrices in diamond impregnated tool components. Final Report, February 2007" (praca niepublikowana, wykonana na zlecenie EHWA Diamond Ind. Co Ltd., Osan, Korea Południowa).