

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**1 / 2020**

**KWARTALNIK**

# **Fitochemostabilizacja Metodyka badań mikrostruktury**



# Metodyka badań mikrostruktury i podstawowych własności węglików spiekanych

Błażej Tomiczek, Grzegorz Matula, Klaudiusz Gołombek\*

Nie występujący w naturze węgiel wolframu został po raz pierwszy wytworzony ok. 1895 r. we Francji przez H. Moissan, lecz nie znalazł wtedy przemysłowego zastosowania. W roku 1914 H. Lohman i H. Voigtländer w Niemczech opatentowali sposób wytwarzania matrycy ze spiekane go węgla wolframu lub molibdenu, ale ze względu na jego porowatość i kruchość nie udało się upowszechnić wynalazku. Mimo wielu prac rozwijających koncepcję wytwarzania twardych węglików, dopiero w 1922 r. H. Baumhauer z firmy Siemens i – niezależnie – w 1923 r. K. Schröter z firmy Osram, prowadząc prace nad narzędziami stosowanymi w produkcji włókien żarowych, opracowali materiały na bazie węglików wolframu z dodatkiem fazy wiążącej z żelaza, niklu i kobaltu. Przełomowa koncepcja opierała się na zastosowaniu procesu spiekania z udziałem fazy ciekłej, co nie tylko znacznie zredukowało porowatość i podwyższyło udarność tych materiałów, ale także umożliwiło stosowanie niższych temperatur w stosunku do spiekania ceramiki narzędziowej w fazie stałej. W 1926 r. patent Schrötera został zakupiony na

wyłączność przez niemiecką firmę Krupp Hartmetall, która z dużym sukcesem wprowadziła ten materiał na rynek pod nazwą WIDIA (z języka niemieckiego „Wie DIAMant” czyli „jak diament”) [1]. Obecnie węgliki spiekane są materiałami kompozytowymi składającymi się z węglików metali trudno topliwych, głównie wolframu (WC), ale także tytanu (TiC), tantalum (TaC) i niobu (NbC) o udziale objętościowych sięgającym nawet 95% oraz metalu wiążącego, którym najczęściej jest kobalt, rzadziej nikiel, molibden, żelazo lub ich stopy z kobaltem. Własności użytkowe węglików spiekanych zależą przede wszystkim od ich składu chemicznego i fazowego, ale także od kształtu i wielkości ziarn fazy węglkowej oraz jej udziału objętościowego. Węgliki spiekane stosuje się na ostrza narzędzi skrawających, narzędzia do obróbki plastycznej, narzędzia górnicze i na nakładki końcówek narzędzi pomiarowych. Narzędzia skrawające z ostrzami z węglików spiekanych pozwalają na stosowanie dużych prędkości skrawania i mogą obrabiać twarde materiały (rys. 1). Klasyfikację i oznaczenia głównych grup twardych materiałów



Rys. 1. Płytki skrawające z węglików spiekanych

skrawających przedstawiono w tablicy 1.

Oprócz gatunków węglików wymienionych w tablicy 1 wyróżnia się jeszcze dwie grupy: gatunki stosowane do obróbki plastycznej i na elementy urządzenia odporne na ścieranie (G) oraz gatunki stosowane do zbrojenia narzędzi górniczych (B). Węgliki spiekane charakteryzują się odpornością na działanie wysokiej temperatury, co umożliwia ich stosowanie do skrawania z dużą szybkością. Wytrzymałość na zginanie węglików spiekanych zależy przede wszystkim od udziału osnowy kobaltowej oraz wielkości ziarna węglików. Przyjęto, że wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna fazy węglkowej i zmniejszeniem udziału osnowy kobaltowej rośnie

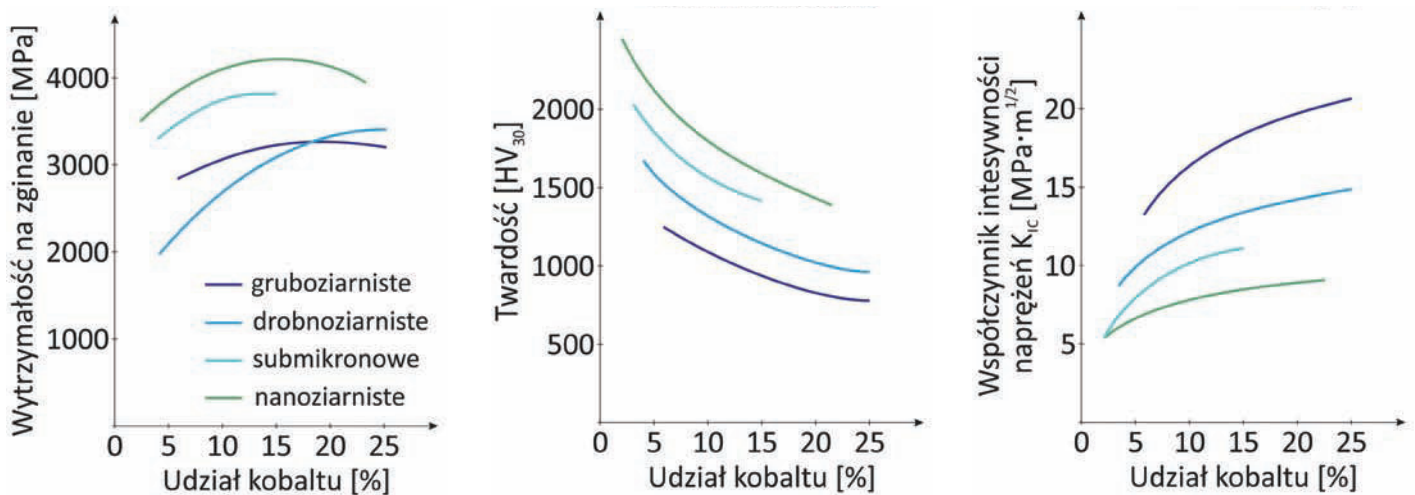
twierdź, odporność na zużycie ścierne oraz wytrzymałość na ściskanie węglików spiekanych, ale wytrzymałość na zginanie oraz odporność na obciążenia dynamiczne maleje (rys. 2).

Klasyczne węgliki spiekane WC-Co, przy niskim udziale kobaltu są stosunkowo kruche i podatne na zmęczenie. Aby ograniczyć te problemy i umożliwić zastosowanie tych węglików na narzędzia do obróbki stali z dużymi prędkościami skrawania, a także w wyższych temperaturach, materiały te zostały wzbogacone dodatkiem węgla tytanu. TiC wykazuje w porównaniu do WC większą twierdź i odporność na ścieranie oraz znacznie mniejszą skłonność do zgrzewania z materiałem



Tablica 1. Klasyfikacja głównych grup węglików spiekanych [2]

Grupa i zastosowanie	Gatunek	Udział masowy składników, %			Wytrzymałość na zginanie, MPa	Twardość HV <sub>30</sub>	Średnia wielkość ziarna, μm
		WC	TiC+TaC+NbC	Co			
S (P) - gatunki stosowane do obróbki skrawaniem materiałów dających długi wiór, głównie stali i staliwa	S10S	56	35	9	1600	1600	2÷3
	S10	78	16	6	1400	1600	2÷3
	S20S	58	31,5	10,5	1600	1550	2÷4
	S20	78	14	8	1600	1500	2÷3
	SM25	69,5	21	9,5	2000	1550	1÷2
	S30S	79	13	8	1800	1500	2÷3
	S30	87	5	8	1700	1450	2÷3
	S35S	78	12	10	2300	1400	2÷3
S40S	79	7	14	2400	1200	2÷3	
U (M) - gatunek stosowany do obróbki skrawaniem materiałów dających zarówno długi, jak i krótki wiór	U10S	84,8	9,7	5,5	1700	1600	1÷2
H (K) - gatunki stosowane do obróbki skrawaniem materiałów dających krótki wiór głównie żeliwa	H03	94	-	6	1100	1650	1
	H10S	91	4,5	4,5	1100	1650	1÷2
	H10	94	-	6	1800	1600	1÷2
	H15X	92,5	0,5	7	1900	1550	1÷2
	H20S	92	2,5	5,5	1800	1550	1÷2
	H20	94	-	6	1900	1450	2
	H30	91	-	9	2000	1380	2



Rys. 2. Wpływ udziału fazy wiążącej na podstawowe własności mechaniczne węglików spiekanych [4]

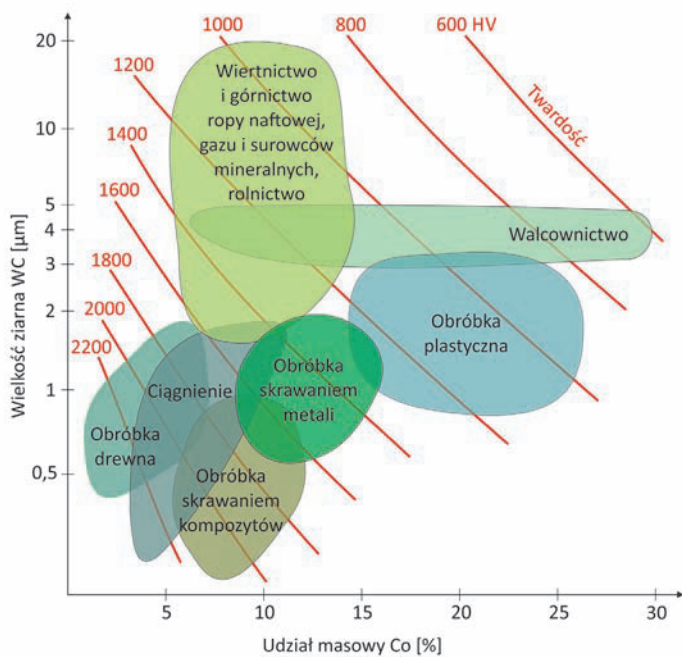
obrabanym. Kolejne ulepszenie stanowiło opracowanie węglików spiekanych zawierających dodatek TaC oraz NbC, polepszających twardość i wytrzymałość na zginanie, także w podwyższonej temperaturze [3].

Zależność między wielkością ziaren węglików a udziałem fazy wiążącej ma decydujący wpływ na wykorzystanie danego gatunku węgla w poszczególnych gałęziach przemysłu, co przedstawiono w postaci mapy zastosowań (rys. 3).

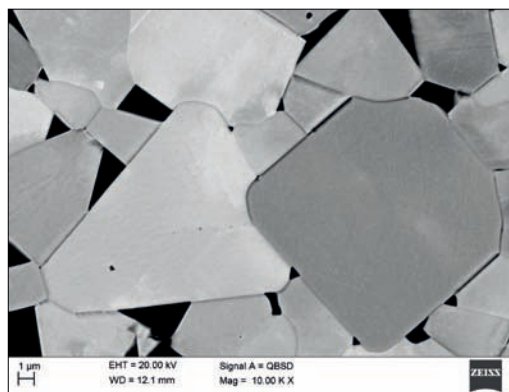
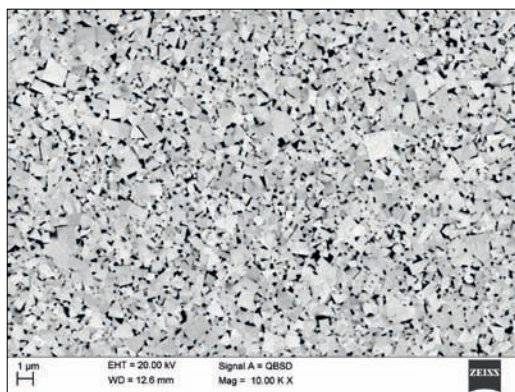
Właściwa analiza jakościowa węglików spiekanych niezależnie od zastosowań powinna opierać się na metalograficznej ocenie mikrostruktury oraz pomiarze wybranych własności mechanicznych.

**Oznaczenie wielkości ziarna węglików**

Metoda pomiaru wielkości ziarna WC w węglach spiekanych została przedstawiona w normie PN-EN ISO 4499-2 zatytułowanej *Węgliki spiekane. Metalograficzna*



Rys. 3. Mapa zastosowań węglików spiekanych w zależności od wielkości ziarna WC i udziału fazy wiążącej [5]



Rys. 4. Mikrostruktura a) drobnaziarnistego i b) supergruboziarnistego węglika spiekane go WC-Co; mikroskop elektronowy, detektor elektronów wstecznie rozproszonych

Tablica 2. Klasyfikacja węglików spiekanych w zależności od wielkości ziarna węglika

Nazwa w języku angielskim	Nazwa w języku polskim <sup>1)</sup>	Wielkość ziarna, μm
Extra coarse	Supergruboziarnisty	> 6,0
Coarse	Gruboziarnisty	2,5 ÷ 6,0
Medium	Średnioziarniste (lub normalne, standardowe)	1,3 ÷ 2,5
Fine	Drobnaziarniste	0,8 ÷ 1,3
Submicron	Bardzo drobnaziarniste (lub submikronowe)	0,5 ÷ 0,8
Ultrafine	Ultradrobnaziarniste	0,2 ÷ 0,5
Nano	Nanoziarniste	< 0,2

<sup>1)</sup> W normie PN-EN ISO 4499 znajdują się tylko angielskie nazwy poszczególnych grup określających wielkość ziarna węglika wolframu. Nazwy polskie zamieszczono na podstawie wycofanej normy PN-H89500:1988 oraz terminologii z katalogów branżowych.

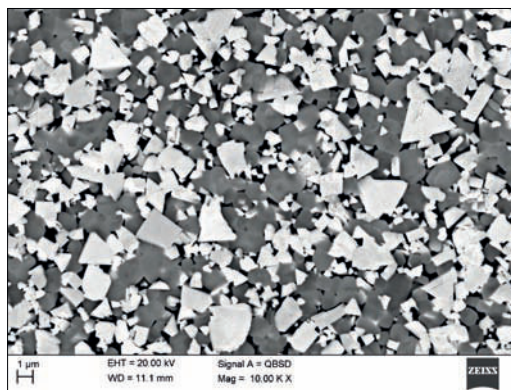
ocena mikrostruktury. Część 2: Oznaczenie wielkości ziarna węglików chromu (tytuł zawiera błędne tłumaczenie skrótu „WC” oznaczającego węgiel wolframu z angielskiej Normy Europejskiej EN ISO 4499-2 *Hardmetals. Metallographic determination of microstructure. Part 2: Measurement of WC grain size*). W normie tej dokonano klasyfikacji wielkości ziarna węglików wolframu na 7 podstawowych grup zebranych w tablicy 2. Rekomendowaną metodą pomiaru wielkości ziarna węglików spiekanych – jako materiałów wielofazowych – jest metoda liniowa, zwana też metodą siecznych lub prze-

krojów liniowych (ang. linear-intercept method). Opisana w tym miejscu metoda dotyczy głównie pomiaru wielkości ziarna WC, ale można ją stosować także do badań TiC czy Ti(C,N). Materiał do badań w postaci przekroju poprzecznego spieku powinien zostać wyszlifowany, wypolerowany i wytrawiony tak, aby ujawnić dwufazową mikrostrukturę przy użyciu metod mikroskopii świetlnej lub w mikroskopii elektronowej (rys. 4). Rekomendowanym odczynnikiem do trawienia węglików spiekanych jest odczynnik Murakami (100ml wody + 10g K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 10g KOH) – zgodnie z normą PN-EN ISO 4499-1. Optymalny czas trawienia zależy przede wszystkim od wielkości ziarna i wynosi od 30 (dla węglików nano- i drobnaziarnistych) do 360 s (dla gruboziarnistych węglików). Wykorzystywane powiększenie mikroskopowe powinno być tak dobrane, aby widoczne w jednej linii były od 10 do 20 ziaren WC. W przypadku występowania dużych różnic w wielkości ziarna (szerokiego rozkładu) należy dobrać tak powiększenie mikroskopu, aby największe widoczne ziarno nie przekraczało 1/3 pola widzenia (zachowując zasadę 10÷20 ziaren w linii). Zdjęcia mikrostruktury należy wykonać w losowo wybranych miejscach na badanym przekroju, tak aby zachować odpowiednią reprezentatywność. Na wykonanym zdjęciu mikrostruktury należy przeprowadzić 3 lub 4 sieczne w taki sposób, aby żadne z mierzonych ziaren nie zostało przecięte więcej niż raz. Następnie wzdłuż każdej

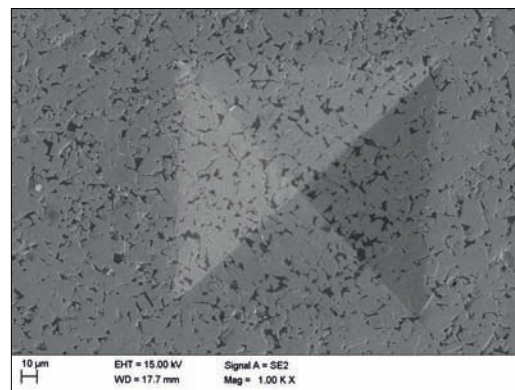


z wyznaczonych linii należy dokonać pomiaru poszczególnych ziaren, które w całości są widoczne. Rekomendowana liczba wykonanych zdjęć to co najmniej 4, tak aby zmierzyć co najmniej 200 ziarn.

W przypadku węglików spiekanych zawierających Ti(C, N), TiC lub TaC sposób realizacji badań jest analogiczny (zgodnie z normą PN ISO 4499-3) z tą różnicą, że zgład metalograficzny przed obserwacjami mikroskopowymi powinien zostać odpowiednio wytrawiony (rys. 5). Aby ujawnić mikrostrukturę węglików spiekanych zawierających Ti(C,N) wypolerowaną powierzchnię próbki należy wytrawić w odczynniku Murakami w temperaturze 20°C przez 30÷60s. Prawidłowo wykonane trawienie powinno pozwolić uwidocznic



Rys. 5. Mikrostruktura drobnoziarnistego węgliku spiekanego WC-Co z dodatkiem TiC i TaC; mikroskop elektronowy, detektor elektronów wstecznie rozproszonych



Rys. 6. Odcisk na powierzchni węgliku spiekanego po badaniu twardości metodą Vickersa

nierozpuszczone cząstki Ti(C, N); fazę wtórną (Ti, W)(C, N) o zmiennym stężeniu wolframu oraz – najczęściej – kobaltową fazę wiążącą. Natomiast węglik spiekane zawierające TiC i/lub TaC, należy poddać kilkuetapowemu trawieniu, na które składa się trawienie

przez 3 minuty w odczynniku Murakami, następnie przez 10 s w roztworze wody oraz stężonego kwasu solnego, po czym powierzchnię trzeba przemyć kolejno wodą, alkoholem i wysuszyć. Ostatni etap to ponowne trawienie w odczynniku Murakami przez 20 s.

Obserwacje mikroskopowe na prawidłowo przygotowanej próbce z węgliku zawierającego regularne fazy TiC i/lub TaC powinny ujawnić – oprócz typowej kobaltowej fazy wiążącej i węgliku wolframu – węglik złożony z kontrastującego rdzenia i otoczki.



## Uniwersalny tester proszków FT4 Powder Rheometer®

Wszechstronny aparat firmy Freeman Technology do pomiaru właściwości płynięcia materiałów sypkich. Daje możliwość uzyskania danych o parametrach proszków takich jak energia płynięcia, ściśliwość, przepuszczalność czy napowietrzanie. Oprócz opatentowanych metod dynamicznych, w której mierzony jest opór przepływu w proszku podczas jego ruchu, FT4 umożliwia pomiar wytrzymałości proszków na naprężenia ścinające, kohezję czy efektywny kąt tarcia wewnętrznego (zgodny z normą ASTM D7891). Tak szeroki zakres pomiarowy sprawia, że aparat FT4 jest zdecydowanie najbardziej uniwersalnym na świecie przyrządem do pomiaru właściwości i zrozumienia zachowania substancji proszkowych.

FT4 znajduje zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu, w których mamy do czynienia z materiałami proszkowymi, głównie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, czystych chemikaliów, żywności, ceramicznym, produkcji cementu i dodatków, tonerów, powłok proszkowych.

Aparat pomaga w rozwiązywaniu problemów z zakresu:

- Produkcji tabletek, wypełnienia grawitacyjnego
- Określenia punktów końcowych granulacji na mokro
- Doboru i optymalizacji przepływu, wpływu wilgoci
- Mieszania/rozdrabniania
- Segregacji proszków
- Zbrylania, tarcia, transportu proszków oraz przyczepności do ścian
- Projektowania zbiorników

OFICJALNY DYSTRYBUTOR W POLSCE



**SYL & ANT**  
Instruments

Aparatura naukowo-badawcza  
i kontrolno pomiarowa

Niewiesz /k. Gliwice tel. 32 230 32 01  
ul. Pyskowska 12 fax. 32 230 33 01  
44-172 Niewiesz e-mail: info@sylant.pl

WWW.SYLANT.PL

### Analiza porowatości, węgla niezwiązanego oraz występowania fazy eta

Analizę porowatości i węgla niezwiązanego wykonuje się na wypolerowanych, ale nie-trawionych zglądach metalograficznych (zgodnie z PN-EN ISO 4499-4). Porowatość węglików spiekanych określa się na podstawie porównania uzyskiwanych obrazów mikroskopowych (przy powiększeniu 100x lub 200x) do wzorcowych mikrofotografii zamieszczonych w normie. W zależności od wielkości zidentyfikowanych porów i ich ilości, dokonuje się klasyfikacji badanego węglika spiekane go wg przyjętych w normie oznaczeń np. A02 (pory o wielkości mniejszej niż 10 μm) lub B02 (pory o wielkości z zakresu 10÷25 μm). Niezwiązany węgiel identyfikuje się przy powiększeniu 100x i również na podstawie porównania z wzorcem zamieszczonym w normie dokonać należy klasyfikacji typu, np. C06. Jeżeli w badanej próbce nie stwierdzono porowatości ani niezwiązanego węgla, to przyjmuje się oznaczenie A00, B00 i C00.

Zawartość fazy eta (h) w postaci dużych wydzieleni w kształcie rozet zbadać można na zglądach poddanych krótkiemu trawieniu w 10% roztworze odczynnika Murakami. W przypadku dużego rozdrobnienia ziaren fazy eta, podobieństwo do pozostałych węglików sprawia, że identyfikacja jest utrudniona. Po delikatnym wytrawieniu w podanym wcześniej roztworze faza ta może zostać ujawniona za pomocą metod mikroskopii świetlnej w postaci drobnych wydzieleni w ko-

lorze pomarańczowym lub brązowym. Zastosowanie 5% roztworu zabarwia fazę eta na biało, co kontrastuje z szarymi cząstkami węglików wolframu. W przypadku występowania rozdrobnienia wspomnianej fazy konieczne staje się użycie metod skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii orientacji (IOM) lub dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD).

### Określenie twardości węglików spiekanych

Twardość węglików spiekanych wyznacza się najczęściej metodą Vickersa przy obciążeniu 30 kG. Badanie polega na wciśnięciu w powierzchnię węglika spiekane go diamentowego ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136°. Następnie za pomocą mikroskopu optycznego dokonuje się pomiaru przekątnych powstałego odcisku (rys. 6) i na tej podstawie oblicza się twardość. Wartość liczbowa twardości – wyrażaną w skali Vickersa HV – otrzymuje się dzieląc siłę wyrażoną w kilogramach siły przez pole powierzchni bocznej odcisku w milimetrach kwadratowych.

### Określenie wytrzymałości na zginanie

Aby określić wytrzymałość na zginanie węglików spiekanych należy wykonać próbę trójpunktowego zginania zgodnie z normą PN-EN ISO 3327:2009. Istota badania polega na złamaniu próbki, która w sposób swobodny została ułożona na dwóch podporach przez przyłożenie statycznej siły w połowie odległości między podpo-

rami. Narzędzie przenoszące siłę oraz podpory powinny być w postaci wałków (rolek) o tej samej średnicy (3,2÷6 mm), wykonanych z węglika spiekane go na bazie WC o chropowatości  $R_a$  nie przekraczającej 0,63 μm. Alternatywnie siła może być przyłożona za pomocą kulki o średnicy 10 mm, co może mieć zastosowanie tylko w przypadku płaskich powierzchni. Do badań należy wykorzystać próbki wolne od widocznych pęknięć i wad strukturalnych, o przekroju poprzecznym: kwadratowym 5x5 mm i długości 35 mm (typ A), prostokątnym 6,5x5,25 mm i długości 20 mm lub kołowym o średnicy 3,3 mm i długości 25 mm. Ze względu na to, że jakość powierzchni stanowi ważny czynnik związany z powtarzalnością pomiaru, zaleca się, aby równoległe do długości próbki powierzchnie zostały przed badaniem wyszlifowane, tak aby chropowatość  $R_a$  wynosiła nie mniej niż 0,4 μm. Podpory powinny zostać ustawione równoległe w odległości 30 mm od siebie dla próbek kwadratowych typu A i 14,5 mm dla próbek prostokątnych i okrągłych (typ B i C). Po wykonaniu próby na co najmniej 5 próbkach, na podstawie zarejestrowanej każdorazowo maksymalnej siły potrzebnej do złamania próbki, należy obliczyć wytrzymałość na zginanie, podając średnią arytmetyczną z wykonanych pomiarów. Dla prostopadłościennych próbek do badań (typ A i B) wytrzymałość na zginanie  $R_{bm}$  wyrażoną w MPa określa się równaniem:

$$R_{bm} = \frac{3 \cdot k \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

gdzie:

$F$  – siła potrzebna do złamania próbki, N;

$l$  – odległość między podporami, mm;

$b$  – szerokość próbki, mm;

$h$  – wysokość próbki, mm;

$k$  – współczynnik korekcyjny kompensujący zaokrąglenia próbki (fazki), który wynosi 1,0 dla fazek od 0,15 do 0,2 mm.

Natomiast w przypadku próbek o przekroju okrągłym (typ C) wytrzymałość na zginanie  $R_{bm}$  określa się równaniem:

$$R_{bm} = \frac{8 \cdot F \cdot l}{\pi \cdot d^3}$$

gdzie:

$F$  – siła potrzebna do złamania próbki, N;

$l$  – odległość między podporami, mm;

$d$  – średnica próbki, mm.

### Literatura

- [1] V. Sarin, D. Mari, L. Miguel, Ch. Nebel, Comprehensive Hard Materials, Elsevier 2014
- [2] Płytki z węglików spiekanych do narzędzi lutowanych. Katalog produktów firmy Węgliki Spiekane Baildonit
- [3] L.A. Dobrzański, G. Matula, Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, Open Access Library 8/14 (2012)
- [4] Wear Parts. Katalog produktów firmy Ceratizit
- [5] J. García, V.C. Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 80 (2019) 40-68

\* Politechnika Śląska, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice