

## ANALIZA MIKROSTRUKTURY WARSTW POROWATYCH NANOSZONYCH W PROCESIE MIKROSPAWANIA

### Streszczenie

Celem pracy było przeprowadzone badania mikrostruktury warstw porowatych. W części przeanalizowano skład chemiczny oraz strukturę napawanych powierzchni, które posłużyły do dalszych badań.

Dla scharakteryzowania właściwości uzyskanej napownicy porowatej zostały przeprowadzone badania własności mechanicznych - pomiar mikrotwardości oraz obserwacja mikrostruktury na zglądach metalograficznych za pomocą mikroskopu metalograficznego.

Obserwację wykonano na zglądach trawionych. Została przeprowadzona analiza liniowa dzięki której został otrzymany rozkład stężenia wybranych pierwiastków rozmieszczonych wzdłuż tej linii.

### WSTĘP

Silnie porowate materiały o otwartych komórkach na bazie różnych metali i stopów znajdują się w zakresie rosnącego zainteresowania zarówno badaczy jak i przemysłu [1,2]. Metalowe pianki o otwartych komórkach z ich szczególnymi właściwościami strukturalnymi są atrakcyjnymi kandydatami do szerokiej gamy zastosowań w dziedzinie nośników katalizatorów, procesów i technologii energetycznych. [3,4,5] Opisano badania efektów nowej technologii wytwarzania przeznaczanej do produkcji pianek z metali, stopów, związków międzymetalicznych. Pianki metalowe mogą zostać utworzone przez typowe rodzime metale, takie jak Al, Cu i inne. [6,7,8] Przedmiotem tego doświadczenia było określenie parametrów wyprodukowanych metalowych pianek porowatych przez redukcję tlenków metali w czasie spiekania. Mieszanie spieka się w atmosferze zdysocjowanego amoniaku. Pianka Fe została przygotowana według sposobu opisanego w polskim opisie patentowym nr 199720. [9], co pozwala na komponowanie nieregularnych struktur komórkowych z porów otwartych lub zamkniętych. Zakres porowatości zależy silnie od użytych materiałów, - rozmiar cząstek i rodzaj materiału w postaci cząstek. Jednak istotny wpływ na porowatość ma stosunek masy proszku tlenku metalu oraz masy proszku matrycy, który jest podstawową strukturą wytwarzanych spieków. [10] Istnieje szeroki zakres możliwych zastosowań dla takich materiałów, np. jako wymienniki ciepła, filtry lub katalizatory. Materiał piankowy może być ułożony i spiekany na podłożu metalowym i do struktur warstwowych. Porowate warstwy utworzono z mieszaniny proszku – ASC 100.29, ASC 100.24, Distaloy SE i tlenku żelaza różnych granulacji techniką mikrospawania – mikronapawania i redukcji w atmosferze zdysocjowanego amoniaku.

### 1. MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ I STSOWANE PROCEDURY BADAWCZE

#### 1.1. Materiały porowate

W celu określenia podstawowych parametrów geometrycznych takich jak porowatość, grubość warstwy i rozkład wielkości porów, a także pomiarów twardości warstw i ich morfologii wykonano szereg obserwacji metalograficznych na trzech wybranych materiałach.

Jako materiał podstawowy została zastosowana płytka ze stali S235JR.

Jako materiał napawany zostały użyte pasty wykonane z mieszaniny oleju silikonowego oraz:

- proszku żelaza NC 100.24,

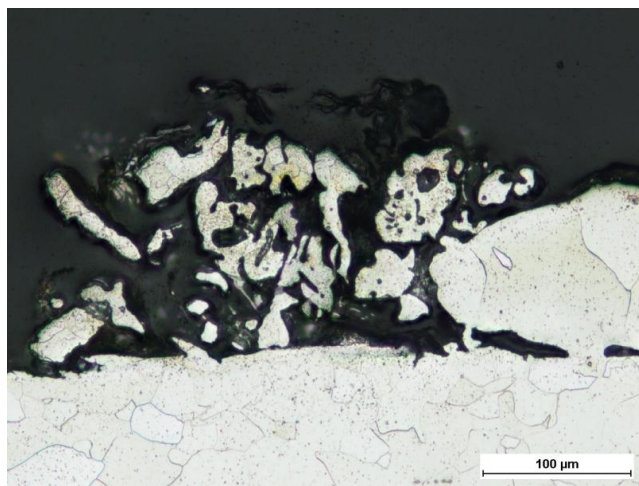
- proszku żelaza ASC 100.29,
- proszku Distaloy SE.

Dodatkowo do proszków zostały w mieszane materiały dodatkowe: tlenek żelaza  $Fe_2O_3$  oraz proszek miedzi Cu. Domieszka  $Fe_2O_3$  została wprowadzona w celu uzyskania jak największej porowatości materiału.

#### Badania mikrostruktur z zastosowaniem mikroskopii optycznej

Próbki zostały zainkludowane pod ciśnieniem w żywicy epoksydowej w celu wykonania zglądów metalograficznych. Następnie próbki zostały wyszlifowane, wypolerowane i wytrawione nitałem (2%  $HNO_3$  w  $C_2H_5OH$ ). Obserwacja zglądów została wykonana za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse MA200, wraz z systemem analizy obrazu NIS 4.20. Maksymalne powiększenie wynosiło do 1000x.

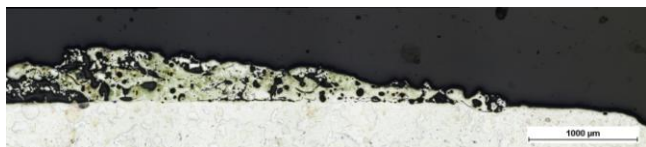
#### Mikrostruktura warstwy wierzchniej z proszkiem ASC 100.24



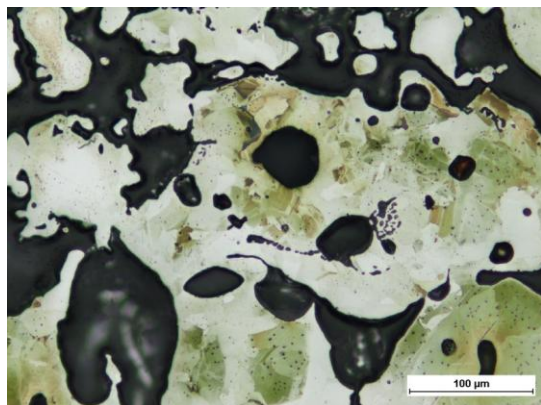
Rys. 1. Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku NC 100.24 po trawieniu nitałem, powiększenie 200x

Obserwacja mikrostruktury porowatej warstwy wierzchniej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku NC 100.24 pozwala stwierdzić, że materiał ten nie dał zadowalających wyników. W warstwie tej występuje zbyt duża ilość porów otwartych. Dodatkowo pory są nierównomiernie rozmieszczone.

**Mikrostruktura warstwy wierzchniej z proszkiem ASC 100.29**



**Rys. 2.** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku ASC 100.29 po trawieniu nital-em, powiększenie 50x



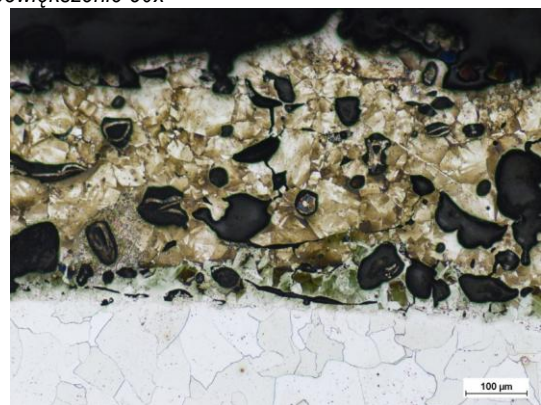
**Rys. 3.** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku ASC 100.29 po trawieniu nital-em, powiększenie 200x

Obserwacja mikrostruktury porowatej warstwy wierzchniej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku ASC 100.29 pozwala stwierdzić, że materiał ten również nie dał oczekiwanych wyników. Jednakże w warstwie tej występuje o wiele więcej porów zamkniętych niż w warstwie wykonanej na bazie pasty z proszkiem NC 100.24. Wadą jest to, że pory są rozmieszczone bardzo nierównomiernie. Na powierzchni warstwy wierzchniej znajdują się zarówno duże obszary bez porów, jak i obszary z dużą ich ilością. Na niekorzyść działa także fakt, iż poszczególne pory bardzo różnią się między sobą wielkością i kształtem.

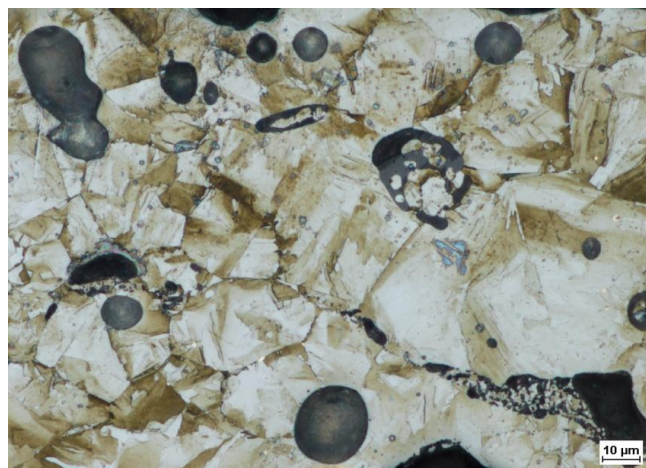
**Mikrostruktura warstwy wierzchniej z proszkiem Distaloy SE**



**Rys. 4.** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku Distaloy SE po trawieniu nital-em, powiększenie 50x



**Rys. 5.** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku Distaloy SE po trawieniu nital-em, powiększenie 100x

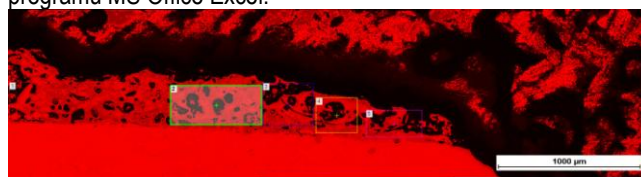


**Rys. 6.** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku Distaloy SE po trawieniu nital-em, powiększenie 500x

Obserwacja mikrostruktury porowatej warstwy wierzchniej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku Distaloy SE pokazała, że materiał ten pozwala na wytworzenie warstwy o zadowalających parametrach geometrycznych na przekroju próbki. W warstwie tej zdecydowanie przeważa ilość porów zamkniętych, których wielkość waha się od 1 µm do 100 µm. Pory rozmieszczone są dość równomiernie, na powierzchni próbki nie widać wielu porów otwartych. Widoczne są również mostki łączące porowatą warstwę wierzchnią z powierzchnią podłoża ze stali. Należy zauważyć, że niejednorodne rozmieszczenie porów było spowodowane różnorodnością wielkości cząstek składających się na proszek.

**1.2. BADANIE POROWATOŚCI WARSTW WIERZCHNICH**

W badaniach ograniczono się do analiz porowatości na przekroju dla warstwy mikroporowatej powstałej na bazie proszku Distaloy SE, jako rokującej najlepiej w przypadku dalszych eksperymentów. Obliczenie porowatości odbyło się przy użyciu cyfrowego systemu analizy obrazu NIS 4.20. Dokonano pomiaru porowatości na zdjęciu złożeniowym z mikroskopu Nikon Eclipse MA200. Oznaczono poszczególne fragmenty, tak zwane Region of Interest (ROI), tak aby obszar nie wykraczał poza badany materiał, gdyż wówczas otrzymany wynik byłby błędny. Przeanalizowano pojedynczo każdy z zaznaczonych obszarów, a następnie wyniki wyeksportowano do programu MS Office Excel.



**Rys. 7.** Badanie porowatości warstwy wierzchniej na przykładzie próbki z proszkiem Distaloy SE

Wyniki badania porowatości warstw porowatych warstw wierzchnich:

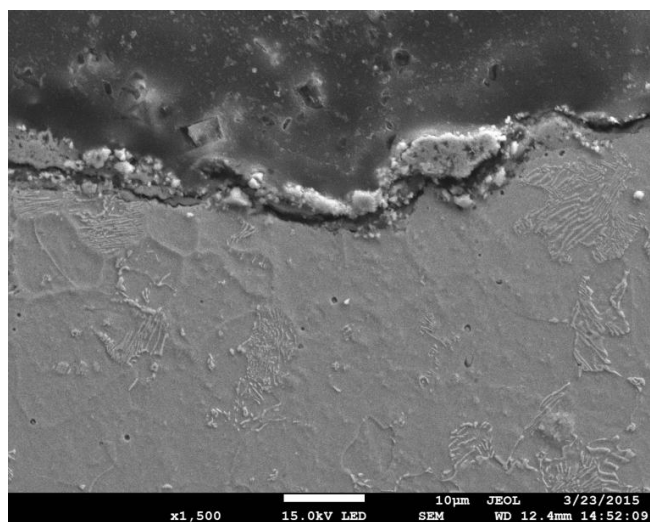
- dla próbki z proszkiem NC 100.24: 41%
- dla próbki z proszkiem ASC 100.29: 57%
- dla próbki z proszkiem Distaloy SE: 64%

**1.3. BADANIE MIKROSTRUKTURY PRÓBKII (SEM)**

Obserwacje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i mikrosondy elektronowej EDS miało na celu dokonanie obserwacji w większych powiększeniach stref dyfuzji i sprawdzenie dystrybucji poszczególnych pierwiastków w przekroju warstwy. Analizy te mają istotny wpływ na ocenę porowatej warstwy wierzchniej.



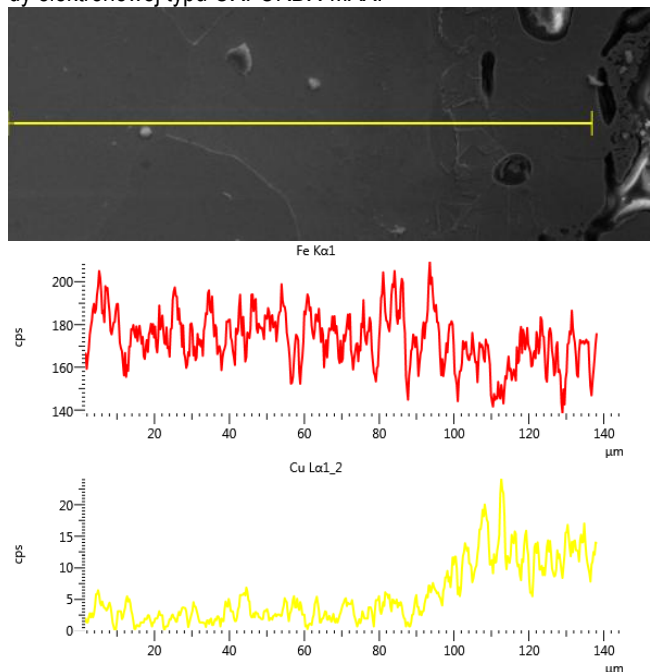
niej. Obserwacji dokonano na mikroskopie Jeol JSM 7100F z zimną emisją polową. Zainkludowane preparaty zostały napyłone węglem i poddane obserwacji i analizom EDS.



**Rys. 8** Mikrostruktura warstwy porowatej wykonanej przy użyciu pasty z oleju silikonowego i proszku Distaloy SE po trawieniu nitem, powiększenie 1500x

### Analiza liniowa

Analiza liniowa przeprowadzona została wzdłuż wybranej linii na powierzchni próbki. Wynikiem tego otrzymano rozkład wybranych pierwiastków. Analizę przeprowadzono przy użyciu mikrosondy elektronicznej typu OXFORDX-MAX.



**Rys. 9.** Analiza liniowa SEM

Podczas obserwacji SEM i badania mikrosondą EDS nie zauważono znaczącej dyfuzji napawanej warstwy wierzchniej do materiału podłoża. Jedyną zauważalną zmianą w rozkładzie Cu wystąpiła na granicy warstwy wierzchniej i podłoża. Mieszanina uzyskana na bazie proszku Distaloy SE miała większą zawartość Cu w porównaniu do tych na bazie proszków NC100.24 i ASC100.29. Powodem tego jest fakt, iż w składzie proszku Distaloy SE znajduje się około 1,5 % Cu. Dyfuzja wystąpiła na głębokości ok. 30–40 µm i odbyła się ona podczas procesu mikrosparwania w kierunku stali S235JR.

### Badanie mikrotwardości

Podczas badania mikrotwardości metodą Vickersa dokonane zostały pomiary pod obciążeniem 100G(0,98N) przez 15s. Wyniki pomiarów mikrotwardości zostały przedstawione w tabeli 1:

**Tab. 1.** Wyniki pomiarów mikrotwardości

Rodzaj proszku	NC 100.24	ASC 100.29	Distaloy SE
Materiał rodzimy	153,4 HV	162,3 HV	122,5 HV
Warstwa porowata	115,4 HV	225,3 HV	376,6 HV
Warstwa porowata	121,1 HV	216,9 HV	410,6 HV

Po przeanalizowaniu wyników pomiarów mikrotwardości stwierdzono, że porowate warstwy wierzchnie wytworzone na bazie oleju silikonowego i proszków NC 100.24 oraz ASC 100.29 ich twardość jest mniejsza w porównaniu do twardości warstwy wytworzonej na bazie proszku Distaloy SE.

## 2. REZULTATY BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Znaczna rozbudowa powierzchni wewnątrz struktury została osiągnięta. Należy zauważyć, że niejednorodna dystrybucja porów, powstała ze względu na różnorodność wielkości cząstek kompozycji proszkowej. Można zaobserwować mostki łączące porowatą warstwę z powierzchnią podłoża stalowego. Została przeprowadzona analiza ilościowa mikrostruktury próbki SE w celu określenia jej porowatości. Pięć obszarów tak zwanych (ROI) - obszarów będących przedmiotem zainteresowania - zostały przeanalizowane. Średnia Porowatość wynosiła 64%. Rys. 7. pokazuje lokalizację ROI dla analizowanych próbek SE. W przypadku innych próbek analizy wykazały, że średnia porowatość wynosiła od 57% dla kompozycji ASC 29 i od 41% dla kompozycji ASC 24. Wynikają one głównie z kształtu ziaren proszku ASC100.29 i ASC 100.24. Jest to konieczne do kompozycji opartych na ASC 100.24 użyć najmniejszego zużycie energii podczas procesu osadzania i stosunkowo długi impuls. Technologia wytwarzania pianki takiej morfologii jest znacząco różna od innych opisanych struktur [11,12]. Najbardziej podobna technologia wytwarzania pianki Fe opisane w literaturze [13,14], daje strukturę o znacznie większych rozmiarach porów. W pracy [14,15] autorzy zastosowali dodatkowego środka spieniającego, aby uzyskać większą porowatość. Było to konieczne ze względu na szczególny cel stosowania pianki metalowej. Inne metody wytwarzania materiałów porowatych także może produkować materiały makroskopowe posiadające pory jak [16] i inne. Podczas obserwacji SEM i EDS nie zauważono znaczącej dyfuzji stopu napawanego z mieszaniny SE do materiału podłoża. Jedyną zauważalną zmianą było zwiększenie ilości Cu na granicy napoiny. Mieszanina SE miał większą ilość miedzi w stosunku do wartości reprezentowanych przez mieszaniny proszku ASC; ASC,- 24 i 29, ponieważ to Distaloy SE miał w swym składzie około 1,5% Cu. Dyfuzja nastąpiła na głębokość około 30-40 µm. Podczas mikrosparwania proces dyfuzji Cu odbył się w kierunku S235. Należy dodać, że strefa dyfuzyjna jest bardzo mała. Autorzy w innych swoich pracach podejmują problem wytwarzania warstw porowatych na podłożach metalowych.[17,18]

### PODSUMOWANIE

Dokonując analizy powyższych wyników można jednoznacznie stwierdzić, iż uzyskanie porowatych warstw wierzchnich metodą napawania z użyciem mikrosparwania opornościowo-impulsowego jest obiecującym sposobem. Kluczowym elementem jest dobór odpowiednich materiałów do wytworzenia napawanej pasty. Spośród mieszanin użytych w niniejszej pracy, tą o najlepszych właściwościach okazała się pasta składająca się z oleju silikonowego oraz proszku Distaloy SE (firmy Höganäs) z dodatkiem 12% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 6%

Cu. Warstwa wierzchnia wytworzona z tej mieszaniny cechowała się przeważającą ilością porów zamkniętych o dość równomiernym rozmieszczeniu. Wyniki badań analizy liniowej wskazują na brak znaczącej dyfuzji napawanej warstwy wierzchniej do materiału podłoża. Jedyna zauważalna zmiana w rozkładzie Cu wystąpiła na granicy warstwy wierzchniej i podłoża. Dyfuzja zaszła podczas procesu mikrosparwania, w kierunku stali S235JR stanowiącej podłoże pod napawaną warstwę i wystąpiła na głębokości ok. 30-40  $\mu\text{m}$ . Badanie mikrotwardości pokazało, że uzyskana warstwa wierzchnia wykazuje zadowalające właściwości mechaniczne.

## BIBLIOGRAFIA

- M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley. Metal Foams: A Design Guide; Butterworth-Heinemann 2000.
- Davies G.J., Zehn S. Review Metallic foams: their production, properties and applications, Journal of Materials science 18 (1983) p. 1899-1911
- Wójcik T.M. Experimental investigations of boiling heat transfer hysteresis on sintered, metal-Fibrous porous structures, Experimental Thermal and Fluid Science 33 (2009) p. 397-404
- Wójcik T.M. Heat transfer enhancement and surface thermo stabilization for pool boiling on porous structures, EPJ Web of Conferences 25 01100 (2012)
- Calvo S., Beugre D., Crine M., Léonard A., Marchot P., Toye D., Phase distribution measurements in metallic foam packing using X-ray radiography and micro-tomography, Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 1030-1039
- Parvanian A.M., Sadatfar M., Panjepour M. Kingston A., Sheppard A.P. The effects of manufacturing parameters on geometrical and mechanical properties of copper foams produced by space holder technique. Materials and Design 53 (2014) p. 681-690
- Parvanian A.M., Panjepour M., Mechanical behavior improvement of open pore copper foams synthesized through space holder technique., Materials and Design 49 (2013) p. 834-841
- Hangai Y., Zushida K., Fuji H., Ueji R., Kuwazuru O., Yosikawa N. Friction powder compaction process for fabrication open celled Cu foam by sintering – dissolution process route using NaCl space holder, Material Science & Engineering A 585 (2013) p. 468-474
- Chatys R., Depczyński W., Żórawski W.: „Sposób wytwarzania struktur porowatych”, Patent RP nr 199720
- Depczyński W., Sintering of copper layers with a controlled porous structure, Metal 2014: 23RD International Conference on Metallurgy and Materials Pages: 1219-1224 Published: 2014
- Maire É., Adrien J., Petit C. Structural characterization of solid foams, C.R. Physique - article in press in 2014
- Bekoz N., Oktay E., Mechanical Properties of low alloy steel foams: Dependency on porosity and pore size. Materials Science and Engineering A 576 (2013) 82-89
- Murakami T., Ohara K., Narushima T. Ouchi C., Development of a New Method for Manufacturing Iron Foam Using Gases Generated by Reduction of Iron Oxide, Materials Transactions, Vol. 48, No. 11 (2007) pp. 2937 to 2944
- Choi J. H., Jeong E.-M., Park D., Yang S., Hahn Y.-D., Yun J.-Y., The Effect of Fe and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Mixing Ratios on the Pore Properties of Fe Foam Fabricated by a Slurry Coating Process., J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 4, 2014
- Jin Ho Choia, Sangsun Yanga, Yang-Do Kimb\*, and Jung-Yeul Yun.; The Effect of Binder Content for the Pore Properties of Fe Foam Fabricated by Slurry Coating Process, J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 20, No. 6, 2013
- Bednarova V., Lichy P. Lana I., Elbel T., Casting routes porous metals with regular and irregular structure, International conference Metal 2013 Brno
- Wójcik T.M., Poniewski M., Dziadoń A. Depczyński W. Experimental investigation of Boiling Heat Transfer on New Porous Coverings, Heat Transfer and Renewable of Energy 2008 p. 403-410.
- Młynarczyk P., Depczyński W. The Selected Properties of Fusion of Fe Foam and Sheet Metal with Use of the Nd: YAG Laser: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Tom: 65, Zeszyt: 2, Strony: 68-7 rok 2014

## ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE OF POROUS LAYERS OBTAINED USING MICROWELDING PROCESS

### Abstract

*The paper describes the study of porous layers formation process made with Fe on the carbon steel base. To form the layer there was used method of consisting combination of pulse microwelding paste layer on the S235 steel surface. The paste layer was combined as a mixture of different powders like Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Cu and mineral oil. The resistive pulse microwelding techniques were applied on the layer. Whole process of applying layers was controlled manually. The deposit was sintered with reduction oxides in dissociated ammonia. There was prepared mixture of iron powder ASC 100.29, ASC 100.24, Distaloy SE (source: the Höganäs company) and iron oxide in various compositions. To mixtures there were also added Cu, in order to improve the layer properties after sintering. The layers were investigated with metallographic methods and EDS analyses. Using EDS analysis, there were identified a types of alloying elements and the extent of diffusion from Fe foam into to S235 steel. Also, there was investigated microhardness by Vickers method. Microscopic examination was carried out to examine the structure of formed layers. Image analysis methods were used to measure the size of the cross-section porosity. Studies have determined basic quality parameters of the covered layers.*

Autorzy:

dr inż. **Wojciech Depczyński** – Politechnika Świętokrzyska, Katedra Techniki Komputerowych i Uzbrojenia Zakład Materialoznawstwa i Technologii Amunicji, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, wdep@tu.kielce.pl

mgr inż. **Piotr Młynarczyk** – Politechnika Świętokrzyska, Katedra Techniki Komputerowych i Uzbrojenia Zakład Materialoznawstwa i Technologii Amunicji, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, p.mlynarczyk@tu.kielce.pl

dr hab. inż. **Sławomir Spadło** prof. PŚK – Politechnika Świętokrzyska, Katedra Techniki Komputerowych i Uzbrojenia, Zakład Materialoznawstwa i Technologii Amunicji, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, sspadlo@tu.kielce.pl

mgr inż. **Ewelina Ziach** – Politechnika Świętokrzyska, Katedra Techniki Komputerowych i Uzbrojenia, Zakład Materialoznawstwa i Technologii Amunicji, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, ewelina.ziach@gmail.com