

Zygmunt Nitkiewicz¹, Maciej Świerzy²

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

BADANIE MIKROSTRUKTURY SPIEKÓW METALICZNO-DIAMENTOWYCH DO OBRÓBKAMI KAMIENI NATURALNYCH

Praca zawiera wyniki badań mikrostruktury dostępnych w handlu narzędzi spiekanych metaliczno-diamentowych do obróbki kamieni budowlanych (granitu). Opisano sposób wytwarzania, budowę i zasadę działania piły tarczowej oraz tarczy szlifierskiej z uwzględnieniem segmentu spiekane jako elementu roboczego. Zbadano 11 różnych materiałów. Przeprowadzono badanie składu chemicznego metodą EDX, rentgenowską analizę fazową, zmierzono twardość spieków (metodą Rockwella) oraz mikrotwardość (metodą Vickersa) niektórych faz w nich występujących. Spieki metaliczno-diamentowe w swej osnowie wykazują najczęściej strukturę wielofazową, nawet jeśli jedynym jej składnikiem jest Co, to występuje on w 2 odmianach alotropowych. Wskutek różnej budowy krystalograficznej, a często i składu, fazy różnią się własnościami mechanicznymi. Należy sądzić, że taka zróżnicowana mikrostruktura korzystnie wpływa na własności użytkowe. Podczas prasowania na gorąco z udziałem fazy ciekłej proszku Co z dodatkiem Sn tworzy się twarda faza Co_3Sn_2 . W skład metalicznej osnowy wchodzi często fazy nie tylko tworzące się w taki sposób, ale również twarde związki celowo dodawane do mieszanek proszków, tj.: WC czy TiO. Twardość metalicznej osnowy narzędzi do obróbki kamienia zawiera się w szerokim zakresie 125 do 327 HV.

MICROSTRUCTURE EXAMINATION OF SINTERED DIAMOND-METAL MATRIX TOOL FOR STONE-WORK

The work contains results of microstructure investigation of commercially available sintered diamond-metal matrix segments being in use for stone cutting (granite). Introduction presents mode of preparation, composition, work mode of a circular sawblade as well as an abrasive wheel in particular with sintered segment (working part). 11 different materials have been examined. EDX elements analyze (Tab. 1), X-ray diffraction (Cu tube) phase composition (Figs 1 and 2 - examples of diffractograms), Rockwell hardness (Tab. 3), Vickers microhardness (Tab. 4) of certain phases have been conducted. Microphotographs of different magnification of the examined specimens have been attached (Figs 3-11). Diamond-metal sintered compacts' matrices have usually multiphase structure, as it has been shown in the diffractograms as well as in the microphotographs. Even if the only element of the matrix is Co, it occurs in 2 allotropic forms - cubic and hexagonal. Due to their different crystalline structure and often different element composition, the phases differ in mechanical properties. It can be drawn as a conclusion that such structure properly determines work properties of the tools. During hot pressing of Co powder with addition of Sn (liquid during process) a hard intermetallic phase Co_3Sn_2 forms. The bond contains not only phases formed in such way but also certain hard compounds added to metal powders mix before sintering e.g. tungsten carbide WC or titanium oxide TiO. The hardness of the metal matrices of the diamond tools for granite machining comprise in a wide range from 125 to 327 HV (counted from 69 HRB to 33 HRC).

WSTĘP

Najczęściej stosowanymi materiałami do cięcia i obróbki skał oraz kamieni naturalnych są metaliczne spieki zawierające drobne diamenty (syntetyczne bądź naturalne). Zwykle mają one postać metalowych segmentów zawierających cząstki diamentu rozmieszczone w sposób przypadkowy. Typowa piła do cięcia kamienia to stalowa tarcza z przylutowanymi na obwodzie segmentami. Pomiędzy segmentami zachowane są pewne odstępy i podłużne wcięcia (wręby) w kierunku środka tarczy, którymi odprowadzane są opiłki. Wcięcia te również zmniejszają występujące podczas pracy naprężenia i polepszają chłodzenie. Tarcza szlifierska jest wytwarzana z tworzywa sztucznego, segmenty są umieszczane na jej powierzchni roboczej [1].

W segmentach elementem tnącym są diamenty, metaliczna osnowa natomiast utrzymuje je w pozycji roboczej aż do momentu ich zużycia ściernego i wypadnięcia. Następnie osnowa ściera się, powodując odsłonięcie kolejnych zdolnych do cięcia diamentów (zjawisko samoostrzenia). Dlatego też własności osnowy są tak samo ważne jak diamentów [2].

Metaliczna osnowa spełnia kilka funkcji: ściśle utrzymuje ziarna diamentu, osłania diamenty, jednocześnie umożliwiając im skrawanie kamienia, skutecznie odprowadza ciepło, nie pozwalając na powstawanie cieplnej otoczki wokół diamentów oraz zapewnia odpowiedni rozkład uderzeń i obciążeń [3].

Najczęściej można spotkać ogólne informacje na temat składów chemicznych osnowy; spośród nich

¹ dr hab. inż., ² mgr inż.

wymieniane są: węgiel wolframu, W, Co, Fe, Ni, Cu oraz brązy lub też różne kombinacje wyżej wymienionych [4]. Często do mieszaniny proszków dodaje się pierwiastków węglotwórczych w celu wywołania kohezji poprzez wytworzenie węglików na powierzchni rozdziału diamentu i spoiwa [3].

Składy chemiczne spoiwa (również wielkość i własności wytrzymałościowe diamentów) często różnią się w zależności od konkretnych zastosowań, czyli własności materiału obrabianego, tzn. inny skład będzie odpowiedni do cięcia granitu, a inny do piaskowca czy też do betonu. Cięcie granitu przypomina proces skrawania - powstają drobne odłamki skały, natomiast w przypadku piaskowca odłamki są grube, a więc osnowa musi mieć większą odporność na ścieranie [4]. Kombinacja składników decyduje o tym, czy osnowa jest plastyczna czy też nie, wpływa na jej twardość i moduł Younga, udarność i odporność na ścieranie. Zbyt miękka osnowa sprawia, że diamenty wypadają przedwcześnie i narzędzie zbyt szybko się zużywa. Zbyt twarda natomiast powoduje tępienie się narzędzia i brak zjawiska samoostrzenia [4].

Oprócz tego ważnym czynnikiem wpływającym na własności narzędzia będzie wielkość i kształt cząstek proszków stosowanych do spiekania oraz parametry technologiczne procesu. Zastosowanie diamentu nakłada pewne ograniczenia na parametry procesu spiekania, np.: diament syntetyczny traci wytrzymałość powyżej 800°C, naturalny natomiast znacznie powyżej 1000°C [5].

Autorzy prowadzą badania mające na celu opracowanie nowych, alternatywnych składów chemicznych osnowy narzędzi do cięcia kamieni na podstawie obecnie stosowanych.

BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO

Skład chemiczny materiałów osnowy był badany ze względu na fakt, iż producenci narzędzi nie podają go do wiadomości zainteresowanych ze względu na tajemnicę handlową. Badaniom poddano narzędzia stosowane do obróbki granitu. Ponadto znajomość dokładnego składu pierwiastków jest bardzo pomocna przy identyfikacji faz występujących w spieku. Do niniejszych badań wykorzystano mikroanalizator współpracujący z elektronowym mikroskopem skaningowym typu JSM-5400 firmy JOEL. Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 1. Ze względu na niejednorodność struktury spieków mogą występować niewielkie odchyłki od podanych wartości, pomimo dużej dokładności pomiaru. Metoda ta jest pomocna również podczas badania dokładnego składu chemicznego faz składowych osnowy, co znacznie ułatwia interpretację dyfraktogramów.

IDENTYFIKACJA FAZ

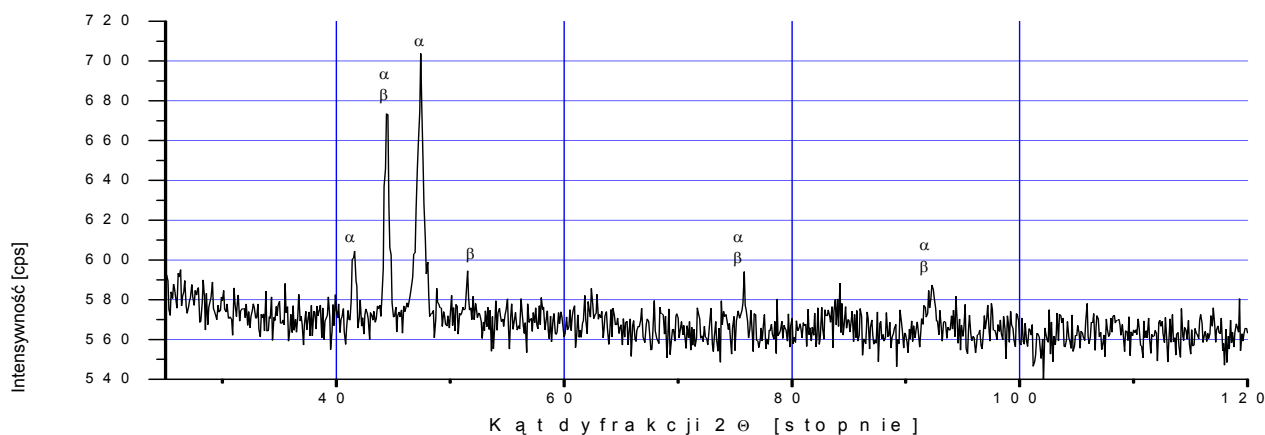
Do identyfikacji faz w badanych spiekach wykorzystano dyfraktometr rentgenowski firmy Rich. Seifert & Co. XRD 3003, pracujący w układzie T-T, sterowany komputerowo. Wykorzystano promieniowanie lampy o anodzie Cu przy napięciu przyspieszającym 40 kV i natężeniu prądu 30 mA.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów dokonano identyfikacji jakościowej składu fazowego spieków z użyciem specjalistycznego pakietu oprogramowania DHN-PDS, zawierającego bazę danych krystalograficznych.

Przykładowe dyfraktogramy pokazano na rysunkach 1 i 2. Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 2.

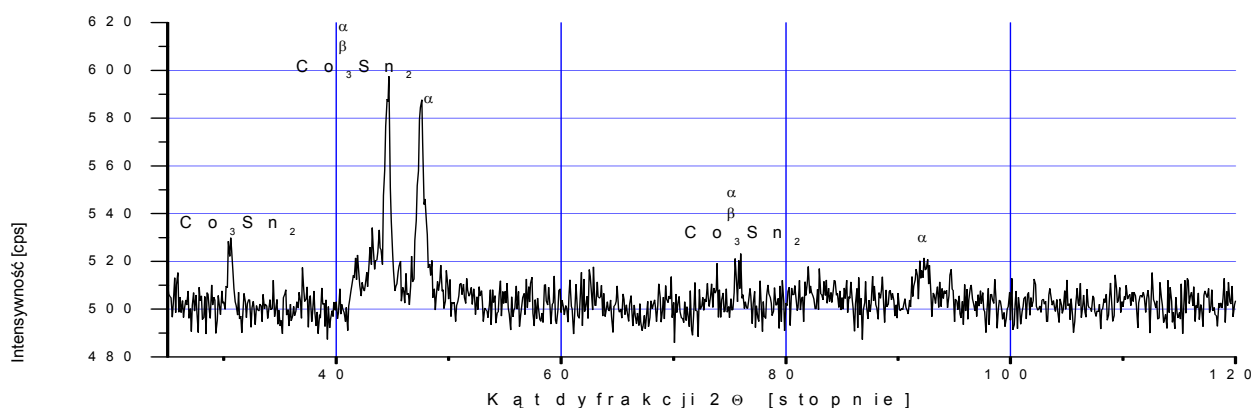
TABELA 1. Przybliżone wyniki analizy składu chemicznego osnowy spieków
TABLE 1. Approximate element composition of the compacts' bond

Numer próbki	Skład chemiczny, % wag.	Skład chemiczny, % at.	Faza ceramiczna	Zastosowanie do obróbki
1	Co 92,76; Ni 7,24	Co 92,82; Ni 7,18	diament	cięcie
2	Cu 55,75; Ni 20,56; Cr 15,64; Sn 4,27; Fe 3,78	Cu 56,38; Ni 19,22; Cr 12,96; Sn 8,09; Fe 3,35	diament, SiC	cięcie
3	Cu 79,4; Sn 20,0; Cr 0,5; Si 0,1	Cu 86,77; Sn 12,30; Cr 0,69; Si 0,24	diament	szlifowanie
4	Cu 74,2; Sn 25,8	Cu 84,4; Sn 15,6	diament, SiC	szlifowanie
5	Cu 54,0; Sn 14,0; O 12,0; Ti 9,0; Co 6,2; Ni 4,0; Si 0,5; Al 0,3	Cu 40,0; Sn 5,6; O 36,0; Ti 8,8; Co 5,0; Ni 3,3; Si 0,8; Al 0,5	diament, TiO	cięcie
6	Fe 49,0; Cu 30,0; Ni 9,0; Sn 9,0; Al 2,5; Si 0,5	Fe 52,0; Cu 28,0; Ni 8,9; Sn 4,4; Al 5,6; Si 1,1	diament	cięcie
7	Ni 68,0; W 16,0; Cu 7,8; Co 3,2 Sn 2,9; Fe 1,7; Cr 0,2; Al 0,2	Ni 77,4; W 5,7; Cu 8,4; Co 3,8 Sn 1,6; Fe 2,1; Cr 0,4; Al 0,6	diament, WC	cięcie
8	Co 89,0; Sn 11,0	Co 94,0; Sn 6,0	diament	cięcie
9	Co 100,0	Co 100,0	diament	cięcie
10	Co 83,0; Sn 11,0; O 6,0	Co 78,0; Sn 17,0; O 5,0	diament	cięcie
11	Co 92,0; Fe 6,0; Al 1,0; Ca 1,0	Co 90,5; Fe 6,2; Al 2,2; Ca 1,1	diament	cięcie



Rys. 1. Dyfraktogram próbki nr 9

Fig. 1. Diffractogram of the specimen 9



Rys. 2. Dyfraktogram próbki nr 10

Fig. 2. Diffractogram of the specimen 10

TABELA 2. Skład fazowy spieków na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej

TABLE 2. Phase composition of the compacts according to the XRD patterns

Numer próbki	Występujące fazy krystaliczne (układ krystalograficzny)
1	roztwór $Co\alpha+Ni$ (heksagonalny), roztwór $Co\beta+Ni$ (regularny), $CoNiO_2$ (regularny)
2	α roztwór $Cu+Ni$ (regularny), $\delta Cu_{31}Sn_8$ (regularny)
3	α roztwór na bazie Cu (regularny), $\delta Cu_{31}Sn_8$ (regularny)
4	α roztwór na bazie Cu (regularny), $\delta Cu_{31}Sn_8$ (regularny)
5	α roztwór na bazie Cu (regularny), $\delta Cu_{31}Sn_8$ (regularny), CuO (regularny), Cu_2O (regularny), Cu_2O (nieokreślony)
6	$Fe\alpha$ (regularny), $Fe\gamma$ (regularny), α roztwór na bazie Cu (regularny)
7	α roztwór na bazie Ni (regularny), WC (heksagonalny)
8	$Co\alpha$ (heksagonalny), $Co\beta$ (regularny), Co_3Sn_2 (heksagonalny)
9	$Co\alpha$ (heksagonalny), $Co\beta$ (regularny)
10	$Co\alpha$ (heksagonalny), $Co\beta$ (regularny), Co_3Sn_2 (heksagonalny)
11	$Co\alpha$ (heksagonalny), $Co\beta$ (regularny)

POMIARY TWARDOŚCI I MIKROTWARDOŚCI

Twardość jest również bardzo ważną cechą narzędzia, która wraz z innymi determinuje jego zachowanie podczas pracy. Do opisywanych materiałów najczęściej stosuje się metodę Rockwella przy skali B lub C. W ramach pracy pomiary przeprowadzone były metodą Rockwella (skale B i C) na podstawie normy PN-91/H-04355. Twardości badanych spieków zamieszczono w tabeli 3. W celu umożliwienia ich porównania podano także również odpowiadające im przeliczone wartości twardości mierzonej metodą Vickersa, odczytane z normy PN-93/H-04357.

TABELA 3. Wyniki pomiarów twardości badanych materiałów
TABLE 3. Hardness test results

Numer próbki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Twardość HR	26 HRC	20 HRC	74 HRB	21 HRC, 95 HRB	78 HRB	79 HRB	69 HRB	28 HRC	29 HRC	33 HRC	31 HRC
Twardość HV	272	238	138	243	149	150	125	286	294	327	310

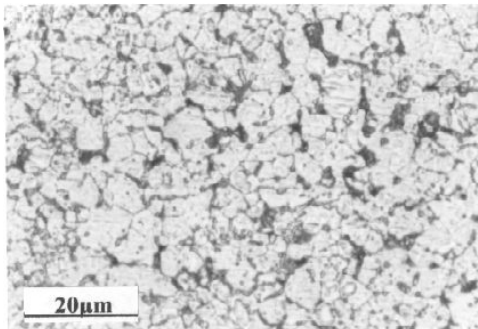
Pomiar twardości pod małym obciążeniem (mikrotwardość) pozwala na zarejestrowanie różnic w twardości poszczególnych faz zawartych w materiale. Pomiar przeprowadzono metodą Vickersa na podstawie normy PN-ISO 6507-3. Stosowano obciążenie 0,4903 N (0,05 G) przez 10 sekund, z użyciem aparatu Hanemanna współpracującego z mikroskopem optycznym firmy Zeiss. Rezultaty pomiarów mikrotwardości faz w próbkach o numerach 5, 7 oraz 8 umieszczono w tabeli 4.

TABELA 4. **Rezultaty pomiarów mikrotwardości**
TABLE 4. **Microhardness test results**

Numer próbki/ faza/twardość HV0,05	5/TiO/1282	7/Ni/218	8/Co/235	8/Co ₃ Sn ₂ /454

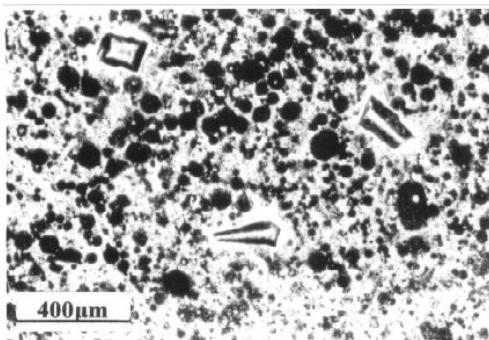
OBSERWACJE MIKROSKOPOWE

Obserwacje prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego Neophot-32 w jasnym i ciemnym polu widzenia oraz mikroskopu optycznego Axiovert 25 firmy Zeiss, współpracującego z kamerą cyfrową Mitsubishi P91 E Ikegami. Uzyskane obrazy mikrostruktur przedstawiono na rysunkach 3-8.



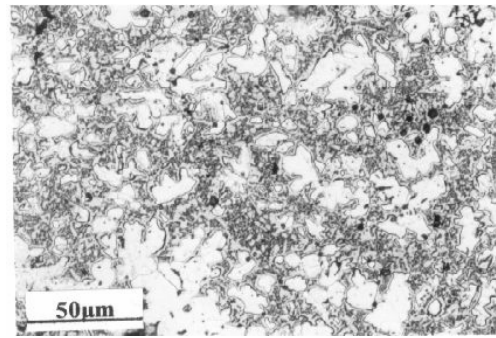
Rys. 3. Mikrostruktura osnowy próbki nr 1. Ciemne miejsca mogą stanowić tlenki bądź też pory pozostałe po ich rozkładzie temperaturowym. Podobnie wygląda mikrostruktura spieków nr 9 i 11, lecz występuje w nich dużo drobniejsze ziarno

Fig. 3. Bond microstructure of the specimen 1. Dark holes are cobalt oxides or pores after decomposing oxides in high-temperature. Compacts nr 9 and 11 are similar but with finer grains



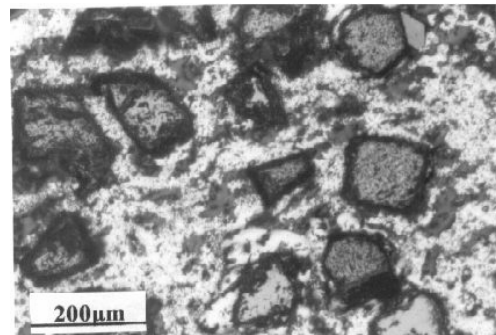
Rys. 4. Mikrofotografia próbki nr 2, ziarna metalicznej osnowy i kryształów diamentu (pole ciemne)

Fig. 4. Microphotograph of the specimen 2. Metallic binder grains and diamond grit



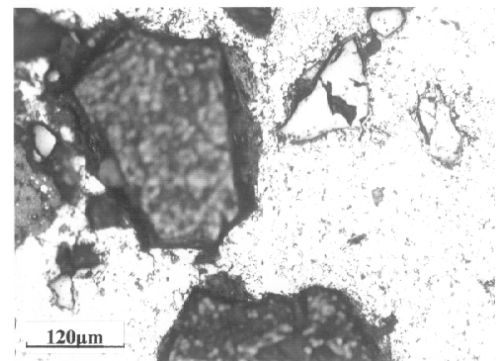
Rys. 5. Dwufazowa osnowa próbki nr 3. Jasne ziarna przypuszczalnie stanowi faza α , natomiast ciemniejsze miejsca eutektoid ($\alpha + \delta$)

Fig. 5. 2-phase bonding in specimen 3. White grains are probably the α -solution and grey eutectoid ($\alpha + \delta$)



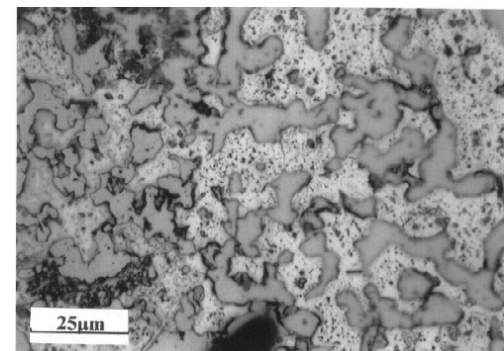
Rys. 6. Diamenty gęsto ułożone w próbce nr 4

Fig. 6. Diamonds densely packed in compact 4



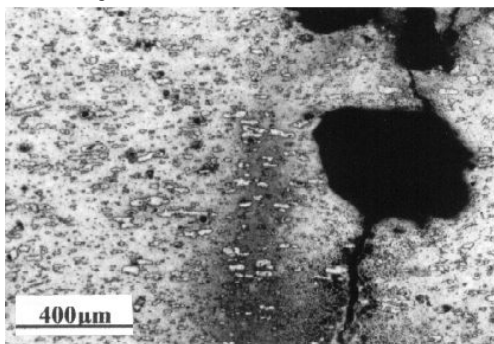
Rys. 7. Próbkę nr 5, widoczny diament (z lewej) i tlenek tytanu (z prawej u góry)

Fig. 7. Compact 5, diamond (left) and titanium oxide (right top corner)



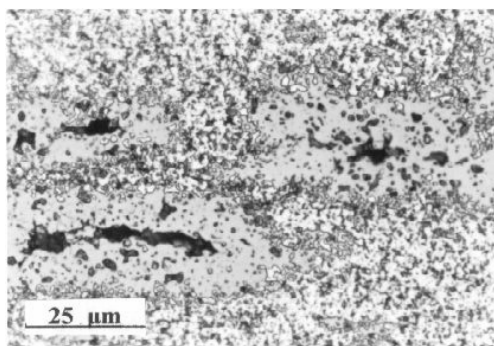
Rys. 8. Próbkę nr 5, wyraźnie widoczna dwufazowa struktura osnowy

Fig. 8. Specimen 5, 2-phase bond microstructure



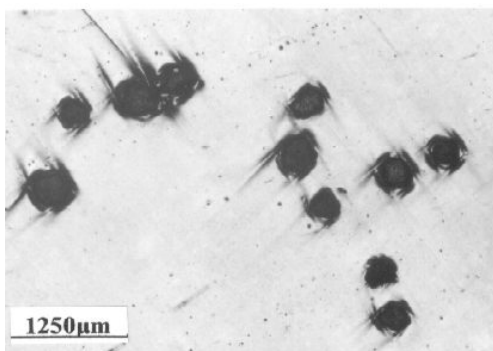
Rys. 9. Mikrofotografia struktury próbki nr 8. Widoczne pęknięcie osnowy pomiędzy ziarnami diamentu. Na tle kobaltowej osnowy widoczne jasne „wyspy” fazy cynowo-kobaltowej Co_3Sn_2 . Mikrofotografia dla próbki 10 wygląda podobnie

Fig. 9. Microphotograph of the tool 8. Crack between 2 diamond grains observed. White „islets” of the Co_3Sn_2 phase in Co matrix. Specimen 10 looks similar



Rys. 10. Osnowa próbki nr 8, pory w „wyspach” fazy cynowo-kobaltowej Co_3Sn_2 . Podobne widoczne są na zglądzie próbki 10

Fig. 10. Tool nr 8 bond, pores in Co_3Sn_2 - phase „islets”. The similar can be observed in specimen 10



Rys. 11. Próbkę nr 9, diamenty w osnowie Co

Fig. 11. Diamonds in Co binder, tool nr 9

PODSUMOWANIE

1. Spieki metaliczno-diamentowe w swej osnowie wykazują najczęściej strukturę wielofazową, co widać na załączonych mikrofotografiach oraz dyfraktogramach. Nawet jeśli jedynym składnikiem osnowy jest kobalt, występuje on w dwóch odmianach alotropowych - regularnej i heksagonalnej. Wskutek różnej budowy krystalograficznej, a często i składu, fazy te różnią się własnościami mechanicznymi. Należy sądzić, że taka zróżnicowana mikrostruktura korzystnie wpływa na własności użytkowe narzędzi do obróbki kamieni.
2. Podczas prasowania na gorąco z udziałem fazy ciekłej proszku Co z dodatkiem Sn tworzy się twarda faza Co_3Sn_2 . Należy sądzić, iż w takich warunkach istnieje tendencja do wystąpienia wielu innych przemian, które determinują specyficzną mikrostrukturę i własności spieków. W ich rezultacie możliwe staje się powstanie różnych faz metalicznych bądź też międzymetalicznych. W skład osnowy wchodzi często fazy nie tylko tworzące się w taki sposób, ale również twarde związki celowo dodawane do mieszanki proszków, tj.: węgiel wolframu WC czy tlenek tytanu TiO.
3. Twardość metalicznej osnowy narzędzi do obróbki granitu zawiera się w zakresie od 125 do 327 HV (co odpowiada 69 HRB do 33 HRC).

LITERATURA

- [1] Rajczyk J., Rajczyk M., Technologia robót kamieniarskich, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [2] Toenschhoff H.K., Asche J., Wear of metal-bond diamond tools in the machining of stone, Industrial Diamond Review 1997, 1.
- [3] Akyuez D.A., Interface and microstructure in Co-based diamond tools containing Cr (praca doktorska), Lausanne EPFL 1999.
- [4] Konstany J., The Materials Science of Stone Sawing, Industrial Diamond Review 1991, 1.
- [5] Zsolnay L.M., Selection of diamonds for segmental saws, Industrial Diamond Review 1977, 11.

Recenzent
Katarzyna Pietrzak