

Mikrostrukturne značilnosti vakuumskega spoja volfram karbidnih zrn s konstrukcijskim jeklom

Microstructural Characteristics of Vacuum Brazing of WC-Co Particles and Structural Steel with Cu-based Brazing Alloy-powder

Šuštaršič B¹, V. Leskovšek, A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Volfram karbid s kobaltom kot kovinsko osnovo (WC-Co), poznan kot trda kovina, karbidna trdina ali tudi pod tržnim imenom WIDIA, je eden najstarejših in v praksi najpogostejše uporabljenih kompozitov namenjenih izdelavi obrabno odpornih plasti in predvsem sintranih rezalnih orodij. Odpadno trdo kovino izrabljenih sintranih rezalnih orodij je možno tudi zdrobiti ter relativno groba in ostroroba zrna WC-Co kompozita uporabiti za izdelavo različnih brusilnih plošč, ki se hitro in enostavno pritrjuje na priročne brusilke. Zrna trde kovine enakomerno nanesemo na predhodno oblikovano ploščo iz konstrukcijskega jekla. Difuzijsko vezavo zrn s kovinsko osnovo dosežemo z vakuumskim spajkanjem. Pri tem se najpogostejše kot dodajno sredstvo (spajka) uporabljajo kovinski prahovi na osnovi bakra. V lesni industriji, kamnoseštvu, gumarstvu in usnjarstvu je pogosto treba hitro in enostavno očistiti oziroma obrusiti površino nekega polizdelka v vmesnih fazah proizvodnje. Tudi v živinoreji počasi opuščajo zamudno rezanje živalskih kopit in ga nadomeščajo z brušenjem s priročno brusilko. Takšna brusilna plošča je lahko tudi doma vsestransko uporabno orodje. Na slovenskem tržišču so se v zadnjem času pojavila povpraševanja po tovrstnih brusih. Na IMT Ljubljana imamo dolgoletne izkušnje na področju vakuumskega spajkanja. Zato smo se na osnovi začetne vzpodbude tovarne brusov COMET Cospecial (Zreče) odločili osvojiti postopek izdelave te vrste brusnih plošč. V članku je predstavljeno raziskovalno delo vezano na postopek izdelave te vrste brusnih plošč s poudarkom na značilnostih uporabljene spajke, postopku vakuumskega spajkanja in posledično spoja trdo kovinskih zrn s kovinsko osnovo.

Ključne besede: spajke na osnovi Cu, vakuumsko spajkanje, spoj zrn karbidne trdine s konstrukcijskim jeklom, mikrostrukturne značilnosti

Tungsten carbides with Co matrix (WC-Co) are old and well known composites, referred too as cemented carbides, hard metals and known also under the trade mark name WIDIA, respectively. The most important application of cemented carbides is in the production of machining tools, as well as in the production of wear resistant parts or layers in many fields of application. Waste cemented carbide parts of worn tools (inserts, knives, drills, cutters, saws, punches, etc.) can be ground and the resulting relatively rough and sharp edged particles of the WC-Co composite can be used for the manufacturing of grind wheels which are fast and simply mounted on the electric drill. The cemented carbide particles are uniformly deposited on a clean surface of a steel base (grinding wheel) and diffusion bonding of particles with the steel base can be obtained by different methods of brazing. The most convenient brazing method is vacuum brazing and the brazing agents used are commonly Cu-based alloys-powders. In wood, stone-cutting and leather industry, as well as in rubber industry, it is often necessary (by a fast and simple procedure) either to clean or to rub off the surface of the semi-finished products during individual steps of the manufacturing procedure. Stock-farming gradually substituting for the hard and time-consuming trimming of hoofs by manual grinding. These kinds of grinding wheels also are appropriate tools for housework applications. Currently, this type of grinding tools is also increasingly in demand on the Slovenian market. The researchers of the Institute of Metals and Technologies in Ljubljana, Slovenia have many years of experience in different R&D fields concerning wear resistant materials (metal powder manufacturing, heat treatment, vacuum brazing, material development, investigations and testing, etc.). Therefore, on the basis of the initial encouragement by Slovenian grinding-stone factory COMET Cospecial (Zreče), a decision was made at the IMT Ljubljana to develop the procedure of manufacturing these types of grinding tools. In the present article, the research work concerning the procedure of manufacturing these types of grinding tools is introduced, with strong emphasis on the characteristics of the brazing agent used, the vacuum brazing procedure, as well as the resulting microstructural characteristics of the brazing joint between the hard metal particles and the structural steel base.

Key words: Cu-based brazing alloy-powders, vacuum brazing, WC-Co particles/structural steel joint, microstructural characteristics

1. Uvod

Za trdo spajkanje (angl.: brazing) sintranih karbidnih trdin (WC-Co kompozitov) ali tudi orodnih jekel na kovinsko osnovo (konstrukcijsko jeklo) se običajno kot dodajni material za spaj-

kanje uporablja tehnično čisti bakren prah^{1,2}. Proces spajkanja karbidnih trdin na jekleno osnovo s čistim Cu in s tem v zvezi potekajoče difuzijske procese ter nastanek različnih faz je v preteklosti raziskovala že vrsta raziskovalcev^{3,4}. Skupna ugotovitev večine je, da se na meji karbidne trdine tvori tanka plast intermetalne spojine bogate na Co in Fe. Pogosto se na meji s karbidno trdino pojavijo tudi pore (angl.: voids), ki zmanjšujejo

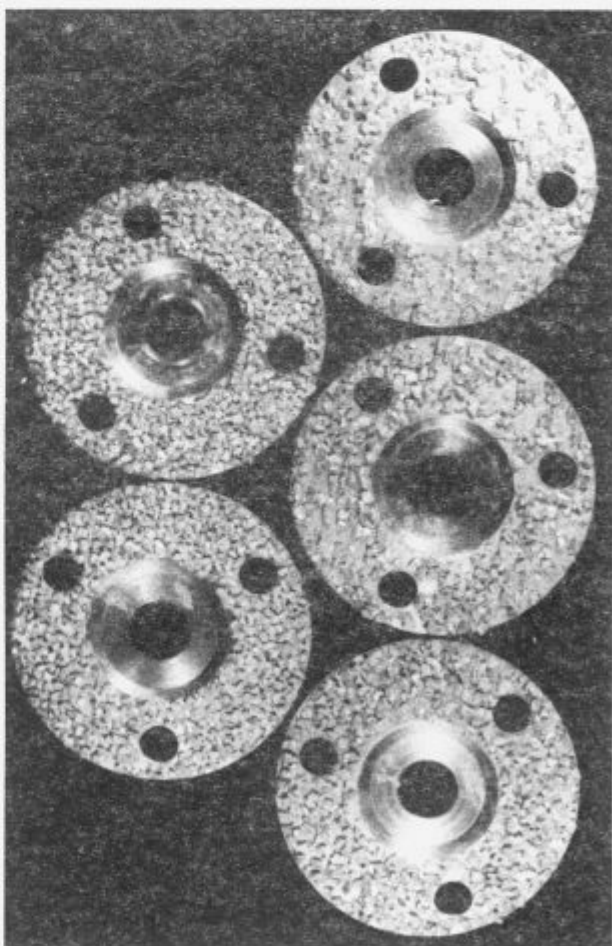
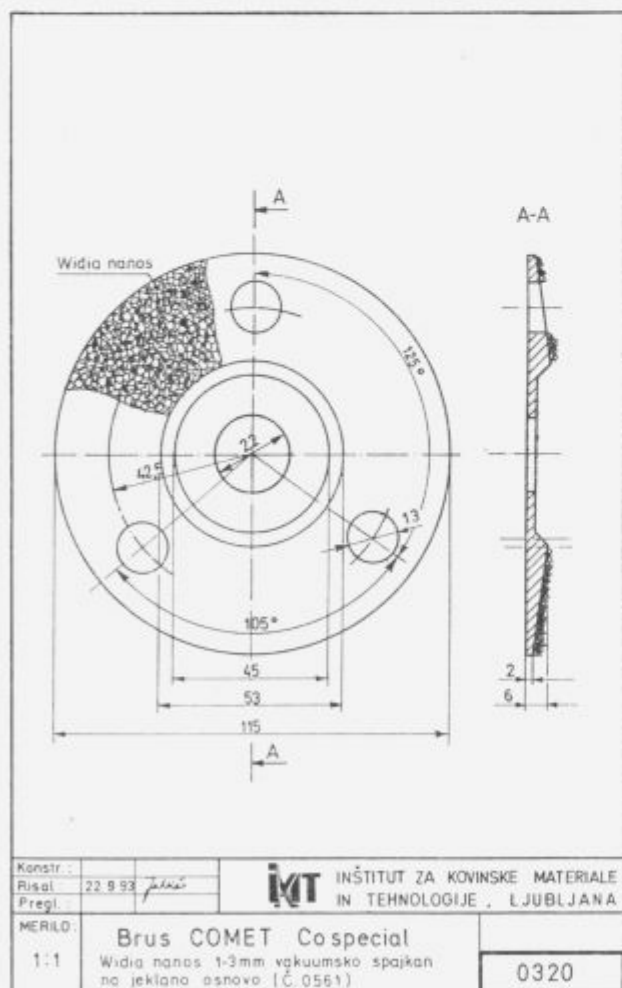
¹ mag. Borivoj ŠUŠTARŠIČ, dipl. inž.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

trdnost spajkane vezi (spoja). V našem primeru smo namesto čistega bakra (OFHC baker 99,9 mas.%) uporabili kot dodajni material za spajkanje vodno atomizirani prah - zlitino bakra z 2 mas.% Ni (Cu-2%Ni). V komercialnih katalogih^{1,2} tujih proizvajalcev spajk pogosto najdemo kot dodajna sredstva primerna za spajkanje Cu-Ni zlitine. Istočasno so tudi lastni preizkusi izdelave prahov na osnovi Cu pokazali³, da atomizacija Cu z dodatkom 2 mas.% Ni daje prah z delci kroglične oblike, ki ima ob relativno visoki nasipni gostoti in dobri tekočnosti tudi primerne velikostno porazdelitev delcev s povprečno velikostjo delcev med 40 in 70 μm . S primernim optimiranjem procesnih parametrov atomizacije^{3,4} (predvsem tlaka razprševalnega sredstva, temperature pregretja taline in premera šobe vmesne posode (angl.: tundish nozzle)) je tako možno izdelati prah z za spajkanje zahtevanimi morfološki lastnostmi. Praktični preizkusi so pokazali, da ima Cu-2%Ni vodno atomizirani prah tudi v primerjavi s čistim vodno atomiziranim Cu prahom primerljive oziroma celo nekaj boljše morfološke lastnosti. Trdo spajkanje v vakuumu naj bi tako kljub relativno visoki vsebnosti kisika (0,25 mas.%) v prahu, kar je značilnost vodno atomiziranih prahov, ob ostalih dobrih lastnostih prahu dalo kakovosten spoj med karbidno trdino in jeklom. Ob relativno dobro raziskanem procesu več fazne difuzije⁵ pri trdem spajkanju s čistim Cu nas je zanimalo, ali gre v primeru spajkanja z zlitino Cu-2%Ni za podobne pojave kot pri spajkanju s čistim Cu, ali bomo morda prišli do drugačnih ugotovitev.

2. Praktično delo in preiskave

Kot nosilec (kovinsko osnovo) ostrorobih delcev karbidne trdine smo izbrali pločevino iz jekla za poboljšanje (Č.4733 oziroma kvaliteto Železarn Ravne VCMo150 z 0,5% C, 1% Cr in 0,2% Mo). Na osnovi raziskav ocenjujemo, da bi za naš namen povsem ustrezalo mehko splošno konstrukcijsko jeklo Č.0561 (ČN 36-B z 0,2% C) ali pa konstrukcijsko jeklo Č.1530 (CK 45 z 0,45% C). Iz izbrane jeklene pločevine smo izdelali okrogle plošče standardnih dimenzij primernih za namestitve na priročno brusilko (premer cca 115 mm, debelina $2 \div 6$ mm, **slika 1**). Za nanos smo pripravili mešanico kovinskega prahu (Cu-2% Ni) frakcije $45 \div 75 \mu\text{m}$, veziva in ostrorobih delcev karbidne trdine (po ISO G10/G20 s $6\% \div 10\%$ Co in Vickersovo trdoto $1350 \div 1600$ HV) frakcije $1 \div 3$ mm. Po ročnem nanosu pripravljene mešanice na jeklene plošče smo tako pripravljene vzorce spajkali v vakuumski peči za toplotno obdelavo IPSEN VTTC-324R. Optimalne pogoje spajkanja smo dosegli pri pogojih vakuumu 10^{-3} mbara, v temperaturnem območju 1100 do 1200°C, hitrosti segrevanja cca 20°C/min. in hitrosti ohlajanja cca 3°C/min. Pri teh pogojih spajkanja ostanejo delci karbidne trdine in jeklena osnova trdni, medtem ko se spajka stali in omoči delce karbidne trdine ter površino jeklene osnove.

Iz izdelanih plošč (**slika 1 b**) smo nato izrezali vzorce za metalografske preiskave in analize v elektronskem mikroanalizatorju. Predhodno smo v optičnem in raster elektronskem

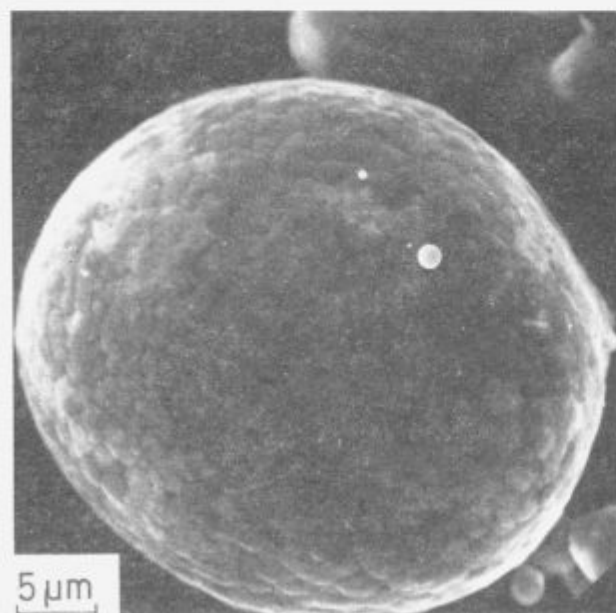
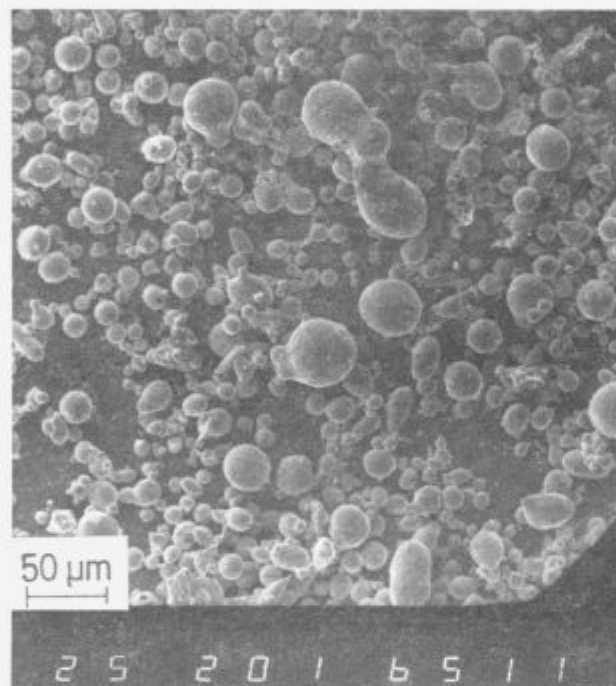


Slika 1: a) Dimenzije in b) makroskopski posnetek na IMT Ljubljana izdelanih brusnih plošč
Figure 1: a) Dimensions and b) macroscopic photos of grinding wheels produced at IMT Ljubljana

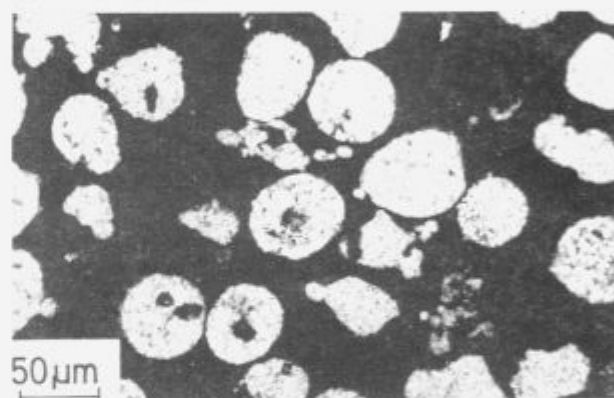
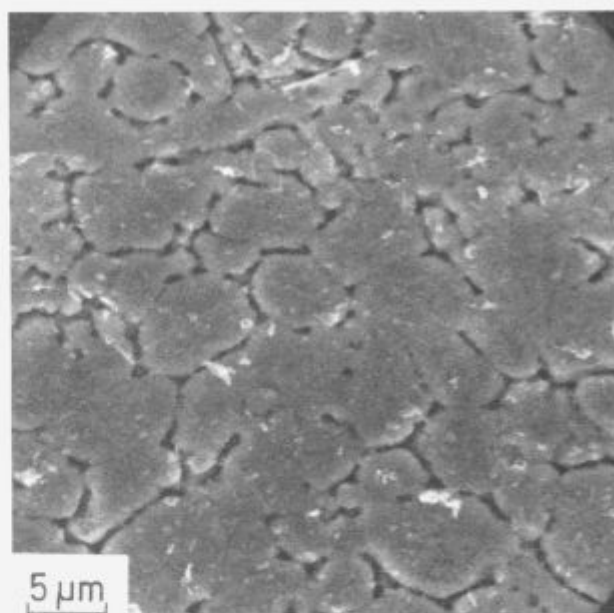
mikroskopu (SEM) pregledali tudi uporabljeni kovinski prah in zrnca karbidne trdine. Z ARL kvantometrom (tip 3460 Metal Analyzer) smo preverili kemično sestavo izbranega jekla in določili njegovo trdoto pred in po spajkanju. Vzoredno z izdelavo in analizo lastnih vzorcev smo analizirali tudi tuj vzorec brusne plošče, ki so nam ga priskrbeli v tovarni brusov COMET Cospecial Zreče.

3. Rezultati in diskusija

Vodno atomizirani prah Cu-2% Ni izdelan na IMT Ljubljana, ki smo ga uporabili kot dodajni material pri spajkanju, ima pretežno kroglično oblikovanje, rahlo površinsko oksidirane



Slika 2: SEM posnetka oblike delcev Cu-2%Ni vodno atomiziranega prahu uporabljenega kot dodajni material pri spajkanju
Figure 2: SEM micrograph of particle shape of water atomized Cu-2%Ni powder used as vacuum brazing agent



Slika 3: SEM posnetka a) hitrostrjene celične mikrostrukture delcev Cu-2%Ni vodno atomiziranega prahu b) z opazno notranjo poroznostjo

Figure 3: SEM micrograph of a) rapid solidified cellular microstructure of water atomized Cu-2%Ni powder particles b) with noticed internal porosity

delce (slika 2). Metalografske preiskave kažejo tudi rahlo notranjo poroznost delcev. Celična mikrostruktura delcev (slika 3) je posledica hitrega strjevanja med vodno atomizacijo, oziroma velikih hitrosti ohlajanja ($\approx 10^3 \div 10^4$ K/s). Hitrost ohlajanja pa je za dane pogoje atomizacije najbolj odvisna od velikosti delcev. Zaradi pravilne oblike delcev ima prah relativno visoko nasipno gostoto ($\approx 4,4$ g/cm³) in dobro tekočnost (≈ 18 sek./50 g). Visoka nasipna gostota in dobra tekočnost prahu pa sta osnovni značilnosti dobrih kovinskih prahov namenjenih spajkanju.

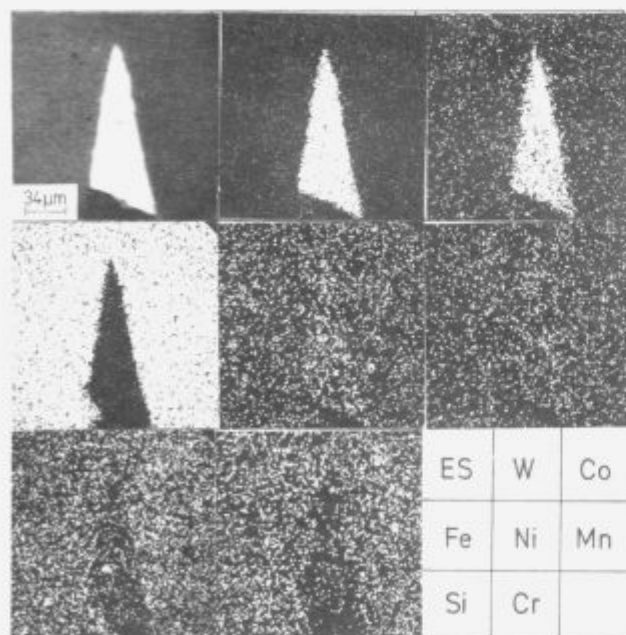
Nasipno gostoto in tekočnost prahu smo določili s Hallovim merilnikom pretoka v skladu z MPIF standardom¹⁰ (Metal Powder Industries Federation) št.: 03 in 04. Kot je bilo že omenjeno je imel prah relativno visoko vsebnost kisika. To lahko pripišemo delno površinski oksidaciji delcev zaradi oksidacije z vodno paro med atomizacijo in adsorpciji molekul kisika (zraka) na aktivni površini delcev. V zlitinah na osnovi Cu je nezamisljivo tudi delež raztopljenega kisika in oksidnih delcev Zlindre¹¹. Posamezni prispevki v celokupni vsebnosti kisika v prahu bodo še predmet naših naslednjih preiskav. Visoka vsebnost kisika ni opazno vplivala na proces spajkanja, saj je postopek potekal v relativno visokem vakuumu, ki omogoča razplinjenje

in ob prisotnosti reducentov (C) tudi dobro dezoksidacijo. Sistem Cu-Ni je sistem popolne topnosti v tekočem in trdnem, tako da lahko govorimo o uporabljeni spajki (zlitini) kot o substitucijski trdni raztopini.

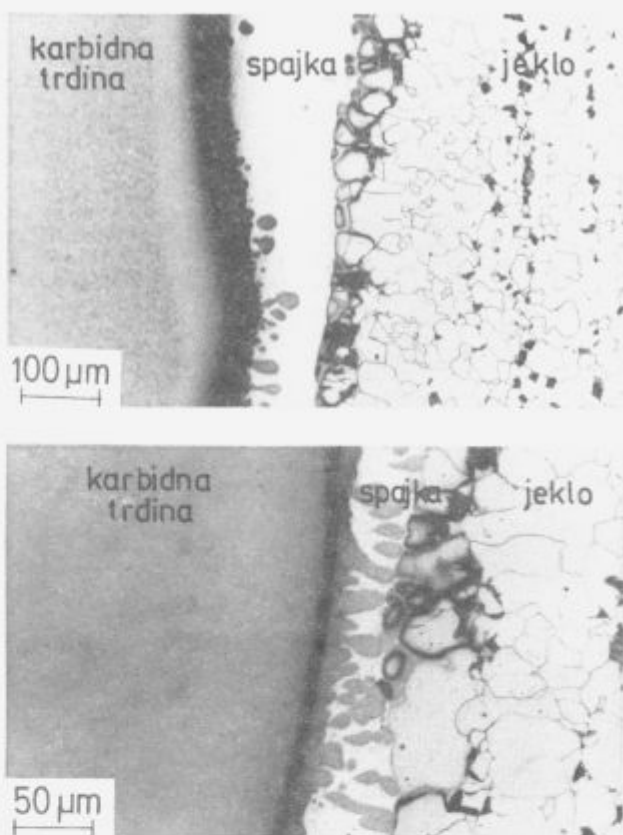
Poleg spajke, ki je na temperaturi spajkanja tekoča, na difuzijske procese (trdno - tekoče - trdno) vpliva tudi izbrana kovinska osnova (jeklo), saj Fe in legirni elementi prisotni v jeklu zaradi gradienta koncentracije (gonilna sila za difuzijo je gradient kemičnega potenciala) difundirajo preko spajke na mejo spajka/trda kovina. Izbrano jeklo je imelo feritno-perlitno mikrostrukturo in trdoto 205 do 215 HB. Na zmanjšanje difuzije Fe v smeri trde kovine pomembno vpliva predvsem povečana vsebnost C v jeklu³ medtem, ko vpliv drugih legirnih elementov (naprimer Cr) še ni podrobno raziskan. Pri študiju difuzijskih procesov moramo upoštevati, da je medsebojna topnost prisotnih komponent omejena, oziroma je zelo majhna ali je praktično ni (topnost spajke v karbidni trdini). Topnost posameznih elementov spajanih komponent (Fe, Cr, Co, W) v spajki (Cu) je relativno majhna. Tako je topnost Co v Cu pri temperaturah spajkanja = 8%, topnost Cr je = 0,65% in topnost Fe je = 5%. W in C pa sta v tekočem Cu praktično netopna.

Zrna karbidne trdine smo analizirali v elektronskem mikroanalizatorju. ES slika kaže (slika 4), da so uporabljena zrna ostroroba in po pričakovanju vsebujejo W in Co. V sledovih so prisotni še Fe, Ni, Mn, Si in Cr. Določitev porazdelitve C v našem elektronskem mikroanalizatorju ni možna.

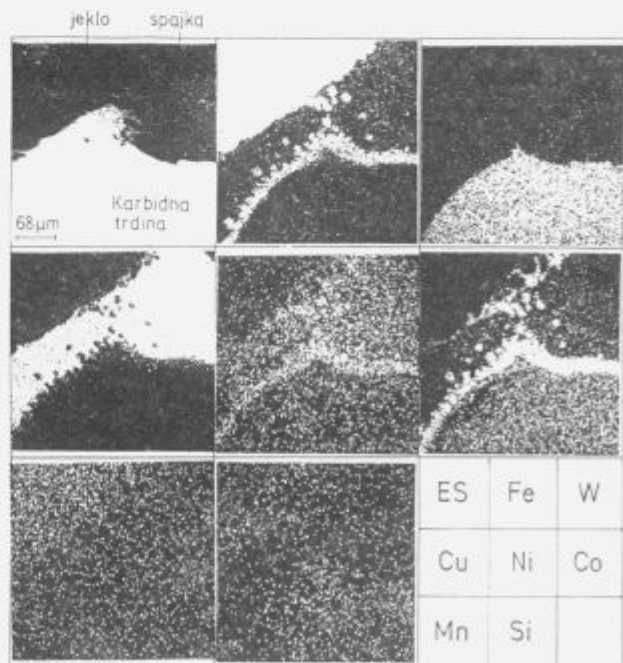
Vzporedno z izdelavo lastnih vzorcev smo analizirali tudi tuj vzorec brusne plošče. Zato se najprej zadržimo pri ugotovitvah analize tujega vzorca. Na tujem vzorcu brusilne plošče so bila ostroroba zrna (1 ± 3 mm) karbidne trdine (WC s = 6% Co) spajkana s Cu-Ni zlitino (s = 4% Ni) na mehko konstrukcijsko jeklo (ekvivalent Č. 0561) s povečano vsebnostjo Al (0,055% Al), ki zagotavlja drobno zrnato mikrostrukturo še pri ogrevanju nad 1000°C. Jeklo ima drobno zrnato feritno-perlitno mikrostrukturo



Slika 4: ES slika zrnca uporabljene karbidne trdine in porazdelitev elementov v njem posneta v elektronskem mikroanalizatorju
Figure 4: ES picture of rough and sharp edged cemented carbide particle and their elements distribution obtained by electron microprobe analyzer



Slika 5: Mikrostrukture spoja zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo na tujem vzorcu brusne plošče
Figure 5: Microstructures of cemented carbide particle/structural steel joint of foreign grinding wheel



Slika 6: Porazdelitev elementov v tujem vzorcu na spoju zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo
Figure 6: Elements distribution at the cemented carbide particle/structural steel joint of the foreign sample

s cca 15% perlita (slika 5). Iz brusilne plošče smo izrezali vzorce za metalografske preiskave in določitev porazdelitve posameznih elementov po preseku vzorca v elektronskem mikroanalizatorju. Na sliki 6 je prikazana porazdelitev posameznih elementov dobljena v elektronskem mikroanalizatorju. Dobro je vidno, da je Fe difundiralo na mejne ploskve spajka/karbidna trdina. W je ostal v karbidni trdini. Zato lahko sklepamo, da je difuzija W v spajko zanemarljiva in je omejena le na mejno cono karbidna trdina/spajka. Nikelj je v spajki. Povečano koncentracijo Ni pa opazimo tudi na mejnih ploskvah jeklo/spajka in spajka/karbidna trdina. Povečana koncentracija Co je opazna predvsem na mejnih ploskvah karbidna trdina/spajka in delno na mejnih ploskvah spajka/jeklo iz česar lahko sklepamo da je Co difundiral iz karbidne trdine na mejne ploskve karbidna trdina/spajka in preko spajke na mejne ploskve spajka/jeklo. Difuzija Mn in Si je zanemarljiva.

Na osnovi predhodnih raziskav^{1,2,4}, porazdelitve elementov dobljene z elektronskim mikroanalizatorjem in metalografskih posnetkov (sliki 5 in 6) lahko ugotovimo, da je na mejni ploskvi spajka/trda kovina nastala tanka plast ($\approx 20 \div 40 \mu\text{m}$), verjetno intermetalne spojine bogate na Fe in Co. Žal naš elektronski mikroanalizator ne omogoča določitve porazdelitve C, tako da se lahko zaenkrat opiramo le na podatke drugih raziskovalcev⁴. Difuzija C je možna tako iz jekla preko spajke, kot tudi z razkrojem WC in difuzijo W ter C na mejno cono. Pri preučevanju sistema Co-Cu-Fe-W pri temperaturi spajkanja in njegovega pod sistema z C kaže, da je možen nastanek vrste spojin, ki so zelo stabilne. Poleg μ faze $(\text{Co,Fe})_3\text{W}_2(\text{Co,Fe,W})_2$ se z ozirom na veliko negativno Gibbsovo energijo pojavljajo predvsem cementitne faze M_3C ($[\text{Co,Fe,W}]_3\text{C}$), M_6C in M_{12}C . Energetsko najugodnejša faza je M_{12}C , vendar analize (točkovna analiza z WDX) kažejo, da pri krajših časih spajkanja nastaja predvsem faza M_3C . Gibbsova energija te cementitne faze je za več kot dvakrat manjša kot je Gibbsova energija WC. Zato lahko sklepamo, da WC iz karbidne trdine razpada. Sproščeni C in W ter Co iz matriksa pa difundirajo na mejno cono spajka/karbidna trdina.

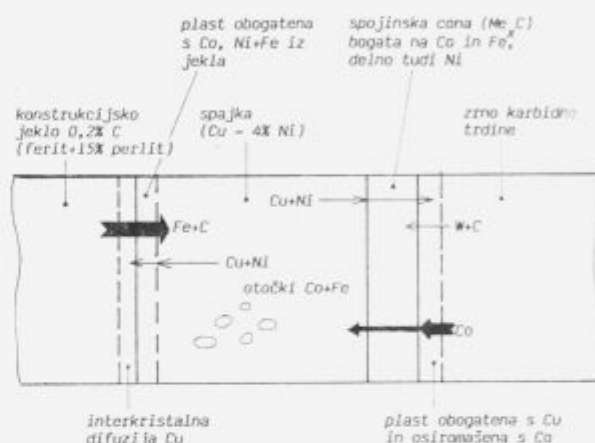
C in Co dosežeta Fe prisotno na mejni coni hitreje kot W, ker je difuzijski koeficient C v Fe zaradi njegove intersticijske topnosti izredno velik, Co pa je prisoten v trdni raztopini matriksa. Difuzija W je najpočasnejša zato lahko sklepamo, da le ta nadzira proces nastanka spojinske cone in pri zelo kratkih časih spajkanja bo energetsko najugodnejši nastanek stabilne cementitne faze revne na W. Torej v začetni fazi lahko C in Fe zaradi velikega gradienta koncentracije difundirata preko spajke na mejno cono spajka/karbidna trdina. Z nastankom cementitne faze kemični potencial C pade in takrat so izpolnjeni pogoji za razpad WC iz trde kovine, difuzijo C in W na mejno cono karbidna trdina/spajka ter nadaljnjo rast in razvoj spojinske faze.

Nastanek tanke spojinske plasti na meji spajka/karbidna trdina nekateri avtorji⁴ združeno s pojavom mikroporoznosti povezujejo s poslabšano trdnostjo vakuumskega spoja. Nastanek mikroporoznosti pri spajkanju s čistim Cu razlagajo s hitrejšo difuzijo Co iz matriksa karbidne trdine, kot difuzijo drugih možnih elementov v karbidno trdino (Kirkendallov efekt). V našem primeru mikroporoznosti nismo opazili, iz česar bi lahko sklepali, da je difuzija Co upočasnjena, oziroma da Fe ter predvsem Ni, ki smo ga v povečani koncentraciji tudi našli v mejni coni (Ni in Fe tvorita s Co sistem popolne topnosti v trdnem in torej Ni oziroma Fe lahko zamenjujeta Co v matriksu karbidne trdine) zapolnjujeta zaradi difuzije Co izpraznjena mesta.

Na mejni coni jeklo/spajka ni opaziti podobne tvorbe spojinske cone kot je opazna na mejni coni spajka/karbidna trdina.

Mejna cona jeklo/spajka je obogatena z Cu, Ni in Co (slika 6). Co in Ni tvorita sistem popolne topnosti v trdnem z Fe, topnost Cu v γ Fe je pri temperaturi spajkanja cca 7,5%. Zato lahko iz tega in iz morfologije mejne cone (slika 5) sklepamo, da je prišlo do interkristalne difuzije, raztapljanja omenjenih elementov v Fe in tvorbe homogene trdne raztopine v sistemu Fe-Co-Ni-Cu na mejni coni jeklo/spajka.

Splošna slika analize tujega vzorca torej kaže, da je pri spajkanju delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo z Cu-Ni spajko prišlo do trdne difuzijske vezave. Na sliki 7 je shematično prikazan spoj z možnimi smermi difuzije posameznih elementov in nastalo mejnima conama. Trdota osnovnega jekla je 140 HV_{0,1}, karbidne trdine 1474 HV_{0,1} in spajke 99 HV_{0,1}.



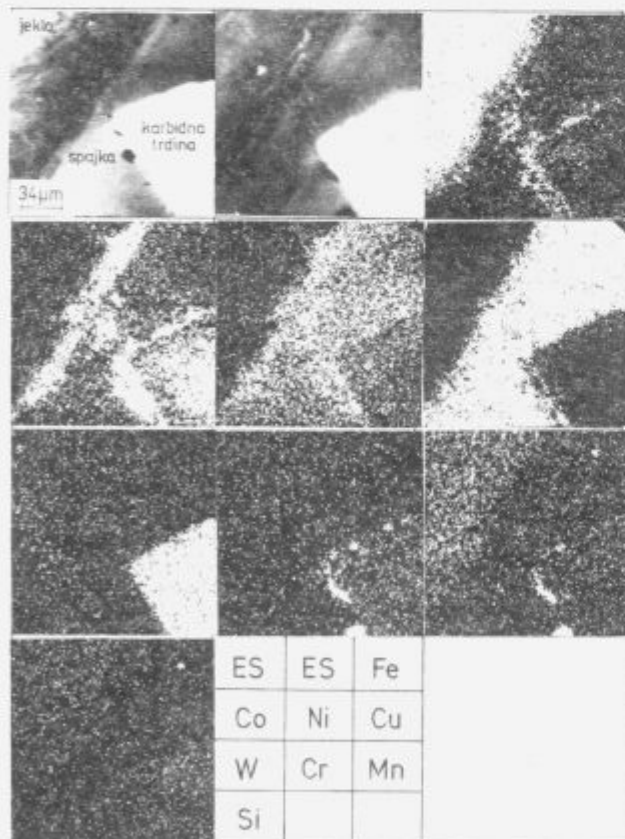
Slika 7: Shematični prikaz spoja tujega vzorca z difuzijo posameznih elementov in nastalo mejnima conama

Figure 7: Schematic presentation of brazing joint and the diffusion flows of the individual elements with generated border zones (foreign sample of grinding wheel)

Pri analizi na IMT izdelanih vzorcih brusilnih plošč moramo upoštevati, da smo v primerjavi s tujim vzorcem kot osnovo izbrali drugo jeklo z višjo vsebnostjo C, legirano s Cr ter rahlo tudi z Mo. Tudi uporabljena spajka je imela nekaj nižjo vsebnost Ni. Naknadno smo z meritvami trdote tudi ugotovili, da ima karbidna trdina višjo trdoto od deklarirane, kar pomeni, da so zrnca karbidne trdine revnejša na Co kot osnovi in je delež WC v trdni nekaj višji. Zato torej lahko smatramo, da smo v našem primeru uporabili delce karbidne trdine kvalitetnega razreda K10 po ISO standardu z Vickersovo trdoto nad 1700 HV. Iz brusilne plošče smo izrezali vzorce za metalografske preiskave in določitev porazdelitve posameznih elementov po preseku vzorca v elektronskem mikroanalizatorju. Na sliki 8 je prikazana porazdelitev posameznih elementov dobljena z elektronskim mikroanalizatorjem. Dobro je vidno, da je Fe difundiralo na mejne ploskve spajka/karbidna trdina. W je ostal v karbidni trdini. Zato lahko sklepamo, da je difuzija W v spajko zanemarljiva in je omejena le na mejno cono karbidna trdina/spajka. Nikelj je v spajki. Povečano koncentracijo Ni pa opazimo tudi na mejnih ploskvah jeklo/spajka in spajka/karbidna trdina. Povečana koncentracija Co je opazna tako na mejni ploskvi karbidna trdina/spajka kot tudi na mejni ploskvi spajka/jeklo, iz česar lahko sklepamo da je Co difundiral iz karbidne trdine na mejno ploskev karbidna trdina/spajka in preko spajke na mejno ploskev spajka/jeklo. Prisotnost Mn je opazna na mejni coni karbidna trdina/spajka. Zaradi prisotnosti Cr v jeklu je prišlo tudi do difuzije Cr. Difuzija Si je zanemarljiva. Na osnovi predhodnih ugotovitev, porazdelitve elementov dobljene z elektronskim

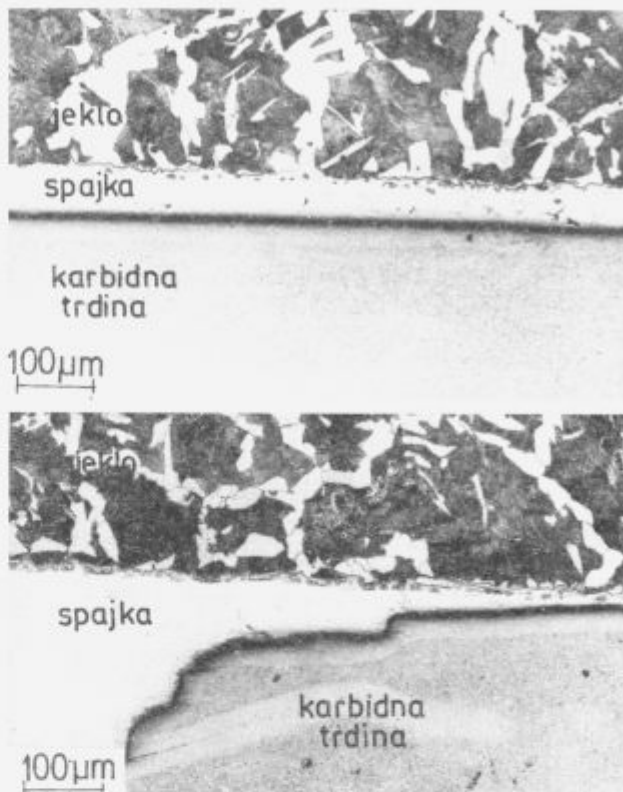
mikroanalizatorjem in metalografskih posnetkov (sliki 8 in 9) lahko ugotovimo, da je na mejnih ploskvah spajka/trda kovina nastala tanka plast ($\approx 20 \div 30 \mu\text{m}$) intermetalne spojine bogate na Fe in Co, oziroma kar je še verjetneje zaradi difuzije C cementitna faza Me_7C . Debelina nastale plasti je odvisna od debeline plasti spajke oziroma oddaljenosti karbidnih zrn od jeklene osnove in seveda temperature ter časa zadrževanja na temperaturi spajkanja. Na določenih mestih je povečana koncentracija Co in Fe tako opazna tudi v sami spajki. Zaradi intenzivne difuzije Co iz karbidne trdine opazimo izrazito osiromašenje s Co za spojinsko plastjo na mejni coni spajka/karbidna trdina. Vendar na teh mestih opazimo povečano koncentracijo Fe, Cu in Ni iz česar lahko sklepamo, da je v nasprotni smeri potekala difuzija teh elementov. Poleg Fe, Co, Ni, W (verjetno tudi C) sta prisotna na mejni coni spajka/karbidna trdina tudi Cr in Mn. Zato lahko trdimo, da je pri spajkanju prišlo do nastanka zares kompleksne spojine. Kot ugotavljajo tuji avtorji² je spoj na tem mestu najšibkejši, ker je le ta spojinska plast po svoji naravi verjetno krhka.

Na mejni coni jeklo/spajka ne moremo trditi, da je prišlo do tvorbe podobne spojinske cone kot je opazna na mejni coni spajka/karbidna trdina. Vendar je tudi tu prisotna izrazito povečana koncentracija Co. Toda opazna je odsotnost W in tudi osiromašenje na Fe zaradi difuzije preko spajke proti karbidni trdini. Mejna cona jeklo/spajka je obogatena tudi z Cu in Ni (slika 8). Zato lahko iz tega in iz morfologije mejne cone (slika 9) sklepamo, da je prišlo do interkristalne difuzije, raztapljanja omenjenih elementov v jeklu in tvorbe homogene trdne raztopine v sistemu Fe-Co-Ni-Cu na mejni coni jeklo/spajka.



Slika 8: Porazdelitev elementov na spoju zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo vzorcev na IMT izdelanih brusnih plošč

Figure 8: Elements distribution at the cemented carbide particle/structural steel joint (at IMT produced grinding wheel sample)



Slika 9: Mikrostrukture spoja zrno karbidne trdine/konstrukcijsko jeklo vzorcev na IMT izdelanih brusnih plošč

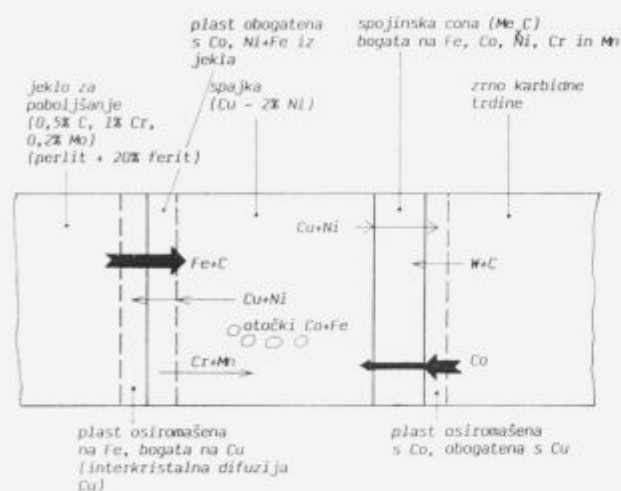
Figure 9: Microstructures of cemented carbide particle/structural steel joint of the grinding wheels produced at IMT Ljubljana

Otočki obogateni s Fe in Co so na nekaterih mestih opazni tudi v sami spajki predvsem na mestih, kjer se karbidno zrno najbolj približa jekleni osnovi. Iz tega lahko sklepamo, da gre v celotnem procesu predvsem za intenzivno difuzijo teh dveh elementov, če odmislimo intersticijski ogljik, katerega difuzijo zaradi tehničnih omejitev nismo mogli analizirati. Metalografske preiskave so pokazale tudi, da so bila nekatera od uporabljenih zrn karbidne trdine razpokana. Okoli razpok je opazna tanka plast karbidne trdine, ki je osiromašena s Co. Iz tega lahko sklepamo, da so tudi ta poškodovana mesta intenzivno sodelovala pri difuziji Co med procesom spajkanja (slika 9).

Analiza na IMT Ljubljana izdelanih vzorcev brusnih plošč (slika 1b) torej kaže, da smo pri spajkanju delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo z Cu-2%Ni spajko dosegli trdno difuzijsko vezavo. Na sliki 10 je shematično prikazan spoj z možnimi smermi difuzije posameznih elementov in nastalima mejnima conama. Mikrostrukturne značilnosti spoja so podobne tujemu vzorcu z nekaj pričakovanimi razlikami. Mikrostruktura jekla je feritno-perlitna s pretežno perlitno osnovo in redkimi zrnji ferita. Izmerjene trdote so višje kot pri tujem vzorcu. Tako je trdota osnovnega jekla $196 \text{ HV}_{0.1}$, karbidne trdine $1981 \text{ HV}_{0.1}$ in spajke $111 \text{ HV}_{0.1}$. Pri tujem vzorcu je izrazito opazna le mejna spojinska plast bogata na Fe in Co na strani spajka/karbidna trdina medtem, ko lahko pri naših vzorcih opazimo plast izrazito bogato na Co tudi na strani jeklo/spajka. Izrazitejša je tudi osiromašenje karbidne trdine s Co v delu karbidnih zrn tik za med spajkanjem na novo nastalo difuzijsko plastjo. Zaradi prisotnosti Cr v jeklu je prišlo tudi do difuzije Cr na mejno cono spajka/karbidna trdina. Opazna je tudi prisotnost difuzije Mn, ki je pri tujem vzorcu nismo opazili. Raziskave kažejo tudi, da izbrano jeklo ni najprimernejše. Ugodnejše bi bilo v prihodnje uporab-

Ijati bolj žilavo (mehko) nelegirano nizko ogljično konstrukcijsko jeklo ($\approx 0,2\% \text{ C}$) z dodatkom Al, ki preprečuje rast zrn med spajkanjem še pri ogrevanju nad 1000°C .

Najpomembnejša procesna parametra sta temperatura spajkanja in čas zadrževanja na tej temperaturi. Previsoka temperatura in predolgi časi omogočajo nastanek debelejših plasti trde in krhke cementitne faze na mejni coni spajka/trda kovina. To tudi povzroča povečano osiromašenje mejnih plasti karbidne trdine s Co, tvorbo praznin zaradi Kirkendallovega efekta in s tem oslabitev spoja. Možen je tudi povečan razpad WC zaradi difuzije W in C na mejno cono. Zato so verjetno primernejše nižje temperature (tik nad tališčem spajke) in kratki časi zadrževanja na temperaturah spajkanja. Vendar pa morajo biti izbrani pogoji spajkanja takšni, da še omogočajo tvorbo trdnega difuzijskega spoja.



Slika 10: Shematični prikaz spoja na IMT izdelanih vzorcev brusnih plošč z difuzijo posameznih elementov in nastalima mejnima conama

Figure 10: Schematic presentation of brazing joint and the diffusion flows of the individual elements with generated border zones (grinding wheels produced at IMT, Ljubljana)

4. Zaključek

Osvojili smo postopek izdelave kovinskega prahu Cu-2% Ni primerne kot dodatni material za trdo spajkanje ostrorobnih delcev karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo. Osvojen je postopek vakuumskega spajkanja zrn karbidne trdine na konstrukcijsko jeklo, oziroma celoten postopek izdelave cilindričnih brusnih plošč primernih za pritrditev na priročno brusilko. Z nadaljnjimi preizkusi in raziskavami bomo poizkušali optimirati postopek in razviti druge oblikovno zanimive vrste brusnih plošč. Nadaljne raziskave na tem področju naj bi pokazale tudi katera kombinacija materialov (jeklo/spajka/WC-Co) daje najtrdnjši spoj. Načrtujemo preizkuse z različnimi vrstami jekel (konstrukcijska

jekla z različno vsebnostjo ogljika, legirana jekla itd.), spajk (čisti Cu, Cu legiran z različno vsebnostjo Ni itd.) in karbidnih trdin.

S pomočjo metalografskih preiskav, analiz na elektronskem mikroanalizatorju in meritev trdote smo delno okarakterizirali spoj zrn karbidne trdine s konstrukcijskim jeklom pri spajkanju s spajko Cu-Ni. Difuzijski spoj je trden in brez opaznih napak. Njegova mikrostrukturna značilnost je tanka plast, intermetalne spojine iz sistema Fe-Co(W-Cr-Cu-Ni) ali kar je še verjetneje cementitne faze tipa M_7C_3 na meji spajka/karbidna trdina in interkristalna difuzija na meji jeklo/spajka. Šele natančnejše in sistematične preiskave z elektronskim mikroanalizatorjem (energijsko disperzijskim spektrometrom SEM/EDX) občutljivim za določitev porazdelitve lahkih elementov (predvsem C in O), Augerjeva profilna in točkovna analiza ter rentgenska strukturna analiza nam lahko v celoti razloži procese večfazne difuzije, ki potekajo med spajkanjem. Istočasno pa ob poznavanju in upoštevanju vseh termodinamičnih in kinetičnih zakonitosti, odgovorijo v celoti na to, kakšna je spojinska cona na meji jeklo/spajka in predvsem na meji spajka/karbidna trdina.

Literatura

- D. Kmetič in sodelavci: Visokotemperaturno spajkanje z istočasno toplotno obdelavo v vakuumu, IMT Ljubljana, Poročilo IMT št.: 89-064, November 1991
- D. Kmetič in sodelavci: Spajanje orodnih jekel na konstrukcijska jekla v vakuumski žarilni peči, Poročilo IMT Ljubljana št.: MI 87-032, November 1988
- E. Klar and coauthors: Part 3: Production of Metal Powders and Part 7: Powder Systems and Applications-Subsections: Cemented carbides and Metal Powders Used for Brazing and Soldering, Metal Handbook, 9. edition, Volume 7, Powder Metallurgy
- M. Stöck, K. Hack: Thermochemical Aspects of Multiphase Diffusion during Brazing of Hard Metal, *Z. Metallkd.* 84, 1993, 11, 759-766
- Komercialni prospekt: DEGUSSA (Lote, Lotpasten, Flussmittel), MH 58-4-889 B, Hanau, Nemčija
- Komercialni prospekt: MAHLER, Brazing in Protective-gas and Vacuum Furnaces, Esslingen, Nemčija
- B. Šuštaršič, B. Breskvar, V. Leskovšek, A. Rodič: Microstructural characteristics of water atomized Cu-based powders for brazing, Proceedings of 30. Symposium on Devices and Materials SD'94, Zreče, Slovenia, 239-244
- J. J. Dunkley: The Production of Metal Powders by Water Atomization, *Powder Metallurgy International*, 10, 1978, 1, 38-41
- J. J. Dunkley, J. D. Palmer: Factors Affecting Particle Size of Atomized Metal Powders, *Powder Metallurgy International*, 29, 1986, 4, 287-290
- MPIF: Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, Metal Powder Industries Federation, Edition 1985/1986, Princeton, New Jersey
- J. J. Dunkley: The Factors Determining the Oxygen Content of Water Atomized 304L Stainless Steel Powder, Reprint of Paper Presented at the National PM Conference, Philadelphia, U.S.A., May 1981, Davy-Loewy R&D Centre