



Wpływ metody przygotowania mieszanki proszkowej na efekt spiekania aktywowanego metali ciężkich

EDWARD WŁODARCZYK, MARCIN KONIECZNY,
TOMASZ MAJEWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechatroniki,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule przedstawiono różne metody przygotowania mieszanki proszkowej oraz ich wpływ na spiekanie aktywowane metali ciężkich. Informacje podano na podstawie dostępnej literatury krajowej i zagranicznej oraz badań własnych. Wyniki eksperymentu wskazywały, że aktywacja mieszanek proszkowych wpływa korzystnie na właściwości spieków metali trudnotopliwych. W głównej mierze ma to związek ze wzrostem współczynnika dyfuzji oraz ze zwiększeniem szybkości przenoszenia masy w procesie spiekania.

Słowa kluczowe: spiekanie, materiały spiekane, metale ciężkie, spieki metali

Symbole UKD: 621.762

1. Wstęp

Metale ciężkie (spieki ciężkie) są to dwu lub wielofazowe materiały, których głównym składnikiem jest wolfram, a pozostałymi: nikiel, żelazo, miedź, kobalt, srebro, ren i inne. Zawartość wolframu w tych materiałach wynosi co najmniej 85% [1]. W literaturze światowej są one oznaczane skrótami WHA (*Tungsten Heavy Alloys*) lub WSA (*Tungsten Sintered Alloys*). Wymienione materiały charakteryzują się wysoką twardością i wytrzymałością przy dużej plastyczności.

Pozwala to na szerokie ich zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym, celulozowo-papierniczym, czy w takich sektorach gospodarki narodowej jak górnictwo, budownictwo, rolnictwo, medycyna, sport i rekreacja.

Obecnie jeden z głównych kierunków rozwoju technologii proszkowych oparty jest na spiekaniu aktywowanym. Pomimo tego, iż badania nad tym procesem pro-

wadzone są od lat trzydziestych XX wieku, w dalszym ciągu stanowią one przedmiot rozważań w wielu światowych, cywilnych i wojskowych ośrodkach naukowych.

W niniejszym artykule przedstawiono metody przygotowania mieszanki proszkowej oraz ich wpływ na spiekanie aktywowane metali ciężkich na podstawie dostępnej literatury krajowej i zagranicznej oraz badań prowadzonych w Zakładzie Wspomagania Projektowania, Wytwarzania i Eksploatacji Wydziału Mechatroniki w Wojskowej Akademii Technicznej.

2. Metody spiekania aktywowanego

Pojęcie aktywowanego spiekania dotyczy nie tylko procesu przebiegającego w wyniku działania temperatury na wypraskę przez określony okres czasu, lecz również dodatkowych czynników (fizycznych i chemicznych) [2, 3].

W metalurgii proszków używa się następujące zasadnicze metody aktywowania procesu spiekania:

- stosowanie specjalnych aktywnych proszków,
- metody chemiczne, oparte na wykorzystaniu reakcji chemicznych utleniania i redukcji, dysocjacji związków chemicznych itd.,
- metody fizyczne, do których można zaliczyć cykliczne zmiany temperatur spiekania, połączenie prasowania i spiekania, oddziaływania pola magnetycznego, oddziaływanie pola ultradźwiękowego, napromieniowanie i inne oddziaływanie, prowadzące do wytworzenia defektów w materiale spiekany.

2.1. Stosowanie specjalnych proszków aktywnych

Proces spiekania zależy w dużym stopniu od strukturalnego stanu cząstek proszku i nadmiaru energii swobodnej, które mogą działać aktywująco [2, 3]. Źródłem aktywacji proszków jest proces ich otrzymywania (uzyskanie dużej powierzchni właściwej, defekty krystaliczne i strukturalne) lub jego dalsza przeróbka (np. prasowanie wywołujące naprężenia, małowstabilne związki w obszarze styków cząstek) lub wreszcie sam proces spiekania (reakcja utleniania i redukcji, oddziaływanie pól elektromagnetycznych, napromieniowanie). Wszystkie wymienione wyżej przyczyny aktywacji proszków można przypisać efektywnemu zwiększeniu współczynnika dyfuzji, co powoduje intensyfikację transportu masy w procesie spiekania. Przy rozpatrywaniu procesu aktywowania w skali elektronowej, duża wartość efektywnego współczynnika dyfuzji związana jest z naruszeniem stabilnej budowy elektronowej atomów wchodzących w skład cząstek i wytworzenia w ten sposób nadmiaru energii swobodnej [3].

2.2. Chemiczne aktywowanie procesu spiekania

Chemiczne metody aktywowania procesu spiekania można podzielić za pomocą następujących kryteriów [3]:

1. Według zachowania się aktywatorów:
 - a. aktywatory, które pozostają w materiale spiekany (np. w postaci związku chemicznego);
 - b. aktywatory, które nie pozostają w składzie materiałów (np. halogenki).
2. Według źródeł aktywacji:
 - a. z fazy gazowej;
 - b. z otuliny;
 - c. z domieszek w spiekanych wypraskach.
3. Według czasu (etapu) oddziaływania aktywatorów lub aktywowania:
 - a. przed procesem spiekania;
 - b. w procesie spiekania.
4. Według składu aktywatorów.

Dla chemicznego aktywowania spiekania metali ciężkich szczególnie ważną rolę odgrywa metoda, w której aktywator pozostaje w składzie materiałów, lecz nie tworzy z osnową związku chemicznego. Podczas takiego spiekania niereaktywnego metali trudno topliwych (wolframu, molibdenu) jako dodatek stosuje się nikiel w ilości 0,25-0,50%, co w efekcie aktywując ten proces, umożliwia otrzymanie, już przy spiekaniu w temperaturach 1200-1400°C, spieku o gęstości 90% gęstości teoretycznej).

Intensywne spiekanie wolframu obserwuje się również w obecności niedużych ilości metali z grupy platyny [4].

2.3. Fizyczne metody aktywowania procesu spiekania

Fizyczne metody aktywowania procesu spiekania podzielić można na spiekanie [2, 3]:

- w polu ultradźwięków;
- pod działaniem napromieniowania;
- w cyklicznie zmienianych temperaturach.

Spiekanie w polu ultradźwięków powoduje powiększenie skurczu i gęstości spieków. Zjawiska te spowodowane są wpływem drgań ultradźwiękowych na kinetykę procesów molekularnych, tak w fazie stałej, jak i w ciekłej. Powoduje to zwiększenie ruchliwości atomów i przyspieszenie transportu materiału w czasie spiekania.

Napromieniowanie proszków cząstkami o dużej energii powoduje przyspieszenie procesów dyfuzji oraz zwiększenie szybkości skurczu w czasie spiekania. Zjawiska te spowodowane są tworzeniem się nadmiaru wakansów, których stężenie nie odpowiada warunkom równowagi.

Spiekanie w cyklicznych zmiennych temperaturach przyspiesza proces spiekania jedynie w przypadkach, gdy w spieku występują różne fazy w różnych temperaturach, a cyklicznie zmieniane temperatury są wyższe lub niższe od temperatury przemiany fazowej.

3. Inne metody przygotowania mieszanki proszkowej mające wpływ na efekt spiekania aktywowanego metali ciężkich

3.1. Metoda oparta na zjawisku mechanicznej syntezy

Interesującą metodę przygotowania mieszanki proszkowej opracował w latach 70. XX wieku J. S. Benjamin. Oparta jest ona na unikalnym procesie wytwarzania związków z różnych składników proszkowych, wykorzystującym zjawisko mechanicznej syntezy (mechanicznego ustopowiania, MA — *mechanical alloying*) [5-8].

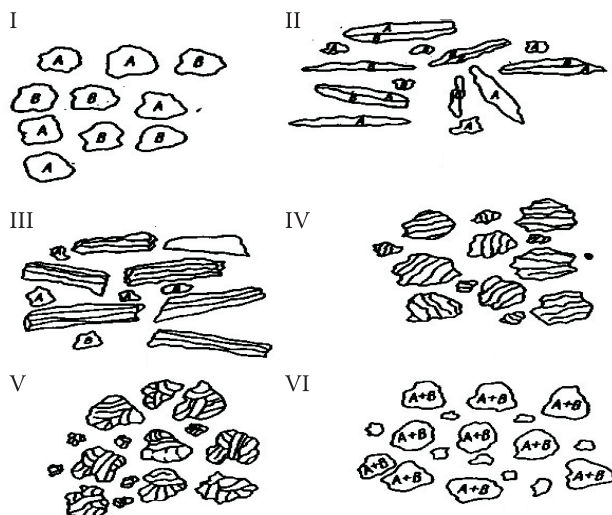
W uproszczeniu proces MA polega na mieszaniu pierwiastków w postaci proszków, a także, jeśli jest to niezbędne, z odpowiednią fazą dyspersyjną za pomocą specjalnych wysokoenergetycznych młynków. Produktem jest proszek kompozytowy, składający się z jednorodnej mieszaniny wszystkich składników.

Zjawisko stanowiące podstawę procesu MA polega na powtarzającym się międzycząsteczkowym zgrzewaniu (zgrzewanie na zimno) i rozwarstwianiu się (rozdrabnianiu) w pobliżu powierzchni kul, w miarę tego, w jaki sposób na proszek oddziałują intensywnie zderzające się kule. Proces ten trwa do chwili, aż osiągnie się stan stabilizacji.

Przebieg procesu syntezy mechanicznej zwykle dzieli się na pięć następujących kolejno stadiów (rys. 1):

- 1) Stadium, w czasie którego zachodzi zwiększenie ilości cząstek grubszych i drobniejszych (kosztem cząstek średniej wielkości). Grubsze cząstki są kompozytowymi płytkami, tworzącymi się przy zagęszczaniu różnych składników wsadu; drobne cząstki są głównie cząsteczkami bardziej kruchości składników.
- 2) Stadium zgrzewania; grubsze cząstki uzyskują wielowarstwową, kompozytową budowę z warstwami położonymi równoległe do powierzchni kul lub dłuższej osi cząstek.
- 3) Stadium tworzenia równoosiowych cząstek, w czasie którego gwałtownie zmniejsza się ilość grubych płytkowych cząstek i tworzą się bardziej równoosiowe cząsteczki.
- 4) Stadium, w którym zachodzi dowolne zorientowanie zgrzein, przy których tworzą się kuliste (okrągłe) konglomeraty z kompozytowych cząstek, zgrzewających się między sobą bez ukierunkowania.

- 5) Stadium syntezy mechanicznej — występuje, kiedy osiąga się ustabilizowany stan rozkładu granulatu cząstek. Wewnętrzna struktura różni się na poziomie submikronowym. Stadium to charakteryzuje się maksymalną wartością twardości cząstek i małym rozrzutem ich wymiarów.



Rys. 1. Etapy syntezy mechanicznej: I — początek mieszania pierwiastków A i B; II — etap początkowy; III — okres przewagi zgrzewania cząstek; IV — tworzenie równoosiowych cząstek; V — dowolna orientacja cząstek przy zgrzewaniu; VI — osiągnięcie stabilnej równowagi [7]

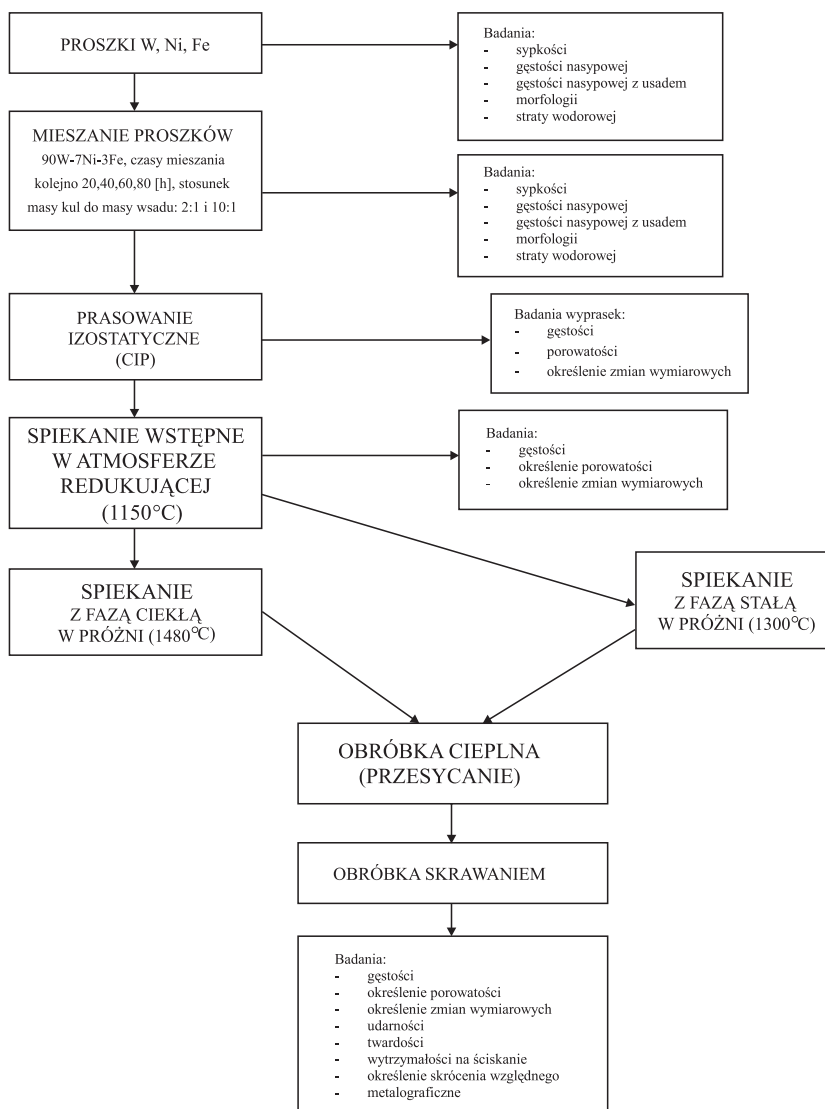
Zgrzewanie pierwiastków stopowych z cząstkami proszku podstawowego metalu prowadzi do tworzenia cząstek kompozytowych, które przechodząc przez pięć wyżej wymienionych faz, doprowadzają do powstania cząstek o jednorodnej strukturze. Naprężenia, powstające w odkształcanych cząstkach, wzrastają do chwili pęknięcia. Ponownie rozpoczyna się cykl zgrzewania i niszczenia (rozdrabniania z pękaniem). Stan stabilizacji charakteryzuje się dynamiczną równowagą między zgrzewaniem a rozdrabnianiem i określa uzyskanie cząstek kompozytowych z bardzo wąskimi granicami rozrzutu wymiarów.

Ważnym faktem dotyczącym procesu syntezy mechanicznej jest obecność w jego końcowym etapie proszków aktywnych. Mamy wtedy do czynienia w trakcie następnej operacji spiekania ze spiekaniem aktywowanym.

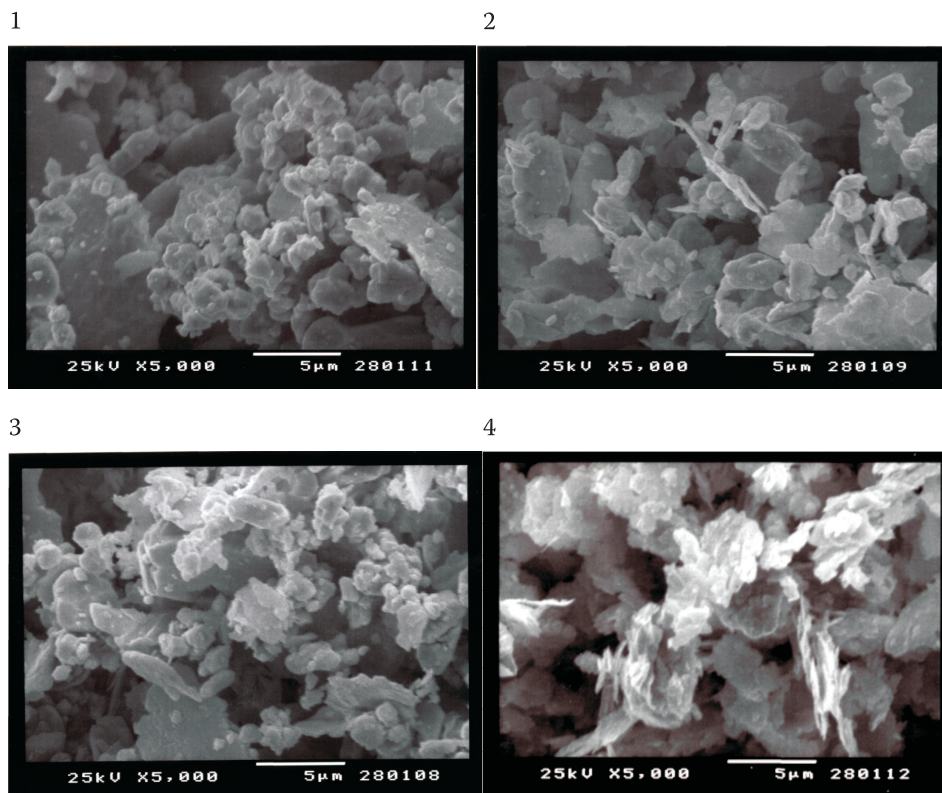
Zatem z procesem spiekania aktywowanego związany jest wcześniej wspomniany proces mechanicznego ustapawiania (syntezy mechanicznej MA).

W Wojskowej Akademii Technicznej podjęto badania, mające na celu określenie wpływu warunków przygotowywania mieszanek proszkowych na wybrane właściwości spieków ciężkich, przeznaczonych na rdzenie pocisków podkalibrowych. W szczególności w ramach prac badawczych określono wpływ czasu mie-

szania oraz stosunku masy kul rozdrabniających do masy proszków wsadowych na właściwości spieków poddanych identycznym procesom spiekania. Zastosowano proces wytwarzania spieków, którego szczegółowy przebieg (wraz z przeprowadzonymi badaniami) przedstawia poniższy schemat (rys. 2) [9]. Na rysunku 3 pokazano fotografie z badań morfologii mieszanek proszków dla różnych czasów i warunków mieszania.



Rys. 2. Schemat programu badań [9]

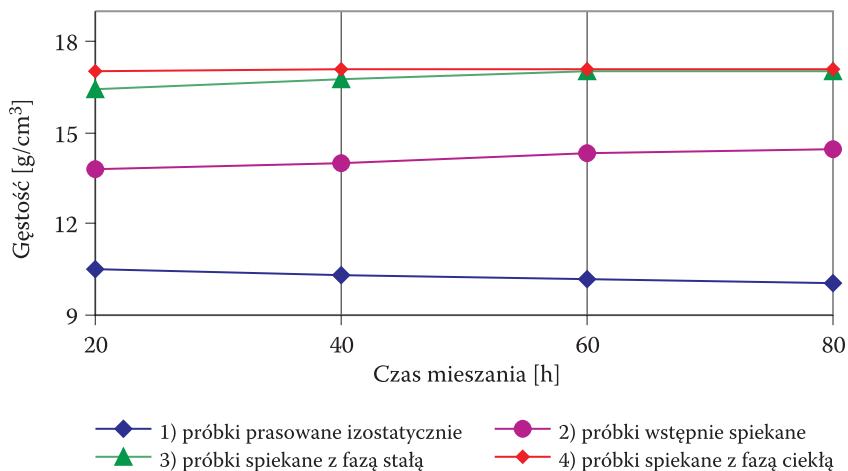


Rys. 3. Mieszanki proszkowe 90W7Ni₃Fe — obraz z mikroskopu skaningowego (pow. 5000x): stosunek masy kul do masy wsadu 2/1: 1 — czas mieszania 20 h; 2 — czas mieszania 80 h; 2 — stosunek masy kul do masy wsadu 10/1: 3 — czas mieszania 20 h; 4 — czas mieszania 80 h [5]

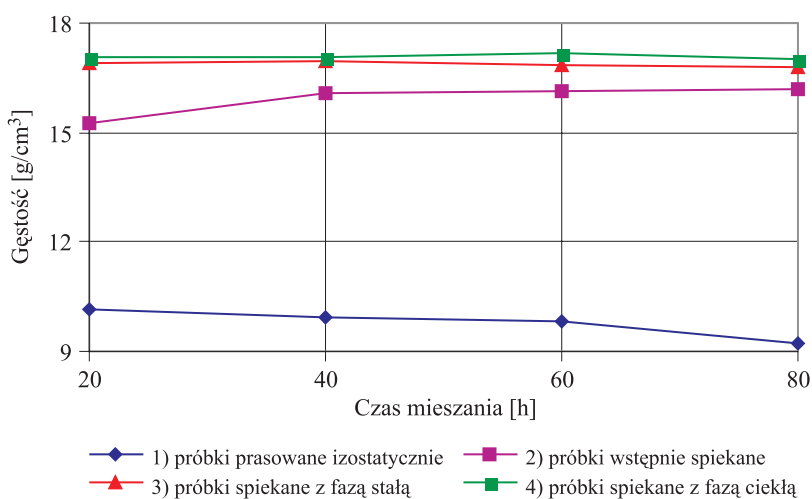
Jak widać na przedstawionych zdjęciach, wraz z wydłużaniem czasu i intensywności mieszania, tworzące się konglomeraty przybierają kształt coraz bardziej nieregularny (wydłużone płytki).

Wyniki otrzymane podczas przeprowadzonych badań potwierdzają przydatność wykorzystywania zjawiska mechanicznej syntezy MA do przygotowania mieszanki proszkowej wpływając na efekt spiekania aktywowanego metali ciężkich, a w końcu uzyskanie materiałów o dobrych właściwościach mechanicznych (rys. 4-7).

Jak widać z wykresów (rys. 4 i 5), spieki niezależnie od warunków spiekania osiągnęły bardzo dużą gęstość, zbliżoną do teoretycznej (17,15 g/cm³). Interesującym jest fakt, że gęstości spieków po spiekaniu z fazą stałą i ciekłą różnią się bardzo mało. Daje to możliwość zastąpienia droższego spiekania z fazą ciekłą przez spiekanie z fazą stałą. Dla stosunku masy kul do masy wsadu 10:1 osiągnięto minimalnie większe wartości gęstości niż dla stosunku 2:1. Wraz ze wzrostem czasu mieszania różnice w gęstościach stopniowo maleją, a dla czasu mieszania 80 h są one już niezauważalne.



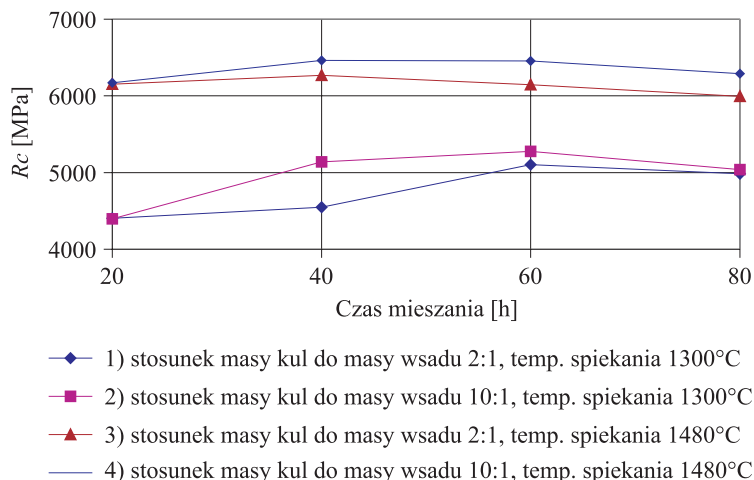
Rys. 4. Porównanie gęstości próbek wykonanych z mieszanek przy stosunku masy kul do masy wsadu 2/1 [5]



Rys. 5. Porównanie gęstości próbek wykonanych z mieszanek przy stosunku masy kul do masy wsadu 10/1 [5]

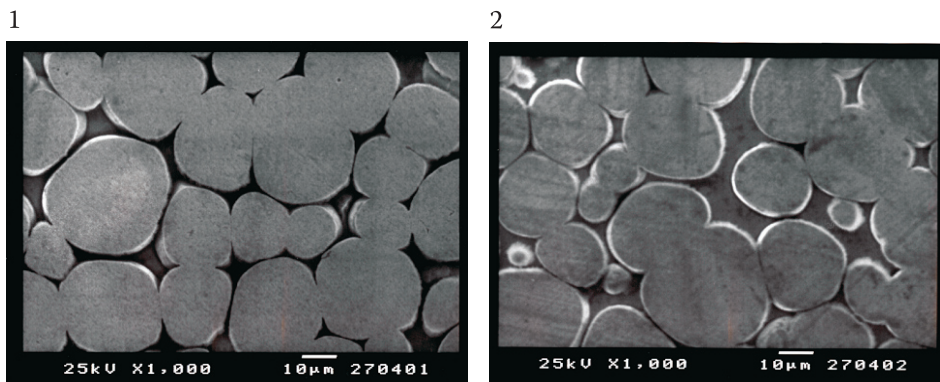
Spieki spiekane z fazą ciekłą w temperaturze 1480°C w próżni, jak widać z wykresu (rys. 6), charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością niż te, które spiekane były w temperaturze 1300°C. Podobny efekt przynosi zwiększenie intensywności oddziaływania mechanicznego na proszek podczas mieszania. Natomiast wydłużenie czasu mieszania powyżej 60 h obniża tę właściwość.

Poniżej przedstawione zdjęcia (rys. 7) obrazujące mikrostrukturę spieków ciężkich po spiekaniu z fazą ciekłą świadczą o tym, że wraz ze wzrostem czasu mieszania potęguje się efekt wystąpienia zjawiska syntezy mechanicznej (MA).



Rys. 6. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek w funkcji czasu mieszania [5]

Na przedstawionych zdjęciach widać typową mikrostrukturę metalu ciężkiego, przedstawiającą ziarna wolframu w otoczeniu fazy wiążącej Ni-Fe-W; porowatość spieków jest niezauważalna.



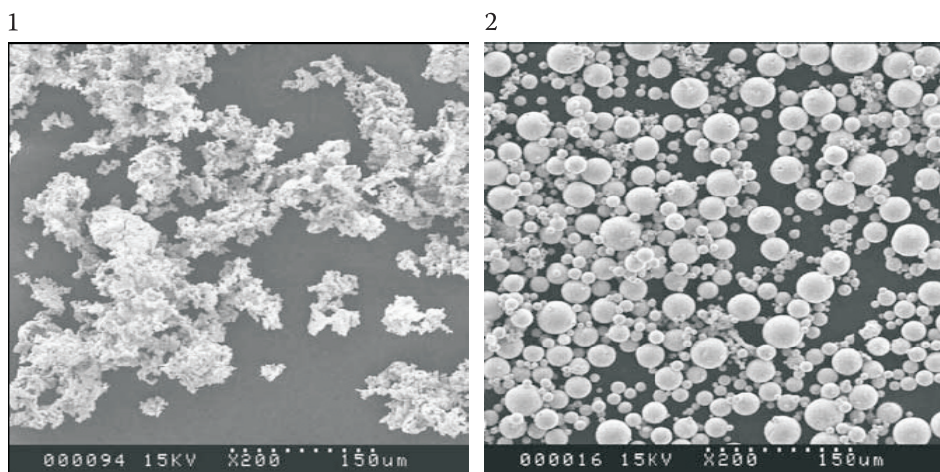
Rys. 7. Spieki końcowe (1480°C w próżni), stosunek masy kul do masy wsadu 10/1: 1 — czas mieszania 20 h; 2 — czas mieszania 80 h (pow. 1000x) [5]

3.2. Metoda aktywowania proszków w strumieniu plazmy

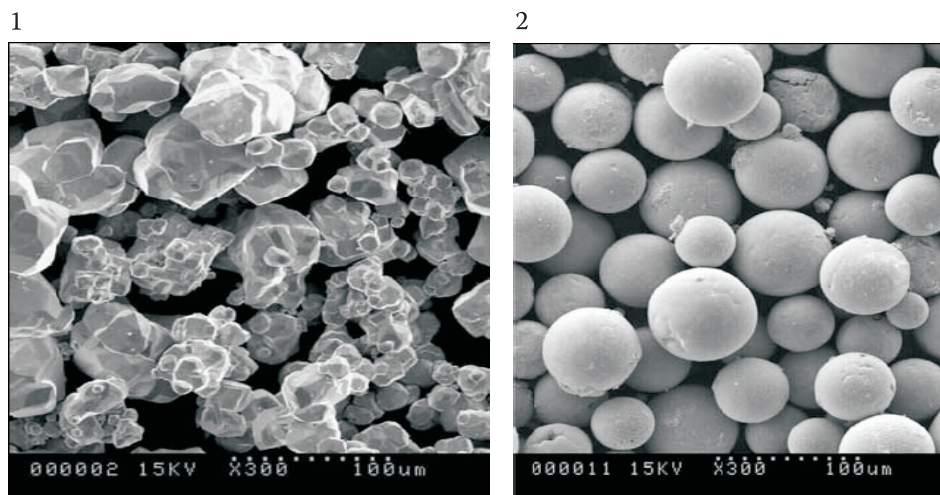
Nowoczesną metodą przygotowania mieszanki proszkowej, mającą wpływ na efekt spiekania, jest aktywowanie plazmą niskotemperaturową. Istota tego procesu polega na sferoidyzacji i stopowaniu proszków w wyniku działania na nie plazmy [10, 11]. Tą metodą produkuje się proszki z następujących materiałów: Ni, Co, Cu, Zr, Al, SiO₂, ZrO₂,

Al_2O_3 , WC. Ten sposób stosuje się również do sferoidyzacji i stopowania proszków o wysokiej temperaturze topnienia np. W, Mo, Re i inne.

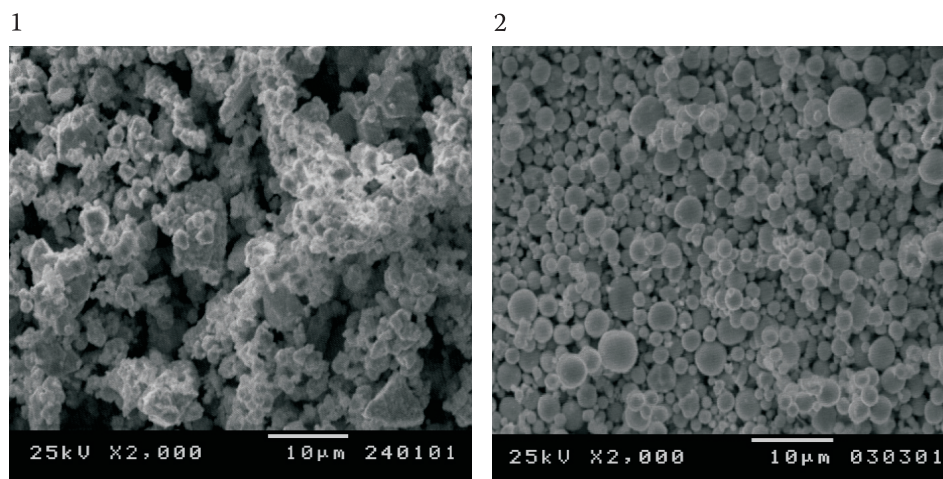
Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono efekt sferoidyzacji proszków renu i wolframu za pomocą palnika do natryskiwania plazmowego proszków PN-110. Cząstki tych proszków po przejściu przez strumień plazmy były gwałtownie chłodzone w wodzie. W trakcie procesu przyjmowały idealny okrągły kształt, jednocześnie



Rys. 8. Proszek renu: 1 — proszek w stanie wyjściowym; 2 — proszek po procesie sferoidyzacji (pow. 200x) [9]



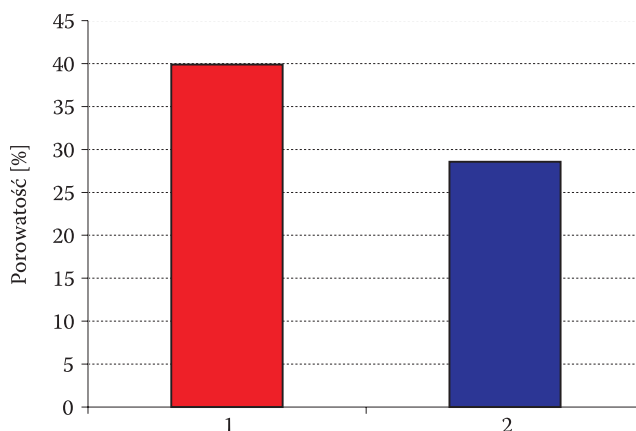
Rys. 9. Proszek wolframu: 1 — proszek w stanie wyjściowym; 2 — proszek po procesie sferoidyzacji (pow. 300x) [9]



Rys. 10. Mieszanka 95W-5Re po mieszanii 10 h w młynku planetarnym: 1 — proszek w stanie wyjściowym; 2 — proszek po procesie sferoidyzacji (pow. 2000x)

zwiększając swoją średnicę, w stosunku do wielkości wyjściowej, w wyniku łączenia cząstek w trakcie ich lotu.

Podobny efekt można uzyskać dla mieszanek tych proszków. Potwierdzają to zdjęcia przedstawione na rysunku 10.



Rys. 11. Porowatość spieków 95W-5Re: 1 — spiek uzyskany z mieszanki 95W-5Re; 2 — spiek uzyskany z mieszanki po spiekanii 95W-5Re po sferoidyzacji plazmowej

W trakcie procesu nagrzewania w strumieniu plazmy, a następnie stygnięcia, zachodzą charakterystyczne zjawiska, do których należą: topienie, parowanie poszczególnych ziaren proszku, a także sferoidyzacja uprzednio stopionych czą-

stek. Może przy tym następować ich łączenie oraz kondensacja, której towarzyszy tworzenie się bardzo drobnych cząstek. W trakcie gwałtownego stygnięcia proszku (np. podczas chłodzenia w wodzie), następuje generowanie dużych naprężeń wewnętrznych, co może być korzystne przy zastosowaniu takiego materiału do wytwarzania wyrobów z proszków spiekanych. Potwierdzają to badania spieków wykonanych z mieszanki proszków modyfikowanej plazmowo (rys. 11). Przedstawiono tutaj wyniki badań wykonywania spieków z mieszanki 95W-5Re, przygotowanej dwoma sposobami. W pierwszym obydwie składniki mieszano w młynku kulowym, w drugim — mieszkę sferoidyzowano za pomocą strumienia plazmy. Następnie prasowano w prasie izostaticznej pod ciśnieniem 300 MPa, spiekano wstępnie w atmosferze zdysocjowanego NH_3 w temperaturze 1150°C i spiekano ostatecznie z fazą ciekłą w próżni w temperaturze 1700°C.

2. Wnioski

Celem niniejszego artykułu była analiza wpływu metody przygotowania mieszanki proszkowej na efekt spiekania aktywowanego metali ciężkich. Dokonano przedstawienia różnych metod aktywowania mieszanki proszkowej na podstawie dostępnej literatury krajowej i zagranicznej oraz badań przeprowadzanych w Wojskowej Akademii Technicznej. Każda z tych metod wpływa pozytywnie na końcowy efekt spiekania metali ciężkich. Wyniki badań wskazują, że za pomocą aktywacji mieszanki następuje zwiększenie współczynnika dyfuzji, a przez to ma miejsce zwiększenie szybkości przenoszenia masy w procesie spiekania.

Z przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

1. Przez odpowiedni dobór parametrów i sposobu przygotowywania mieszanki proszkowej można znacząco wpływać na końcowe właściwości spieków ciężkich z osnową wolframową. Połączenie procesu syntezy mechanicznej, wysokoenergetycznego mielenia, maksymalnej jednorodności mieszanki dla danych warunków, wpływu ośrodka ciekłego oraz zdefektowania struktury pozwala uzyskać wysokie właściwości końcowe.
2. Badania morfologii mieszanek proszkowych wskazują na wystąpienie zjawiska syntezy mechanicznej (MA), dla mieszanek przy stosunku masy kul do masy wsadu 2:1 obserwuje się ten proces po przekroczeniu 60 h mieszania. Dla mieszanki przy stosunku 10:1 jest on już widoczny wyraźnie po 20 h mieszania.
3. Modyfikacja proszków w strumieniu plazmy intensyfikuje proces spiekania, dzięki czemu można uzyskać materiał o większej gęstości. Przyczyną tego może być aktywowanie proszku przez generowanie w nich dużych naprężeń wewnętrznych.

Przedstawione w artykule informacje stanowią część pracy naukowej finansowanej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2010 jako projekt badawczy rozwojowy Nr R 00 024 02.

Artykuł wpłynął do redakcji 26.05.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2008 r.

LITERATURA

- [1] M. KONIECZNY, *Badania dotyczące zastosowania proszków stopowych Ni-Fe przy produkcji spiekanych rdzeni pocisków podkalibrowych*, praca dyplomowa pod kierownictwem J. Michałowskiego, WAT, 2001, 1-166.
- [2] W. RUTKOWSKI, *Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien*, PWN, Warszawa, 1977, 159-203.
- [3] A. BUKAT, W. RUTKOWSKI, *Teoretyczne podstawy procesów spiekania*, Wyd. Śląsk, 1974, 157-172.
- [4] G. W. SAMSONOW, W. I. JAKOWLEW, *Aktiwirowanie procesu spiekania wolframa miedziami grupy żelaza*, Poroszkowaja mietalurgija, 1, 1970, 37-44.
- [5] H. CIUPA, *Wpływ warunków przygotowania mieszanek proszkowych na wybrane właściwości spieków ciężkich przeznaczonych na rdzenie pocisków*, praca dyplomowa pod kierownictwem J. Michałowskiego, WAT, 2004, 1-151.
- [6] G. W. SAMSONOW, *Electronic theory of sintering. Physics of sintering*, Special issue, Second International Round Table Meeting, 3, 1971, 327-369.
- [7] *Metal Powder Raport, Milling atmosphere has important role in MA powder production*, February 1994.
- [8] *Metal Powder Raport, Mechanical alloying research broadens its shape*, January 1994.
- [9] W. WŁODARCZYK, M. MICHAŁOWSKI, J. PIĘTASZEWSKI, A. JACKOWSKI, *Sposób wytwarzania spieków ciężkich z osnową wolframową*, Zgłoszenie Patentowe, U.P.R.P P 351291 2001.
- [10] *Metal Powder Raport, Plasma power can make better powders*, May 1994, 16-22.
- [11] T. MAJEWSKI, A. DĘBSKI, *Badania procesu sferoidyzacji proszku wolframu i molibdenu w strumieniu plazmy*, Biul. WAT, 54, 3, 2007, 181-196.

E. WŁODARCZYK, M. KONIECZNY, T. MAJEWSKI

Influence of preparation method of mixed powder on effect of activated heavy metals sintering

Abstract. Various methods of mixed powder preparation and their influence on activated sintering of heavy metals were described in this paper. The subject was based on the data available from national and foreign literature and was engaged in scientific research. Findings of the tests showed that mixed powders activation had a positive influence on activated sintering of heavy metals. It is related mainly with increase in a diffusion coefficient and mass transport in a sintering process.

Conclusions. The test results showed good influence of activating mixed powder on increase in diffusion coefficient and mass transport in the activated sintering process. Especially, interesting results obtained by application of a phenomenon of plasma and mechanical alloying to obtain material about noteworthy physicochemical properties favourable to heavy metals.

Keywords: sintering, sinters, heavy metals, sintered metal

Universal Decimal Classification: 621.762

