

Marcin Madej¹, Jan Leżański²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Zakład Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ANALIZA WŁASNOŚCI SPIEKANYCH I INFILTROWANYCH KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE STALI SZYBKOTNĄCEJ

Prezentowano wyniki badań dotyczące wpływu metody wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybkotnącej z dodatkiem miedzi na własności tych kompozytów. Stosowano dwa sposoby wytwarzania, polegające na prasowaniu i spiekaniu kształtek z dodatkiem: 7,5, 15 i 30% miedzi oraz prasowaniu i infiltracji metodą nakładkową kształtek ze stali szybkotnącej i stali szybkotnącej z dodatkiem 7,5% miedzi.

Słowa kluczowe: spiekanie, infiltracja, stal szybkotnąca

THE ANALYSIS OF PROPERTIES SINTERED AND INFILTRATED HIGH SPEED STEEL BASED COMPOSITES

High hardness, mechanical strength, heat resistance and wear resistance of M3/2 high speed steel (HSS) make it an attractive material for manufacture of valve train components such as valve seat inserts and valve guides. The problem of high sintering temperatures and direct supersolidus sintering can be overcome by addition of Cu, graphite, Cu-P alloy powders to high speed steels, high speed steel chemically coated with 2+10% Cu or by infiltration of high-speed steel skeleton with liquid copper. Attempts have been made to describe the chemical composition and the production process parameter strength and wear resistance high speed steel based composites. The compositions of powder mixtures are 100% M3/2, M3/2 + 7,5% Cu, M3/2 + 15% Cu and M3/2 + 30% Cu. The powders mixtures were uniaxially cold compacted in a cylindrical die at 800 MPa. The green compacts were sintered in vacuum at 1150°C for 60 minutes. Thereby obtained porous skeletons were subsequently infiltrated with copper, by gravity method, in vacuum furnace at 1150°C for 15 minutes. Attempts include the as sintered and as-infiltrated density (Fig. 2), Brinell hardness (Fig. 4), benching stress (Fig. 5). Microstructural analysis of the as sintered structures required to use a number of techniques, including optical microscopy (Figs 6, 7). The M3/2 grade HSS powder cannot be fully densified at a temperature as low as 1150°C and the as-sintered density is approximately equal to the green density. The same situation has been found in as sintered materials with additions of Cu. Infiltration of high-speed steel skeleton with liquid copper has proved to be a suitable technique whereby fully dense material is produced at low cost.

Key words: sintering, infiltration, high speed steel

WPROWADZENIE

Własności stali szybkotnącej gatunku M3/2 pozwalają na zastosowanie jej do produkcji na drodze metalurgii proszków gniazd zaworów i prowadnic zaworów stosowanych w silnikach spalinowych. Problem temperatury spiekania stali szybkotnącej może być rozwiązany przez dodatek elementarnego proszku miedzi, proszku stopowego miedzi fosforowej lub grafitu, które umożliwiają zagęszczenie kształtek w temperaturach niższych od optymalnej temperatury spiekania. Badania przeprowadzono w celu określenia rodzaju dodatków stopowych oraz technologii wytwarzania odpornych na ścieranie kompozytów na osnowie stali szybkotnącej. Badania obejmują wyznaczenie zmian gęstości, twardości oraz odporności na ścieranie kompozytów na osnowie stali szybkotnącej. Analizę mikrostruktury porowatych kształtek oraz otrzymanych w wyniku infiltracji kompo-

zytów przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego.

WPŁYW DODATKU MIEDZI NA PROCES SPIEKANIA STALI SZYBKOTNĄCEJ

Poszukiwanie sposobu obniżenia kosztów wytwarzania kompozytów ze stali szybkotnącej skupia się w ostatnich latach między innymi na obniżaniu temperatury spiekania. Trwają badania nad rolą różnych pierwiastków jako dodatków aktywujących proces spiekania stali szybkotnących oraz nad ich wpływem na końcowe własności gotowych wyrobów [1, 2, 5, 6]. Problem temperatury spiekania stali szybkotnącej może być rozwiązany przez dodatek elementarnego proszku

¹ mgr inż., ² dr hab. inż., prof AGH

miedzi, proszku stopowego miedzi fosforowej lub grafitu, które umożliwiają zagęszczenie kształtek w temperaturach niższych od optymalnej temperatury spiekania.

Pojawienie się w temperaturze 1083°C ciekłej miedzi może powodować w spiekany układzie następujące zjawiska:

- penetrację miedzi po granicach ziarn strukturalnych stali, co prowadzi do pęcznienia,
- przegrupowanie cząstek pierwotne i wolniejsze wtórne, dające efekt w postaci zagęszczenia,
- rozpuszczanie i wydzielanie,
- dyfuzję miedzi do stali.

Z wcześniej wykonanych badań wynika, że minimalny dodatek miedzi w postaci elementarnego proszku wynosi 4% [6]. Poniżej tej zawartości nie obserwuje się wpływu miedzi na końcową gęstość spieków. Z analizy wykresu równowagi faz Fe-Cu wynika, że w austenicie w temperaturze 1120°C może rozpuścić się do 8% Cu [6]. Nadwyżka miedzi pozostanie w układzie jako faza ciekła przez cały czas spiekania. Prowadzone przez Igharo i Wooda badania spieków stali szybkołączących z dodatkiem Cu wykazały, że rzeczywista rozpuszczalność Cu w stalach szybkołączących jest mniejsza od 6% [6]. W przypadku spieków z dodatkiem 15% Cu udział fazy ciekłej jest zbyt mały do osiągnięcia zagęszczenia. Podczas nagrzewania zachodzi proces dyfuzji w stanie stałym miedzi do stali. W wyniku tego w temperaturze spiekania jest zbyt mało fazy ciekłej do uzyskania całkowitego zagęszczenia. Dodatkowo stwierdzono, że miedź rozpuszczona w stali powoduje niewielkie zmniejszenie jej twardości.

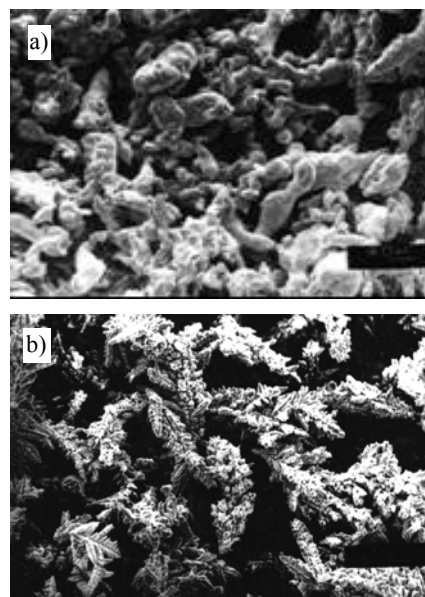
Ciekawym sposobem wprowadzania miedzi jako aktywatora procesu spiekania stali szybkołączących jest powlekanie proszku stali warstwą miedzi przed procesem prasowania, tak aby uzyskać udział objętościowy miedzi sięgający 8% [6]. Proszek powlekany miedzią uzyskuje się w wyniku procesu wypierania z wodnego roztworu siarczynu miedzi [7, 8]. Dzięki powleczeniu powierzchni cząstek warstwą miedzi w procesie spiekania pomijany zostaje etap rozplwiania się cieczy i penetracji granic cząstek. Dodatkowo pojawia się proces przegrupowania wtórnego. Jest on związany z wnikaniem fazy ciekłej po granicach strukturalnych ziarn.

Infiltracja pozwala uzyskać wyroby lite lub prawie całkowicie pozbawione porowatości. Zastosowanie miedzi do infiltracji porowatych kształtek ze stali szybkołączących wynika z jej dostępności, skrajnego kąta zwilżania stali bliskiego zeru. Podczas infiltracji miedź wypełnia kapilary w porowatych kształtkach. W przypadku infiltracji miedzią porowatych szkieletów ze stali szybkołączących z dodatkiem elementarnego proszku miedzi wpływ przegrupowania cząstek na zagęszczenie jest pomijalny. Miara efektywności procesu infiltracji jest stopień wypełnienia kapilar kształtki i związana z tym porowatość końcowa. Budowa kapilar w porowa-

tych kształtkach zależy od własności materiału, z którego wykonano proszek i od geometrycznej charakterystyki cząstek

MATERIAŁY DO BADAŃ

Do wytwarzania porowatych kształtek stosowano rozpylany wodą proszek stali szybkołączącej gatunku M3/2 oraz elektrolityczny proszek miedzi. Morfologię stosowanego proszku stali szybkołączącej i miedzi przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Morfologia cząstek proszku: a) stali szybkołączącej gatunku M3/2, b) miedzi elektrolitycznej; SEM

Fig. 1. Morphology of powder particles: a) high speed steels M3/2 class, b) electrolytic copper; SEM

Sposób wytwarzania spiekanych kompozytów stal szybkołącząca-miedź

Porowate kształtki do spiekania wytwarzano z następujących mieszanek proszków:

- M3/2 + 7,5% Cu
- M3/2 + 15% Cu
- M3/2 + 30% Cu

Mieszanie proszków wykonano na sucho w mieszalniku dwustopowym. Czas mieszania wynosił 1 godzinę. Następnie mieszanki poddano prasowaniu w matrycy o działaniu jednostronnym pod ciśnieniem 800 MPa w temperaturze pokojowej.

Wypraski poddano spiekaniu w piecu próżniowym w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę. Chłodzenie próbek odbywało się wraz z piecem. Ciśnienie próżni wynosiło poniżej 10^{-3} Pa.

Sposób wytwarzania infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybko tnącej

Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano z następujących mieszanek proszków:

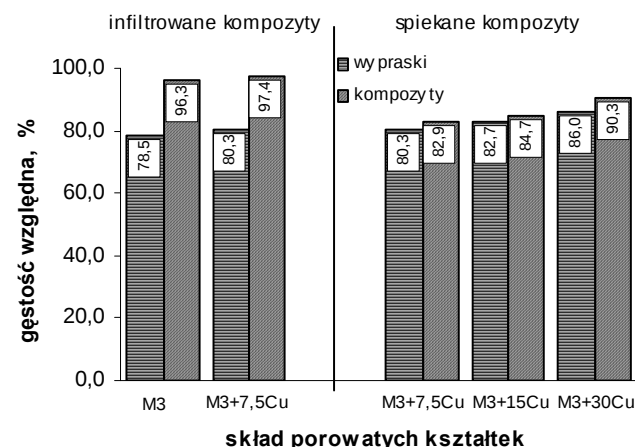
- 100% M3/2
- M3/2 + 7,5% Cu

Mieszanie proszków wykonano w mieszalniku dwustopkowym. Czas mieszania wynosił 1 godzinę. Następnie mieszanek poddano prasowaniu w matrycy o działaniu jednostronnym pod ciśnieniem 800 MPa w temperaturze pokojowej.

Infiltrację prowadzono w temperaturze 1150°C przez 15 minut metodą nakładkową. Chłodzenie próbek odbywało się wraz z piecem. Ciśnienie próżni wynosiło poniżej 10^{-3} Pa.

WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW

W wyniku prasowania mieszanek proszków pod ciśnieniem 800 MPa uzyskano wypraski o gęstości względnej powyżej 80%. Dodatek miedzi powoduje zwiększenie gęstości względnej kształtek niespiekanych w porównaniu do kształtek ze stali szybko tnącej (rys. 2).



Rys. 2. Gęstość względna kompozytów na osnowie stali szybko tnącej

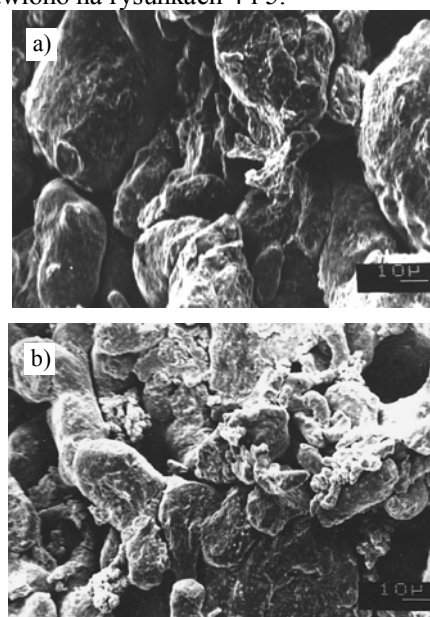
Fig. 2. Density of M3/2 grade high speed steel based composites

Analizę kształtu i rozmieszczenia kapilar przeprowadzono na przełomach porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji, przedstawionych na rysunku 3.

Kapilary w wypraskach stanowią labirynt szczelin o złożonym kształcie, zróżnicowanej wielkości oraz zmiennej geometrii przekroju na swojej długości. Czynnikiem decydującym o morfologii kapilar w wypraskach jest nieregularny kształt oraz szeroki zakres wielkości cząstek proszku stali szybko tnącej. Przedstawione na rysunku 1a cząstki proszku stali odznaczają się gładką powierzchnią. Dodatek 7,5% elementarnego proszku

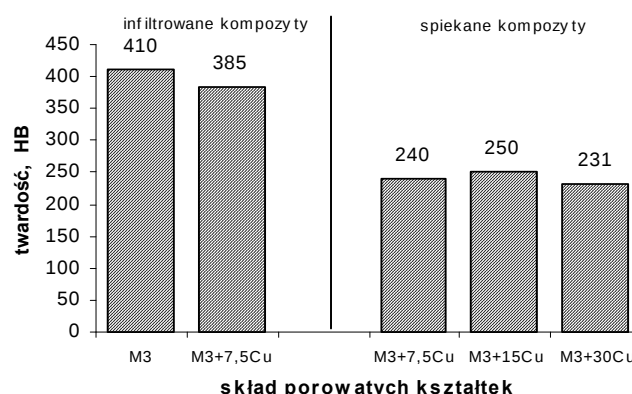
miedzi nie wpływa znacząco na morfologię kapilar w wypraskach przeznaczonych do infiltracji (rys. 3b).

Własności infiltrowanych i spiekanych z dodatkiem miedzi kompozytów na osnowie stali szybko tnącej przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



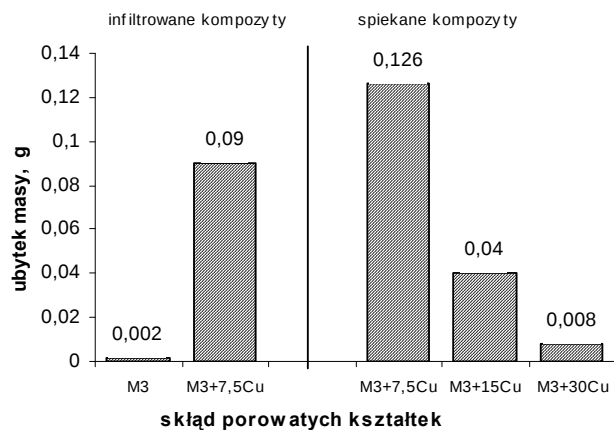
Rys. 3. Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek: a) M3/2, b) M3/2 + 7,5Cu; SEM

Fig. 3. Microstructures of green compacts: a) M3/2, b) M3/2 + 7,5Cu; SEM



Rys. 4. Twardość infiltrowanych i spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej

Fig. 4. Hardness of copper infiltrated and sintered M3/2 grade high speed steels based composites



Rys. 5. Odporność na ścieranie infiltrowanych i spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej

Fig. 5. Wear resistance of infiltrated and sintered M3/2 grade high speed steels based composites

Badania odporności na ścieranie i współczynnika tarcia przeprowadzono za pomocą testera T-05 w warunkach tarcia ślizgowego.

Parametry procesu:

- przeciwpróbka ϕ 49,5 mm (stal 55 po ulepszeniu cieplnym o twardości 55 HRC),
- obroty wrzeciona 500 obr/min,
- nacisk 165 N,
- prędkość obwodowa 1,3 m/s,
- droga poślizgu 1000 m,
- czas próby 13 minut.

Infiltracja miedzi prowadzi do uzyskania kompozytów o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej oraz prawie całkowitej eliminacji porowatości. Dodatek 7,5% elementarnego proszku miedzi do porowatych kształtek ze stali szybko tnącej powoduje zmniejszenie twardości i odporności na ścieranie infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie tej stali.

Obliczony udział miedzi w kompozytach uzyskanych poprzez infiltrację przedstawia się następująco:

- w infiltrowanym kompozycie ze stali M3/2 - 15,6%,
- w infiltrowanym kompozycie ze stali M3/2 z dodatkiem 7,5% elementarnego proszku miedzi - 21,8%.

Podczas infiltracji miedzi do porowatych kształtek ze stali szybko tnącej nie zaobserwowano zmian wymiarów.

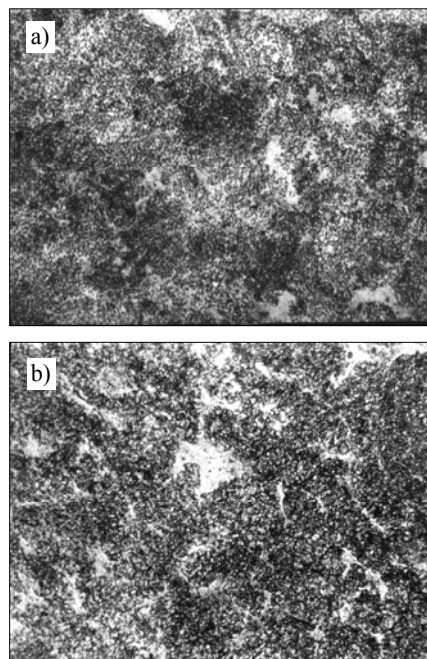
Spiekanie stali szybko tnącej z dodatkiem miedzi zachodzi z udziałem fazy ciekłej. Podczas nagrzewania do temperatury spiekania zachodzi redukcja tlenków na powierzchni cząstek za pomocą węgla zawartego w stali. W wyniku redukcji tlenków na powierzchni kapilar następuje odsłonięcie czystych powierzchni metalicznych, a co za tym idzie poprawienie warunków zwilżania zarówno w spiekanych, jak i infiltrowanych kompozytach. Stosowana temperatura spiekania 1150°C jest niższa od optymalnej temperatury spiekania dla stali szybko tnącej typu M3/2. W wyniku spiekania w temperaturze 1150°C otrzymano kompozyty o gęstości między 83 a 90% gęstości teoretycznej, przy czym

najwyższą gęstość mają kształtki o zawartości 30% dodatku miedzi. Twardość spiekanych kompozytów zależy od gęstości względnej i od zawartości miedzi. Odporność na ścieranie spiekanych kompozytów wyraźnie zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości miedzi.

STRUKTURY KOMPOZYTÓW

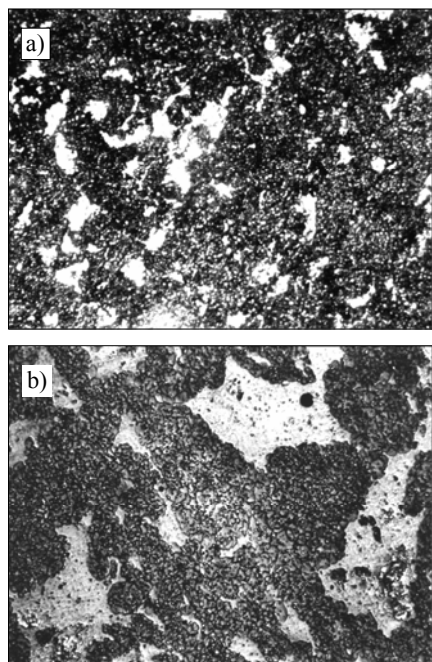
Struktury infiltrowanych i spiekanych kompozytów przedstawiono na rysunkach 6 i 7.

Udział miedzi w infiltrowanych kompozytach (rys. 6a i b) wynika z porowatości kształtek przygotowanych do infiltracji. Obserwacje mikroskopowe pozwalają stwierdzić, że otrzymane kompozyty są materiałami prawie całkowicie pozbawionymi porowatości. W przypadku infiltrowanych kompozytów obszary miedzi są bardziej równomiernie rozmieszczone w strukturze kompozytu (rys. 6a) w porównaniu do spiekanych kompozytów z dodatkiem elementarnego proszku miedzi (rys. 7a i b).



Rys. 6. Struktury kompozytów otrzymanych przez infiltrację miedzi do porowatych kształtek, pow. 500x: a) ze stali szybko tnącej, b) ze stali szybko tnącej z dodatkiem 7,5% elementarnego proszku miedzi

Fig. 6. Microstructures of as-infiltrated M3/2 HSS based composites, magn. 500x: a) high speed steels, b) high speed steels with additions of 7.5% electrolytic copper



Rys. 7. Struktury spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej, pow. 500x: a) z dodatkiem 7,5% miedzi, b) z dodatkiem 30% miedzi

Fig. 7. Microstructures of as-sintered M3/2 HSS based composites, magn. 500x: a) with additions of 7.5% electrolytic copper, b) with additions of 30% electrolytic copper

W przypadku infiltrowanych kompozytów z dodatkiem 7,5% elementarnego proszku miedzi występują charakterystyczne obszary o kształcie nieregularnym. Po stopieniu miedzi uzyskuje się wygładzenie i zaokrąglenie kapilar oraz powstanie dużych porów, które następnie ulegają infiltracji, tworząc większe obszary miedzi w kompozycie.

Struktura kompozytów stal szybko tnąca-miedź otrzymanych poprzez spiekanie w temperaturze 1150°C (rys. 7a i b) składa się z obszarów stali, których osnowę stanowią produkty bezdyfuzyjnej przemiany austenitu z wydzieleniami drobnych węglików pierwotnych i wtórnych typu M_6C i MC oraz obszarów bogatych w miedź. Udział obszarów bogatych w miedź zwiększa się wraz ze zwiększaniem dodatku elementarnego proszku miedzi do mieszanek proszków przed prasowaniem.

WNIOSKI

- Kształt i wielkość cząstek proszku stali szybko tnącej w połączeniu z zastosowaniem dodatków oraz technologią wytwarzania determinują morfologię kapilar w porowatych kształtkach przeznaczonych do infiltracji oraz strukturę spiekanych i infiltrowanych kompozytów.
- Zastosowanie mieszanki proszków stali i miedzi do formowania porowatych kształtek przeznaczonych do

infiltracji, po stopieniu miedzi, uzyskuje się wygładzenie i zaokrąglenie kapilar oraz powstanie dużych porów, które następnie ulegają infiltracji, tworząc większe obszary miedzi w kompozycie.

- Spiekanie w temperaturze 1150°C nie prowadzi do całkowitego zagęszczenia kompozytów z dodatkiem miedzi, przy czym zwiększenie gęstości zależy od wielkości dodatku miedzi.
- W wyniku infiltracji metodą nakładkową w temperaturze 1150°C można uzyskać kompozyty o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej lub lite.
- Kompozyty wytworzone metodą infiltracji odznaczają się wyższą twardością i wyższą odpornością na ścieranie w porównaniu do kompozytów otrzymanych poprzez spiekanie.
- Infiltracja miedzią w temperaturze 1150°C jest lepszym sposobem wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybko tnącej z dodatkiem powyżej 10% miedzi, od spiekania kształtek z dodatkiem miedzi w postaci elementarnego proszku miedzi.

Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.110.491.

Podziękowanie

Autorzy składają serdeczne podziękowania Panu Prof. Janowi Kaziorowi za pomoc w realizacji badań odporności na ścieranie.

LITERATURA

- [1] Bolton J.D., Jeandin M., Tresy C.J., Powder Metallurgy 1990, 33, 2, 126-131.
- [2] Bolton J.D., Baah H.O., Powder Metallurgy 1991, 34, 4, 273-279.
- [3] Aguilera L.A., Garin J.L., Martinez V.P., Advances 5, Part 17, 203-211.
- [4] Lisboa J. i in., Powder Metallurgy 1994, 37, 995-998.
- [5] Leżański J. i in., Hutnik 1993, 12.
- [6] Igharo M., Wood J.V., Powder Metallurgy 1990, 33, 1, 70-76.
- [7] Dudrowa E. i in., Powder Metallurgy 1994, 37, 991-994.
- [8] Leżański J. i in., Hutnik 1993, 2.
- [9] Leżański J., Spiekane kompozyty stal szybko tnąca-miedź, Konferencja Naukowo-Techniczna, Szczecin-Swinoujście 1998, Tom I, 127-132.

Recenzent
Andrzej Olszyna