

Dariusz Siemiaszko^{1*}, Marcin Rosiński², Andrzej Michalski², Michał Rakowski¹

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, Poland

² Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: dsiemiaszko@wat.edu.pl

Otrzymano (Received) 24.03.2010

KOMPOZYTY NA BAZIE WĘGLIKA WOLFRAMU Z NIETOKSYCZNAŃ OSNOWAŃ Fe-Mn

Węglík wolframu charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia, dużą twardością, dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym oraz stabilnością chemiczną w podwyższonych temperaturach. Duża twardość węgliku oraz związana z nią wysoka odporność na zużycie ściernie predysponują go jako doskonały materiał do wytwarzania narzędzi skrawających. Niestety istotną wadą narzędzi z litego węgliku wolframu jest ich duża kruchość, którą można ograniczyć poprzez zastosowanie metalicznej osnowy. Najbardziej rozpowszechnionym materiałem wykorzystywanym jako osnowa, już od 1927 roku, jest kobalt. Jednakże, zasoby naturalne kobaltu kurczą się, jednocześnie jego cena jest wysoka i ulega dużym wahaniom na rynkach międzynarodowych. Dodatkowo zarówno kobalt, jak i drugi najczęściej stosowany materiał na osnowę - nikiel są silnymi alergenami oraz mogą mieć działanie rakotwórcze. Z uwagi na fakt, że węglik wolframu jest obecnie najpowszechniej stosowanym związkiem wysokotopliwym, pilnym problemem staje się opracowanie alternatywnego materiału na osnowę w kompozytach WC. Materiałem takim mogą być stopy żelazo-mangan. Charakteryzują się one podobnymi właściwościami jak kobalt. Jednocześnie zaletami stopów Fe-Mn jest ich niższa cena oraz fakt, że nie wykazują właściwości szkodliwych dla zdrowia człowieka. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki prób zastąpienia osnowy kobaltowej osnową na bazie stopu żelazo-mangan.

Słowa kluczowe: WC, węglik wolframu, węgliki spiekane, Fe-Mn, spiekanie

TUNGSTEN CARBIDES COMPOSITES WITH A NON-TOXIC BINDER Fe-Mn

Tungsten carbides is known for high melting point, high hardness, good thermal and electric conduction and chemical stability at high temperature. In order to limit brittleness which is the most important disadvantage of this material some metal is added to composites with tungsten carbides. Usually it is cobalt or sometimes it is nickel. Both of them are not good for health because many people run a risk of very strong allergic action during a contact with skin and perhaps cobalt increases a risk of lung's cancer. Additionally a price of cobalt is very high and world reserves are not enough. One of the most interesting materials for binder are Fe-Mn alloys. They are not toxic or allergic, they are cheap and they have similar properties to cobalt, like: melting temperature, crystal structure and phase transformation on cooling. Fe-Mn alloys have also properties of the damping capacity which could be very important in cutting tools. In this work tungsten carbides were sintered with a Fe-Mn binder. Firstly iron and manganese powders were milled in a planetary mill. The manganese content of the binder amounted to 13.5% wt. Next WC with 6 and 20% wt. Fe-Mn binder were mixed in a turbula blender for 5 hours. WC-Fe/Mn were sintered using Pulse Plasma Sintering method. In this method the heating effect of repeated high-current discharges generated by discharging a 300 μ F capacitor. Samples were sintered at 1150°C by 1, 5 and 10 min in a vacuum of $5 \cdot 10^{-2}$ Pa under a load of 60 MPa. The density of sintered samples is increasing with increasing the sintering time from 90% TD after 1 min to 94% TD after 10 min sintering. Hardness of the specimens is very high for the composites with 6% binder and it averages 2800 HV10 after 5 and 10 min, after 1 min it is a little bit lower (2570 HV10). Hardness of the composites with 20% binder are not dependent on sintering time and it averages about 1800 HV10. SEM study shows that the average grain size of tungsten carbides is about 500 nm which confirms that PPS method is useful for consolidation of sub-micron materials. SEM study shows also that the composites with 20% have another microstructure close to the edge and in the center. In the center we observed big particles of iron and smaller particles of manganese but close to the specimen's edge we observed only manganese particles. Thickness of this layer increases from 0.6 mm after 1 min sintering to about 1 mm after 10 min. It is probably the effect of higher temperature in this area during the sintering.

Keywords: WC, tungsten carbide, cemented carbides, Fe-Mn, sintering

WSTĘP

Wytwarzanie węgliku wolframu wykorzystywanego w głównej mierze do produkcji narzędzi skrawających (narzędzia wykonywane z węgliku wolframu stanowią ponad 50% ogółu narzędzi skrawających) rośnie dyna-

micznie od momentu wprowadzenia go na rynek. Burzliwy rozwój przemysłu wytwarzającego węgliki spiekane [1] powoduje znaczny wzrost zatrudnienia, co sprawia, że coraz większa liczba ludzi narażonych jest na

działanie szkodliwe dla zdrowia kobaltu. Pracownicy narażeni są nie tylko na silne działanie alergiczne kobaltu w wyniku kontaktu ze skórą, co zostało potwierdzone licznymi badaniami naukowymi [2, 3], ale również kontakt z kobaltem znacząco zwiększa ryzyko zachorowania na raka płuc [4-6], co wykazały badania Międzynarodowej Agencji ds. Badań nad Rakiem [7].

Opracowanie alternatywnego materiału na osnowę węglików spiekanych, który właściwościami nie odbiegałby od kobaltu, a jednocześnie byłby nieszkodliwy dla ludzi pracujących przy ich produkcji, staje się pilną potrzebą. Materiałem takim mogą być stopy żelazo-mangan. Charakteryzują się one podobnymi właściwościami jak kobalt. Mają zbliżoną temperaturę topnienia, strukturę krystaliczną oraz zarówno w kobalcie, jak i stopie Fe-Mn podczas chłodzenia występuje przemiana fazowa $\gamma(\text{fcc}) \Rightarrow \epsilon(\text{hcp})$. Dodatkowo podczas spiekania węgiel z WC może rozpuszczać się w osnowie, znacznie poprawiając odporność na zużycie ściernie podobnie jak ma to miejsce w stalach Fe-Mn [8, 9]. Martenzytyczne spieki Fe-Mn mają również właściwość tłumienia drgań, co w przypadku zastosowań na narzędzia skrawające ma kluczowe znaczenie dla żywotności ostrzy skrawających [10].

Innym czynnikiem, który skłania do rozpoczęcia badań nad alternatywną osnową, jest to, że cena kobaltu na rynkach światowych jest bardzo wysoka, a jego zasoby naturalne kurczą się (co będzie powodowało wzrost ceny w przyszłości). Ograniczenia te nie dotyczą żelaza i manganu - żelazo jest najpowszechniej występującym metalem, natomiast tlenek manganu (z którego pozyskuje się mangan) zajmuje dziesiątą pozycję na liście najbardziej rozpowszechnionych na Ziemi. W tabeli 1 porównano ceny kobaltu i jego zasoby z danymi dla żelaza i manganu.

TABELA 1. Ceny i zasoby światowe kobaltu, żelaza i manganu
TABLE 1. Prices and world reserves of cobalt, iron and manganese

	Cena w roku 2006 (dolarzy za tonę)	Światowe zasoby w roku 2005 (miliony ton)
Kobalt	34 200	7
Żelazo	550	230 000
Mangan	1225	430

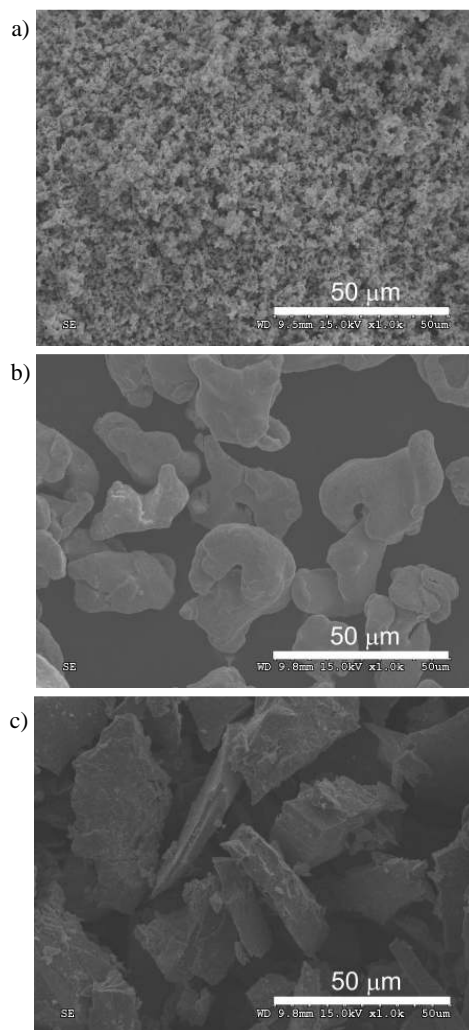
W latach 90. XX wieku opracowano kompozyty na bazie WC z nanokrystalicznym rozmiarem ziaren. Materiały nanokrystaliczne charakteryzują się znacznie lepszymi własnościami mechanicznymi - posiadają znacznie wyższą twardość przy jednoczesnym wzroście odporności na kruche pękanie [11]. Opracowanie tych materiałów wychodzi naprzeciw potrzebom przemysłu narzędziowego, który wymaga coraz wyższych prędkości skrawania przy jednoczesnym zachowaniu lub nawet powiększeniu jakości obrabianej powierzchni.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań spieków nanokrystalicznego węgliku wolframu na osnowie stopu żelazo-mangan. Kompozyty te wykony-

wane były na urządzeniu do spiekania impulsowo plazmowego (PPS), opracowanego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto proszku węgliku wolframu o czystości 99,9% i wielkości krystalitów w zakresie 40÷70 nm dostarczonego przez firmę Inframat Co. USA, proszku żelaza o czystości 99% i średniej wielkości cząstek 50 μm oraz manganu o czystości 99,3% o średniej wielkości cząstek 50 μm . Z uwagi na to, że wielkość cząstek żelaza i manganu wynosiła kilkadziesiąt mikrometrów, w pierwszej kolejności proszki te poddane były mieleniu w młynku planetarnym w celu ich rozdrobnienia i jednoczesnego stopowania. Przygotowana mieszanina proszków do mielenia zawierała 13,5% wag. manganu. Następnie tak otrzymana osnowa mieszana była z węglikiem wolframu w mieszalniku turbulentnym przez 5 godzin. Zawartość osnowy w kompozycie wynosiła 6 i 20% wag. Morfologię proszków wyjściowych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Mikrostruktura proszków wyjściowych: a) węglik wolframu, b) żelazo, c) mangan

Fig. 1. Microstructure of initial powder: a) tungsten carbides, b) iron, c) manganese

Kompozyty WC-Fe/Mn spiekane były metodą Pulse Plasma Sintering. W metodzie tej spiekany proszek umieszczany jest w matrycy grafitowej i dociskany grafitowymi stemplami. Układ ten jest umieszczany w komorze próżniowej i dociskany za pomocą prasy hydraulicznej. Procesy spiekania prowadzono pod naciskiem 60 MPa, ciśnienie w komorze wynosiło $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Proces grzania następuje w wyniku przepływających przez matrycę i próbkę impulsów prądowych o napięciu 5,5 kV uzyskiwanych w wyniku rozładowania baterii kondensatorów o pojemności 300 mF. Temperaturę układu regulowano, skracając lub wydłużając czas między impulsami. W etapie wstępnym czas między impulsami wynosił 2,5 s, natomiast w fazie spiekania zasadniczego - 0,8 s. Szczegółowe informacje odnośnie do metody spiekania i jej zastosowań można znaleźć w pracach [12-14].

Proces spiekania prowadzony był dwuetapowo; w etapie pierwszym układ nagrzewany był do temperatury 650°C w czasie ok. 1 min, następnie temperaturę zwiększano do 1100°C i po osiągnięciu tej temperatury wygrzewano układ przez 1, 5 i 10 min. Po spiekaniu zasadniczym próbkę chłodzono do temperatury otoczenia pod naciskiem w próżni.

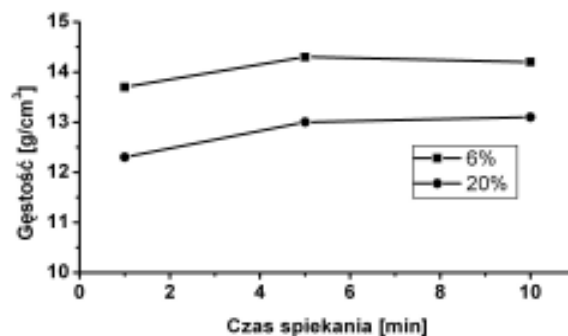
Gęstość otrzymanych spieków mierzono metodą Archimedes, wykorzystując jako ciecz wodę. Przyjęto, że gęstość teoretyczna spieku z udziałem 6% kobaltu wynosi $15,23 \text{ g/cm}^3$, natomiast spieku z 20% osnowy - $14,13 \text{ g/cm}^3$. Twardość mierzono metodą Vickersa, stosując obciążenie 98 N. Odporność na kruche pękanie mierzono na podstawie długości pęknięć powstałych podczas pomiaru twardości, wykorzystując wzór Anstisa [15]. Badania składu fazowego przeprowadzono na dyfraktometrze Bruker D8 Discover, wykorzystując promieniowanie $K\alpha$ kobaltu. Obserwacje mikrostruktury i badania składu chemicznego prowadzono na mikroskopie skaningowym HITACHI S3500N z przystawką EDS.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Na rysunku 2 przedstawiono gęstość otrzymanych spieków. Zarówno dla spieków zawierających 6% osnowy, jak również dla spieków z 20% osnowy najniższą gęstością charakteryzowały się spieki otrzymane w czasie 1 min i wynosiła ona 13,7 i $12,3 \text{ g/cm}^3$, co stanowi odpowiednio 90 i 87% gęstości teoretycznej. Po wydłużeniu czasu wygrzewania gęstość rosła do 94 i 92% gęstości teoretycznej. Dalsze wygrzewanie nie spowodowało istotnych zmian gęstości (odpowiednio: $14,23 \text{ g/cm}^3$ - 93,4%, $13,08 \text{ g/cm}^3$ - 92,6%), w obu przypadkach pozostała ona zbliżona do gęstości uzyskanej po 5 min.

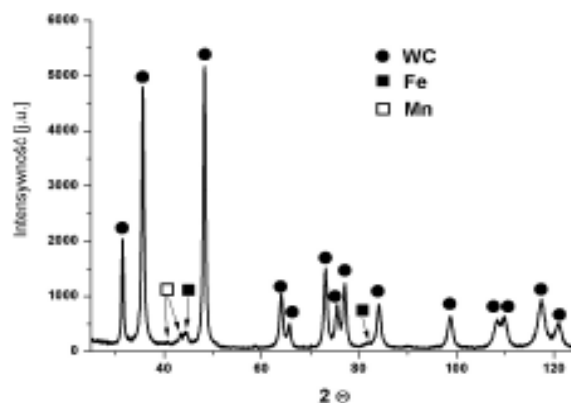
Analiza dyfrakcyjna wykonanych spieków wykazała, że mają one skład trójfazowy. Zarówno w próbkach z udziałem 6%, jak i 20% osnowy fazą główną jest węgiel wolframu (WC), zidentyfikowano również piki od żelaza i manganu, nie stwierdzono natomiast wystę-

powania faz pośrednich. Przykładowy dyfraktogram spieku z zawartością 20% osnowy przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Zależność gęstości otrzymanych spieków od czasu spiekania

Fig. 2. Relationship between density and sintering time



Rys. 3. Skład fazowy spieków

Fig. 3. Phase composition of the sinters

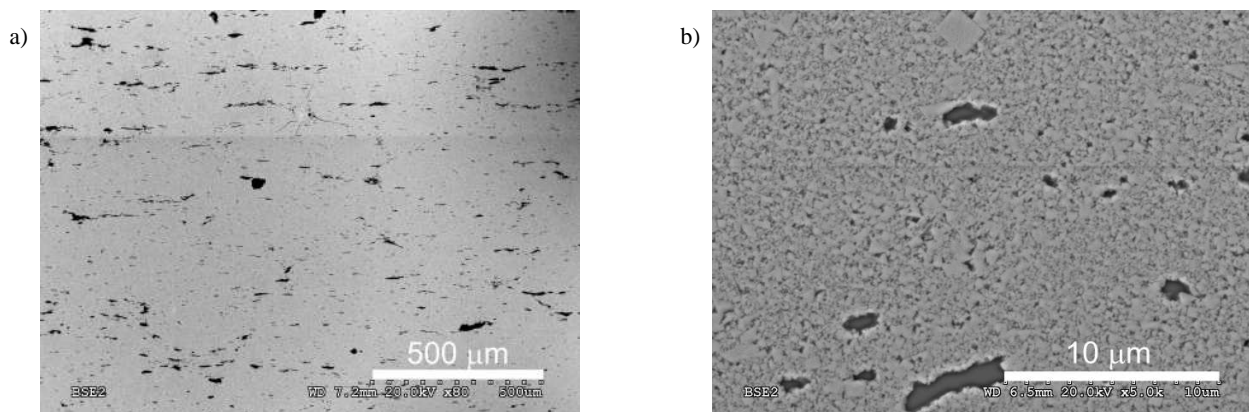
Obserwacje wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, że spieki z udziałem osnowy 6% nie mają jednorodnej mikrostruktury. Typową mikrostrukturę przedstawiono na rysunku 4a. Spieki zbudowane są z drobnych ziaren węgla wolframu o średniej wielkości 500 nm. Jedyne nieliczne ziarna tej fazy mają wielkość 800÷1000 nm, a w pojedynczych przypadkach wymiar przekracza 1 μm (rys. 4b), co potwierdza zalety spiekania impulsowego, w którym krótki czas procesu zapobiega dużemu rozrostowi ziaren.

Ziarna węgla wolframu otoczone są fazą Fe-Mn, co potwierdziła analiza EDS (rys. 5), jednakże w spieku występują również duże cząstki żelaza. Obecność tych cząstek jest niepożądana i wynika najprawdopodobniej ze złego doboru parametrów mielenia proszków wyjściowych.

Podobną mikrostrukturą charakteryzują się również kompozyty, w których udział osnowy wynosił 20%. Podstawowym elementem jest drobnoziarnista faza WC, wśród której możemy zaobserwować duże cząstki żelaza oraz mniejsze manganu. W spiekach tych możemy również zaobserwować, że przy brzegach próbki, tj. od stron, które stykały się ze stemplami podczas

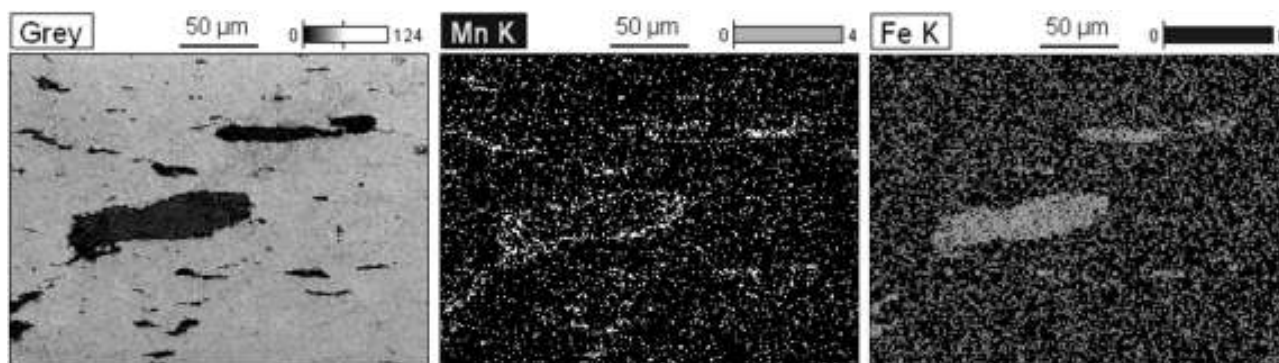
spiekania, występują wyraźne warstwy o odmiennej mikrostrukturze (rys. 6). Grubość tej warstwy rośnie prawie dwukrotnie wraz z wydłużeniem czasu spiekania z ok. 0,6 mm po 1 min wygrzewania do ok. 1 mm po 10 minutach. Występowanie tych obszarów przy powierzchniach styku ze stemplami oraz ich rozrost wraz z wydłużeniem czasu spiekania należy tłumaczyć specyficznymi warunkami występującymi podczas spiekania impulsowo plazmowego. Z uwagi na fakt impulsowego dostarczania dużej energii układ w tym

procesie ulega bardzo szybkiemu nagrzewaniu, co powoduje nierównomierny rozkład temperatury. Duża część ciepła wydzielana jest w stemplach grafitowych stykających się z proszkiem, a dopiero stamtąd poprzez przewodnictwo do matrycy i spiekane proszku. Powyższe fakty powodują, że w obszarach próbki stykających się ze stemplami temperatura jest wyższa niż w jej środku. Wydłużenie czasu spiekania umożliwia przepływ ciepła do wnętrza próbki, co skutkuje wzrostem grubości warstwy.



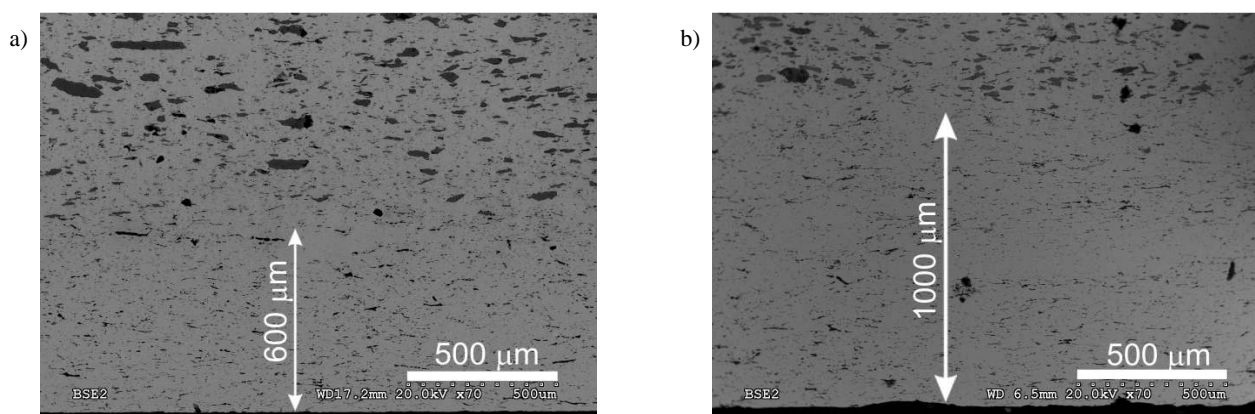
Rys. 4. Typowa mikrostruktura spieków: a) widok ogólny, b) drobnoziarnisty węgiel wolframu

Fig. 4. Typical microstructure of sinters: a) overview, b) fine-grained tungsten carbide



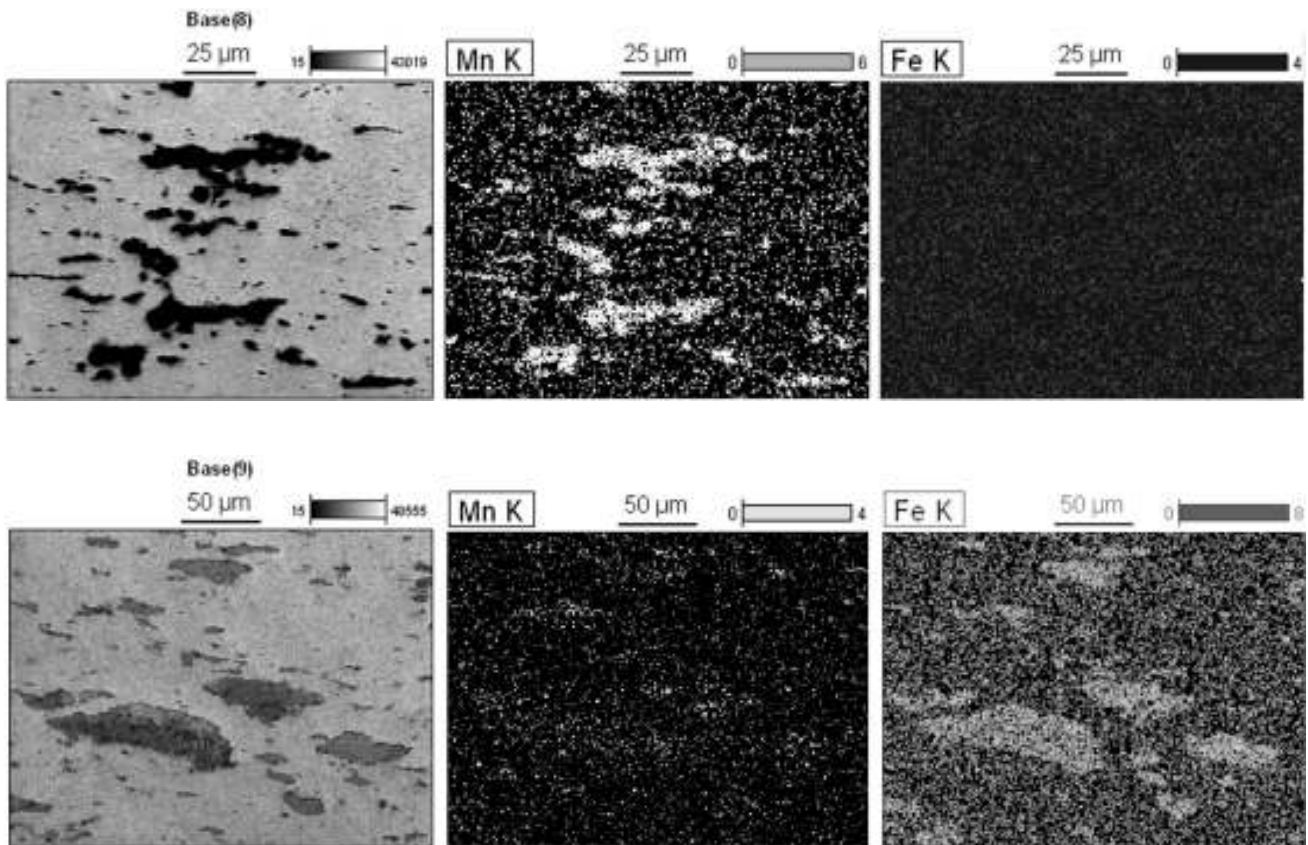
Rys. 5. Analiza składu chemicznego dużych cząstek obecnych w spiekach

Fig. 5. Chemical analysis of big particles



Rys. 6. Mikrostruktura spieków przy krawędzi próbki: a) wygrzewana 1 min, b) wygrzewana 10 min

Fig. 6. Sinters microstructure close to specimen edge : a) soaking for 1 min, b) soaking for 10 min



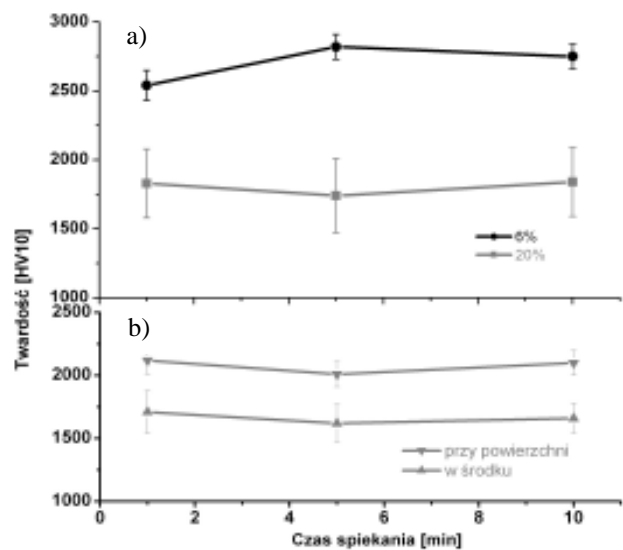
Rys. 7. Skład chemiczny cząstek przy krawędzi próbki (a), w środku próbki (b)
 Fig. 7. Chemical analysis of particles close specimen edge (a), in the centre (b)

Analiza EDS (rys. 7) wykazała, że w środku próbki występują zarówno cząstki żelaza, jak i manganu, przy czym cząstki żelaza są kilkakrotnie większe od cząstek manganu.

W warstwie poddanej działaniu wyższej temperatury cząstki żelaza nie występują, możemy zaobserwować jedynie wąskie cząstki manganu. Zanik żelaza i obecność tam manganu jest dużym zaskoczeniem, gdyż temperatura topnienia manganu (1244°C) jest znacznie niższa niż żelaza (1538°C). Przyczynę tego typu zachowania należy poddać dalszym badaniom.

Na rysunku 8a przedstawiono wyniki pomiarów twardości wykonanych kompozytów. Twardość spieków z udziałem 6% osnowy jest o ok. 1000 jednostek HV10 wyższa niż twardość spieków z osnową na poziomie 20%. W przypadku spieków 6% twardość rośnie z początkowych 2570 do 2820 HV10 po pięciu minutach spiekania. Dalsze wygrzewanie powoduje nieznaczny spadek twardości do 1750 HV10. W przypadku spieków 20% twardość nie zależy od czasu spiekania i wynosi około 1800 HV10 (odpowiednio: 1830, 1740, 1840). Porównując oba wykresy, można stwierdzić, że odchylenie standardowe pomiarów twardości w przypadku próbek zawierających 20% osnowy jest 2-3-krotnie większe niż spieków z udziałem osnowy 6%. Spowodowane jest to występowaniem obszarów przy powierzchniach próbki pozbawionych dużych cząstek żelaza. Obszary te, jak pokazano na rysunku 6b, charak-

teryzują się znacznie wyższą twardością niż obszary w środku próbki. Twardość spieków przy krawędziach wynosi od 2010 do 2120 HV10, natomiast w środku jest średnio o 400 jednostek niższa i zawiera się w granicach 1620÷1710 HV10.



Rys. 8. Zależność twardości otrzymanych spieków od czasu spiekania, a) dla próbek z zawartością osnowy 6 i 20%, b) różnica twardości w środku i przy powierzchni próbki z udziałem osnowy 20%

Fig. 8. Relationship between hardness and sintering time, a) specimens with binder content 6 and 20%, b) difference between hardness close to edge and in the center of sinters with 20% binder

Badania odporności na kruche pękanie otrzymanych spieków potwierdziły znany w literaturze fakt, że kompozyty WC z osnową żelaza wykazują znaczną kruchość. Odporność na kruche pękanie spieków z zawartością 6% jest zbliżona dla wszystkich czasów spiekania i wynosiła $4\div 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Wzrost zawartości osnowy do 20% spowodował 2-krotny wzrost odporności na kruche pękanie do $10\div 11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania kompozytów węgla wolframu z osnową Fe-Mn wykazały, że charakteryzują się one stosunkowo dużą gęstością na poziomie 90-94% gęstości teoretycznej. Gęstość rośnie wraz z wydłużaniem czasu spiekania i osiąga maksymalne wartości po 10 min wygrzewania.

We wszystkich próbkach niezależnie od czasu spiekania i zawartości osnowy zidentyfikowano fazę WC oraz żelazo i mangan. Otrzymane spieki charakteryzowały się drobnoziarnistą strukturą WC, jednakże stwierdzono występowanie niekorzystnych, dużych cząstek żelaza. Obecność tych cząstek w spieku wynika najprawdopodobniej ze złego dobrania parametrów mielenia, co należy w kolejnych badaniach poprawić. W spiekach z zawartością osnowy 20% zaobserwowano występowanie obszarów próbki o odmiennej mikrostrukturze ulokowanych przy powierzchniach próbek stykających się ze stemplami podczas spiekania. W obszarach tych zanikły duże cząstki żelaza, pozostały natomiast cząstki manganu.

Kompozyty WC-Fe/Mn charakteryzowały się dużą twardością, która dla spieków z udziałem 6% osnowy wynosiła ok. 2800 HV10 i była o 1000 jednostek wyższa niż w spiekach z udziałem osnowy 20%. Badania pokazały również dużą różnicę w twardości obszarów przy krawędziach i w środku próbek, różnica ta wynosiła ok. 400 HV10.

Duża twardość spieków wiąże się również z niską odpornością na kruche pękanie, która wynosiła dla spieków z osnową 6% - $4\div 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, natomiast dla spieków z osnową 20% - $10\div 11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy.

LITERATURA

- [1] International Tungsten Industry Association <http://www.itia.org.uk/Default.asp?page=53>
- [2] Fischer T., Rystedt I., Cobalt allergy in hard metal workers, Contact Dermatitis 1983, 9, 115.
- [3] Material Safety Data Sheet: <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/CO/cobalt.html>
- [4] Moulin J.J., Wild P., Romazini S., Lasfargues G., Peltier A., Bozec C., Deguerry P., Pellet F., Perdrix A., Lung cancer risk in hard-metal workers, American Journal of Epidemiology 1998, 148, 3.
- [5] Krausa T., Schramelb P., Schallera K.H., Zöbeleina P., Webera A., Angerera J., Exposure assessment in the hard metal manufacturing industry with special regard to tungsten and its compounds, Occup. Environ. Med. 2001, 58, 631.
- [6] Bingham E., Cohrssen B., Powell Ch.H., Patty's Toxicology (5th Edition), Volumes 1-8, John Wiley & Sons 2001.
- [7] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/vol86.php>
- [8] Nishiyama Z., Martensitic transformations, Academic Press, London 1977.
- [9] Honeycombe R.W.K. Steels-microstructures and properties, Edward Arnold, London 1981.
- [10] Seung-Han B., Jung-Chul K., Dong-Woon H., Tai-Hoon K., Jin-Hyun B., Young-Kook L., Fe-Mn martensitic alloys for control of noise and vibration in engineering applications, Materials Science & Engineering 2006, 438-440, 1101.
- [11] Koch C.C., Nanostructured Materials - Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich, New York 2002.
- [12] Michalski A., Siemiaszko D., Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 2007, 25, 153.
- [13] Michalski A., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., Rosiński M., Psoda M., Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method, Solid State Phenomena 2006, 114, 245.
- [14] Michalski A., Rosiński M., Pulse Plasma Sintering technique: Fundamentals and Applications, Inżynieria Materiałowa 2010, 1, 713.
- [15] Anstis G.R., Critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, Journal of the American Ceramic Society 1981, 64, 533.