



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ



PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Marcin Madej

KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁASNOŚCI INFILTROWANYCH KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE STALI SZYBKOTNĄCEJ

Promotor:

dr hab. inż. Jan Leżański, prof. AGH

KRAKÓW 2007

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	5
1. KOMPOZYTY	7
1.1 Ogólna charakterystyka kompozytów	7
1.2 Kompozyty na osnowie stali szybkoctnących umacniane cząstkami	9
1.2.1 Kompozyty o zwiększonej odporności na zużycie cienne	9
1.2.2 Infiltrowane kompozyty na osnowie stali szybkoctnającej	10
2. STALE SZYBKOTNĄCE	12
2.1 Ogólna charakterystyka stali szybkoctnących	12
2.2 Rola węgla i pierwiastków stopowych w stalach szybkoctnących	16
2.3 Metody wytwarzania proszków stali szybkoctnących	26
2.3.1 Wytwarzanie proszków stali szybkoctnającej metodą rozpylania wodą	27
2.3.2 Wytwarzania proszków stali szybkoctnących metodą rozpylania gazem obojętnym	27
2.4 Metody wytwarzania spiekanych stali szybkoctnących	29
2.4.1 Metoda ASP i STAMP	30
2.4.2 Metoda firmy Creuston – Loire i Crucible Steel	31
2.4.3 Metoda fulldens	31
2.5 Obróbka cieplna stali szybkoctnących i infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkoctnającej	32
3. SPIEKANIE STALI SZYBKOTNĄCYCH	36
3.1 Wytwarzanie stali szybkoctnących metodą spiekania w próżni	36
3.2 Aktywacja spiekania stali szybkoctnących	39
3.2.1 Wpływ miedzi na proces spiekania stali szybkoctnących	39
3.2.2 Wpływ miedzi fosforowej na proces spiekania stali szybkoctnących	41
3.2.3 Wpływ dodatku grafitu na przebieg spiekania stali szybkoctnących	47
4. INFILTRACJA	49
4.1 Ogólna charakterystyka procesu infiltracji	49
4.2 Termodynamiczne warunki samorzutnej infiltracji	50
4.3 Główne czynniki mające wpływ na przebieg infiltracji	51
4.3.1 Budowa kapilar materiału porowatego	51
4.3.2 Sposoby infiltracji	52
4.3.3 Udział porowatości zamkniętej	53
4.3.4 Własności infiltrującej cieczy	53
4.3.5 Gaz obecny w kapilarach	54
4.3.6 Zagadnienie zwilżania w procesie infiltracji	56
4.4 Stopień wypełnienia kapilar	57
5. PODSUMOWANIE	58
6. TEZA I CEL PRACY	59
7. METODYKA BADAŃ ORAZ MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ	61
7.1 Metodyka badań	61
7.1.1 Badania własności proszków	61
7.1.2 Badanie własności fizycznych i chemicznych porowatych kształtek oraz infiltrowanych kompozytów	61
7.1.3 Badanie struktury porowatych kształtek i infiltrowanych kompozytów	66
7.2 Własności proszków stosowanych do badań	67
7.2.1 Własności proszku stali szybkoctnającej	67
7.2.2 Własności proszku miedzi	70
7.2.3 Własności proszku węgla wolframu	71
7.2.4 Własności proszku żelaza	73
7.2.5 Własności proszku grafitu	74

7.3	Skład chemiczny oraz parametry procesu wytwarzania kompozytów	76
7.3.1	Skład chemiczny porowatych kształtek	76
7.3.2	Przebieg wytwarzania porowatych kształtek	76
7.3.3	Przygotowanie nakładek do infiltracji	77
7.3.4	Przebieg i parametry procesu infiltracji	78
8.	WŁASNOŚCI POROWATYCH KSZTAŁTEK PRZEZNACZONYCH DO INFILTRACJI	79
8.1	Własności porowatych wyprasek	79
8.2	Badania dylatometryczne procesu spiekania porowatych kształtek	81
8.3	Własności porowatych spieków	83
8.3.1	Gęstość względna i porowatość spieków	83
8.3.2	Zmiany objętości porowatych kształtek w procesie spiekania	85
8.3.3	Twardość porowatych spieków	86
8.3.4	Mikrostruktura porowatych spieków	87
8.3.5	Rentgenowska analiza fazowa porowatych spieków	88
8.4	Morfologia kapilar w porowatych wypraskach i spiekach	89
9.	BADANIE WYBRANYCH WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I MECHANICZNYCH	
	INFILTROWANYCH KOMPOZYTÓW	93
9.1	Stopień wypełnienia kapilar, gęstość oraz porowatość kompozytów	93
9.2	Twardość infiltrowanych kompozytów	97
9.3	Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów	98
9.4	Odporność na zużycie cierne i współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów	100
9.5	Wyniki badań odporności na utlenianie w podwyższonych temperaturach i analiza fazowa produktów utleniania	103
9.6	Badania mikroskopowe i rentgenowska analiza fazowa	106
9.6.1	Badania struktury za pomocą mikroskopu świetlnego	106
9.6.2	Mikrotwardość infiltrowanych miedzią kompozytów M50Fe	111
9.6.3	Badania mikrostruktury za pomocą mikroskopu skaningowego i mikroanalizatora rentgenowskiego	112
9.6.4	Rentgenowska analiza fazowa	120
10.	ANALIZA WYNIKÓW	124
10.1	Własności porowatych kształtek	124
10.1.1	Własności porowatych wyprasek	124
10.1.2	Analiza dylatometryczna procesu spiekania	126
10.1.3	Własności porowatych spieków	128
10.2	Morfologia kapilar porowatych kształtek	129
10.3	Wybrane własności fizyczne i mechaniczne infiltrowanych kompozytów	132
10.3.1	Stopień wypełnienia kapilar, gęstość i porowatość kompozytów	132
10.3.2	Twardość infiltrowanych kompozytów	134
10.3.3	Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów	135
10.3.4	Odporność na zużycie cierne i współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów	138
10.3.5	Odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach	140
10.4	Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów	141
10.5	Podsumowanie	146
10.5.1	Kompozyty stal szybko tnąca – miedź	147
10.5.2	Kompozyty stal szybko tnąca – żelazo – miedź	149
10.5.3	Kompozyty stal szybko tnąca – węgiel wolframu – miedź	150
11	WNIOSKI	152
12.	LITERATURA	155

WPROWADZENIE

Nowoczesne metody wytwarzania stali szybkołnących i kompozytów na osnowie stali szybkołnących różnych gatunków oparte są na procesach metalurgii proszków. Kompozyty na osnowie stali szybkołnących to materiały odznaczające się dużą odpornością na zużycie cienne, wynikającą przede wszystkim z odporności na zużycie cienne stali szybkołnącej tworzącej osnowę kompozytów. Przez regulację liczby i udziału komponentów oraz ich wzajemnego oddziaływania można wpływać na strukturę i własności kompozytu, w celu uzyskania materiału o regulowanych własnościach, w szczególności o wysokiej odporności na zużycie cienne, dobrym przewodnictwie cieplnym, małym współczynniku tarcia i wysokich własnościach wytrzymałościowych.

Prowadzone obecnie w różnych ośrodkach naukowych [1÷27] badania ukierunkowane są na wytwarzanie kompozytów na osnowie stali szybkołnących o podwyższonej odporności na zużycie cienne oraz na obniżenie kosztów wytwarzania stali szybkołnących i kompozytów na osnowie stali szybkołnących.

Prace prowadzone w celu poprawy odporności na zużycie cienne kompozytów na osnowie stali szybkołnących dotyczą także wpływu dodatków podnoszących pewne własności użytkowe tych kompozytów. Stosowane są następujące dodatki:

- węgliki wolframu WC, tytanu TiC, wanadu VC oraz niobu NbC w kompozytach na osnowie stali szybkołnących gatunków M2, M3/2 i T15 spiekanych w próżni lub prasowanych na gorąco [1÷11],
- azotek tytanu w kompozytach na osnowie stali szybkołnącej gatunku M3/2 spiekanych w próżni [1, 2, 9],
- tlenek glinu Al_2O_3 w kompozytach na osnowie stali szybkołnącej gatunku M2, lub M3/2, spiekanych w próżni [1, 2, 10].

Zastosowanie dodatków węglików WC oraz TiC powoduje aktywację procesu spiekania w próżni kompozytów na osnowie stali szybkołnących, w wyniku ich reakcji z osnową stali [1-4, 8].

Poszukiwanie sposobu obniżenia kosztów wytwarzania stali szybkołnących oraz kompozytów na osnowie stali szybkołnącej polega na:

- dążeniu do opracowania technologii wytwarzania pozwalającej na znaczne zmniejszenie temperatury spiekania, do około 1150°C, przez wprowadzenie węgla

w postaci grafitu dodatków stopowych do proszku stali szybkotnącej, głównie miedzi i fosforu [11÷25],

- zastosowaniu do spiekania tanich atmosfer gazowych, np. zdysocjowanego amoniaku [27, 28],
- zastosowaniem procesu infiltracji do wytwarzania kompozytów na podstawie stali szybkotnącej z dodatkiem miedzi [29÷32], gdzie jako porowate kształtki do infiltracji stosowane są wypraski lub spieki ze stali szybkotnącej lub stali szybkotnącej z dodatkami.

Wykorzystując nieliczne informacje i dane zawarte w specjalistycznej literaturze dotyczące infiltrowanych miedzią kompozytów na podstawie stali szybkotnącej, uznano za celowe podjęcie badań dotyczących wytwarzania takich kompozytów. Przedmiotem zainteresowania są infiltrowane miedzią kompozyty na podstawie stali szybkotnącej gatunku M3/2, z dodatkami innych komponentów, w postaci proszku węgla WC oraz proszku żelaza. Przez regulację liczby i udziału objętościowego składników kompozytu, oraz w wyniku wyboru metody i parametrów wytwarzania, oddziaływano na strukturę i własności fizyczne a także mechaniczne kompozytów w celu wytworzenia materiału odpornego na zużycie cierne, w szczególnie trudnych warunkach pracy.

W części kompilacyjnej rozprawy przedstawiono stan zagadnień dotyczących kompozytów na podstawie stali szybkotnącej o podwyższonej odporności na zużycie cierne i wytwarzanych metodą infiltracji, charakterystyki i metod wytwarzania stali szybkotnących oraz opisano sposoby i czynniki wpływające na przebieg infiltracji.

1. KOMPOZYTY

1.1 Ogólna charakterystyka kompozytów

Kompozyty stosowane w technice od wieków nie doczekały się powszechnie akceptowanej definicji. W Polsce używane są różne definicje, jednak najszerszej stosowana jest definicja podana przez Encyklopedię Powszechną, wydaną przez PWN w 1988 roku [33]. Brzmi ona: „Kompozyt to materiał utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych własnościach w taki sposób, że ma własności lepsze i (lub) własności nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych własności – kompozyt jest materiałem zewnętrźnie monolitycznym, jednakże z wyraźnie widocznymi granicami między komponentami”.

W literaturze światowej brak jest zgodności w sposobie definiowania kompozytów. Można wyróżnić cztery elementy wspólne poszczególnych definicji [34÷36]:

1. kompozyt jest materiałem wytworzonym przez człowieka,
2. kompozyt musi składać się z co najmniej dwóch różnych pod względem chemicznym materiałów z wyraźnie zaznaczonymi granicami rozdziału między tymi komponentami (fazami),
3. komponenty tworzą kompozyt przez udział w całej objętości,
4. kompozyt powinien mieć własności różne od jego komponentów.

Definicja ta wyklucza tzw. kompozyty naturalne, a także materiały warstwowe.

Ze względu na rodzaj osnowy kompozyty dzieli się na [34]:

1. kompozyty o osnowie metalicznej,
2. kompozyty o osnowie niemetalicznej (polimerowej, ceramicznej i półprzewodnikowej).

Ze względu na wpływ kształtu i wymiarów komponentu umacniającego na mechanikę pracy, kompozyty konstrukcyjne dzieli się na trzy zasadnicze grupy:

- 1) kompozyty umacniane włóknami:
- 2) kompozyty umacniane dyspersyjnie,
- 3) kompozyty umacniane dużymi cząstkami.

Kompozyty umacniane włóknami

W kompozytach umacnianych włóknami obciążenia przenoszone są głównie przez włókna. Włókna stosowane do ich produkcji mogą być ciągłe lub nieciągłe. Aby uzyskać efekt umocnienia minimalny udział objętościowy włókien w kompozytach musi przekroczyć tzw. objętość krytyczną $V_{kryt.}$. Udział objętościowy włókien mieści się zazwyczaj w przedziale od kilku do około 70%, a średnica włókien jest zazwyczaj mniejsza od 15 μ m. Wytrzymałość kompozytu umacnianego włóknami jest funkcją wytrzymałości i udziału objętościowego poszczególnych komponentów, czyli włókien i osnowy. Własności użytkowe kompozytów w dużym stopniu zależą od zjawisk zachodzących na granicy włókno – osnowa, gdzie tworzy się wiązanie, przenoszące obciążenia między tymi komponentami kompozytu [34, 37].

Kompozyty umacniane dyspersyjnie

Średni wymiar cząstek dyspersyjnych wynosi od 0,01 μ m do 0,1 μ m [34]. Udział objętościowy tych cząstek w kompozycie nie przekracza 15%. Efektywność umocnienia cząstkami dyspersyjnymi zależy od ich udziału objętościowego, rodzaju, wielkości, kształtu, oraz od wzajemnego oddziaływania dyslokacji z cząstkami [34, 37].

Rozróżnia się dwa sposoby oddziaływania dyslokacji z cząstkami dyspersyjnymi:

- dyslokacje mogą poruszać się tylko w sieci krystalicznej osnowy,
- dyslokacje mogą przecinać cząstki dyspersyjne.

Przemieszczająca się dyslokacja, która napotyka niekoherentne cząstki fazy umacniającej, wygina się wokół nich i po całkowitym ich minięciu pozostawia pętlę dyslokacyjną wokół tej cząstki, zgodnie z mechanizmem Orowana [34]. Dalszy ruch dyslokacji wymaga przyłożenia wyższego naprężenia. Obserwuje się wówczas zwiększanie granicy plastyczności kompozytu. Wprowadzenie do osnowy kompozytu cząstek dyspersyjnych powoduje zmniejszenie skłonności materiału do pełzania oraz zwiększenie odporności materiału na pełzanie w szerokim zakresie temperatur, sięgającym nawet do około 80% bezwzględnej temperatury topnienia osnowy.

Kompozyty umacniane dużymi cząstkami

Kompozyty umacniane dużymi cząstkami to materiały, w których udział objętościowy cząstek o wielkości powyżej 1 μ m może sięgać nawet do 90% objętościowych. W kompozytach tych obciążenia przenoszone są przez osnowę i cząstki.

Umocnienie kompozytów dużymi cząstkami wynika z:

- oddziaływania sprężystego cząstek z osnową,
- ograniczenia ruchu dyslokacji,
- utworzenia ciągłego szkieletu cząstek fazy umacniającej.

Zaletami zastosowania cząstek do umacniania kompozytów są [34]:

- znacznie mniejszy koszt wytwarzania kompozytu w porównaniu do kompozytów umacnianych włóknami,
- możliwość wytwarzania metodami metalurgicznymi, takimi jak metalurgia proszków i odlewanie,
- własności niejednokrotnie zbliżone do izotropowych.

Osnową kompozytów umacnianych dużymi cząstkami mogą być różne metale lub ich stopy. Cząstki umacniające mogą stanowić tlenki, węgliki oraz fazy wprowadzane w celu uzyskania innych, dodatkowych własności [34].

1.2 Kompozyty na osnowie stali szybkołnących umacniane cząstkami

Do grupy materiałów kompozytowych umacnianych cząstkami zaliczane są kompozyty na osnowie stali szybkołnącej o zwiększonej odporności na zużycie cienne z dodatkami węglików WC, TiC, NbC, oraz kompozyty z dodatkiem miedzi, miedzi fosforowej i żelaza o dodatkowych i innych własnościach.

1.2.1 Kompozyty o zwiększonej odporności na zużycie cienne

Badania opisane w literaturze, prowadzone w celu opracowania kompozytów na osnowie stali szybkołnącej o podwyższonej odporności na zużycie cienne, obejmowały zagadnienia wpływu dodatków węglików, azotków oraz tlenku glinu [1÷11].

W tabeli 1.1 przedstawiono stosowane dodatki oraz wybrane parametry wytwarzania tych kompozytów [2].

Tabela 1.1 Cząstki umacniające stosowane do poprawy odporności na zużycie cierne oraz skrawalności kompozytów na osnowie stali szybkołnącej [2]

Rodzaj osnowy	Rodzaj i udział umocnienia		Metoda wytwarzania
M2	Al ₂ O ₃	udział objętościowy poniżej 10%	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni
	TiC		Formowanie wtryskowe
	VC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni
	WC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni lub prasowanie izostatyczne na gorąco
M3/2	Al ₂ O ₃ pokrywane TiN	udział objętościowy poniżej 10%	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni
	TiN		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni, często z dodatkiem CuP
	TiC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni, często z dodatkiem MnS
	VC		Prasownie na zimno, spiekanie w próżni, często z dodatkiem CuP
	WC	Udział objętościowy do 30%	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni lub prasowanie izostatyczne na gorąco, często stosowany jest dodatek Co
	NbC	udział objętościowy poniżej 10%	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni lub atmosferze N ₂ -H ₂ , często z dodatkami MnS i TiC
T15	TiC	udział objętościowy poniżej 10%	Prasownie na zimno, spiekanie w próżni, często stosowany jest dodatek Co
	WC		Prasowanie izostatyczne na gorąco, często z dodatkiem 4,6%Mo i 0,3%Si

1.2.2 Infiltrowane kompozyty na osnowie stali szybkołnącej

Nieliczne publikacje dotyczą zastosowania procesu infiltracji do wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybkołnącej [29÷32]. Greetham prowadził badania dotyczące wytwarzania kompozytów metodą infiltracji stopu na osnowie miedzi, lub czystej miedzi, do porowatych kształtek ze stali szybkołnącej gatunku M3/2 i stali szybkołnącej z dodatkiem żelaza [29, 30]. Dodatek żelaza do proszku stali szybkołnącej gatunku M3/2 stosowano w celu obniżenia kosztów wytwarzania tych kompozytów i zwiększenia zgęszczalności w czasie prasowania. Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano metodą prasowania pod ciśnieniem 620 MPa i spiekania w temperaturach: 1120°C i 1150°C. Nakładki do infiltracji przygotowano ze stopu na osnowie miedzi: Cu-0,9Ni-0,9Mn-5,0Fe-1,3Zn oraz z czystej miedzi. Prowadzone badania wykazały tylko nieznaczne zmiany

wymiarów kształtek w czasie spiekania i infiltracji. Infiltrację prowadzono w piecu próżniowym, w temperaturach: 1120 i 1150°C, przez 30 minut. Stwierdzono że dodatek żelaza korzystnie wpływa na proces infiltracji; kąt zwilżania żelaza przez miedź w temperaturze 1150°C jest w przybliżeniu równy 0. Uzyskane w wyniku infiltracji, w temperaturze 1150°C, kompozyty na osnowie stali szybkoctnącej były prawie pozbawione porowatości. Osiągane wyniki dotyczące zastosowania do infiltracji stopu i czystej miedzi były zbliżone, co pozwoliło wnioskować o celowości stosowania czystej miedzi do infiltracji kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej gatunku M3/2. Greetham zaproponował i przeprowadził pierwsze testy dotyczące zastosowania tych kompozytów na gniazda i prowadnice zaworów.

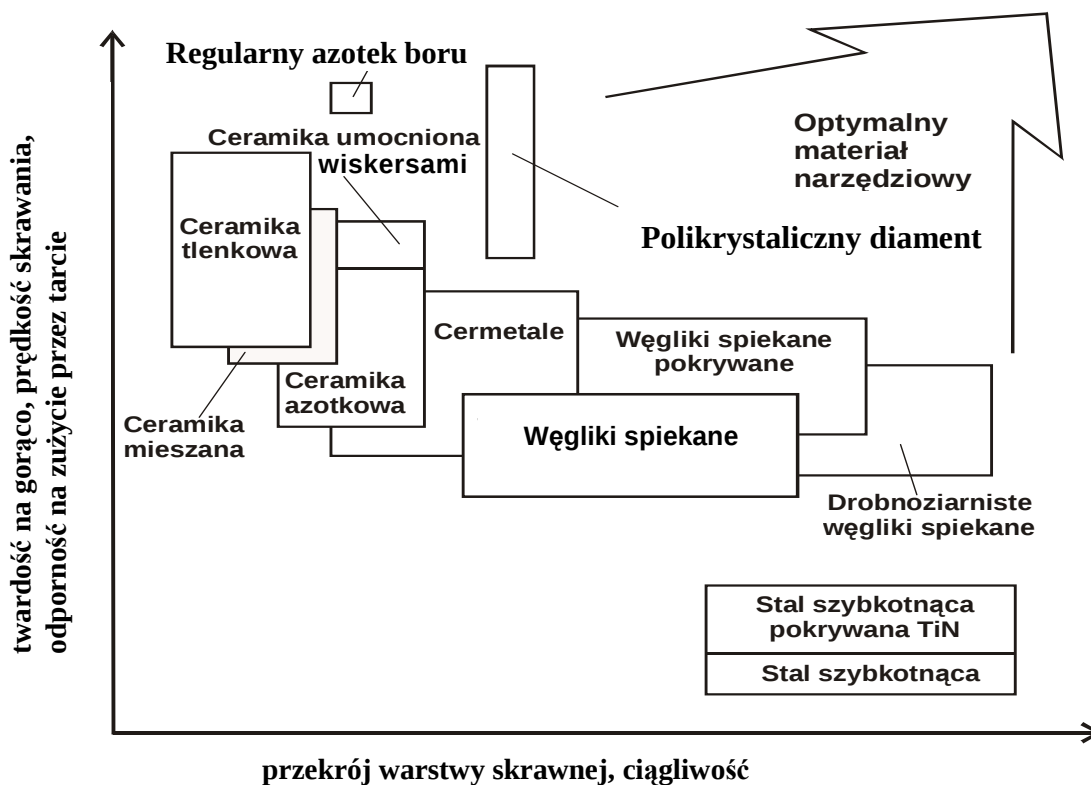
Badania Greethama rozwinął Rodrigo H. Palma stosując do wytwarzania porowatych kształtek do infiltracji proszki stali szybkoctnących gatunków T15 i M42 [31], jednak w czasie badań, ze względu na trudności z uzyskaniem zadowalającego stopnia wypełnienia kapilar porowatych kształtek wykonanych ze stali M42 zrezygnowano z publikacji wyników dotyczących tej grupy kompozytów. Porowate kształtki do infiltracji ze stali szybkoctnącej i stali szybkoctnącej z dodatkiem proszku grafitu wytwarzano metodą prasowania pod ciśnieniem 800 MPa. Infiltrację prowadzono metodą nakładkową. Nakładki do infiltracji przygotowano ze stopu Cu-3,1Fe-3,5Mo. Dodatek żelaza do miedzi stosowano w celu zapobiegania erozji porowatej kształtki ze stali szybkoctnącej. Optymalną temperaturę infiltracji ustalono na 1150°C, a czas infiltracji na 20 minut. Stosowano piec z atmosferą o składzie 90%N₂-10%H₂. W pracy tej zamieszczono wyniki badań dotyczących infiltracji miedzi do porowatych kształtek ze stali szybkoctnącej gatunku T15. W wyniku infiltracji uzyskano kompozyty o gęstości względnej wynoszącej 95÷96%. Struktura kompozytów składa się z osnowy ze stali szybkoctnącej z rozmieszczonymi w niej, bardzo drobnymi, węglnikami typu MC i M₆C oraz obszarów stopu miedzi i porów. Ze względu na rodzaj zastosowanej atmosfery, stwierdzono obecność w mikrostrukturze węglikoazotków typu MC_{0,3}N_{0,7} oraz zwiększony udział austenitu szczątkowego w osnowie stali szybkoctnącej.

Stosowany powszechnie przebieg obróbki cieplnej stali szybkoctnących, wytwarzanych zarówno w sposób konwencjonalny jaki i techniką metalurgii proszków, przedstawiony w podrozdziale 2.5 można zastosować do infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej. Zalecana temperatura austenitowania, ze względu na obecność w kompozycie miedzi, której temperatura topnienia wynosi 1083°C, wynosi 1050°C [29÷31].

2. STALE SZYBKOTNĄCE

2.1 Ogólna charakterystyka stali szybko tnących

Stale szybko tnące są znane już od ponad stu lat [38÷43]. Opracowana przez Mushet’a, w drugiej połowie XIX wieku, stal o składzie Fe-2C-2,5Mn-7W jest uważana za pierwszą stal szybko tnącą [38]. Stale szybko tnące należą do tak zwanych wysokostopowych stali specjalnych, które można opisać wzorem Fe – C – X, gdzie X oznacza grupę pierwiastków stopowych, takich jak: Cr, W, Mo, V i Co. Określenie „szybko tnące” wskazuje na ich zastosowanie do skrawania materiałów z dużymi prędkościami. Jest to możliwe dzięki temu, że wytrzymują one wysokie temperatury pracy, 550÷600°C, bez utraty twardości, gdyż są odporne na odpuszczanie. Własności te wynikają z ich składu chemicznego oraz zastosowanej obróbki cieplnej. Rysunek 2.1 przedstawia zestawienie stosowanych materiałów na narzędzia do obróbki skrawaniem i ogólną charakterystykę ich własności:



Rys 2.1 Zakresy występowania podstawowych własności materiałów narzędziowych [40]

Zawartość pierwiastków stopowych w stalach szybko tnących wytwarzanych metodą metalurgii konwencjonalnej dochodzi do 30%, natomiast zastosowanie technologii metalurgii proszków umożliwia dalsze zwiększenie zawartości pierwiastków stopowych w tych stalach [41]. Porównanie zawartości pierwiastków stopowych w stalach wytwarzanych w sposób klasyczny i metodą metalurgii proszków przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Zawartości pierwiastków stopowych w stalach szybko tnących konwencjonalnych i spiekanych [38, 41]

Pierwiastek stopowy	Stal konwencjonalna	Stal spiekana
	[%]	[%]
C	0,8÷1,4	0,6÷2,3
Cr	4,0	3,5÷5,0
W	2,0÷19,5	0÷20,0
Mo	5,0÷10,0	0÷9,0
V	1,2÷4,5	1,0÷6,0
Co	0÷10,0	0÷15,0

Projektując nowy gatunek stali szybko tnącej należy zbilansować jej skład chemiczny, co oznacza związanie zawartości węglilotwórczych pierwiastków stopowych i zawartości węgla, według wzoru (1) [39]:

$$C_E = \frac{W}{100} + \frac{Mo}{100} + \frac{V}{100}, \% \text{ masowe} \quad (1)$$

gdzie:

C_E – równoważnik węgla,

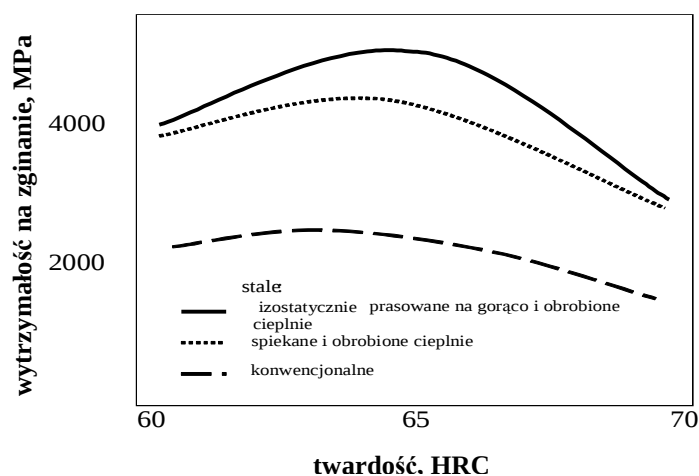
W, Mo, V – zawartości odpowiednich pierwiastków w % masowych.

Zgodnie ze wzorem (1) równoważnik węgla C_E bilansuje się z zawartością pierwiastków węglilotwórczych, takich jak: wolfram, molibden i wanad.

Obok składu chemicznego, na własności stali szybko tnących ma wpływ także metoda jaką zostały one wytworzone. Stosowane obecnie metody produkcji stali szybko tnących można podzielić na trzy grupy [39, 41]:

1. wytwarzanie przez odlewanie metodą traconego wosku,
2. wytwarzanie przez odlanie wlewka i następującą po tym przeróbkę plastyczne na gorąco,
3. wytwarzanie na drodze metalurgii proszków.

Na podstawie dotychczasowej wiedzy metaloznawczej i obserwacji zachowania się wyrobów wytworzonych ze stali szybko tnących w czasie ich eksploatacji, stwierdzono, że własności użytkowe spiekanych stali szybko tnących są lepsze niż stali konwencjonalnych, co wynika przede wszystkim z ich drobnoziarnistej i jednorodnej struktury [38, 41]. Osiągnięcie w stalach wytwarzanych w sposób konwencjonalny struktury zbliżonej do jednorodnej wymaga zastosowania kosztownych procesów obróbki cieplnej: hartowania, kilkukrotnego odpuszczania, wymrażania oraz wyżarzania zmiękczającego. Zastosowanie na szeroką skalę metody ciągłego odlewania stali (COS) w ostatnich latach nie wpłynęło znacząco na poprawę własności otrzymanych w ten sposób stali szybko tnących. W stalach wytwarzanych w sposób konwencjonalny węgliki tworzą łańcuchy, strukturę pasmową, są duże i rozmieszczone nierównomiernie. Częstki węglików w tych stalach mają zróżnicowaną wielkość i kształt. powoduje to defekty podczas obróbki cieplnej, rozrzut własności i obniża własności mechaniczne – szczególnie ciągliwość i szlifowalność stali. Małe rozmiary cząstek proszku i duża szybkość jego chłodzenia ($10^3 \div 10^6 \text{ K/s}$) po rozpylaniu powodują, że zjawisko segregacji zostaje praktycznie wyeliminowane. Każda cząstka proszku jest w istocie mikrowlekiem pozbawionym wad makrowleka, to jest segregacji i likwacji. Faza węglkowa o średniej wielkości $0,6 \div 0,8 \text{ }\mu\text{m}$ jest rozmieszczona w formie drobnej siatki na granicach ziarn i w przestrzeniach międzydendrytycznych. Niektóre stale szybko tnące ze względu na wysoką zawartość pierwiastków stopowych można wytwarzać jedynie metodą metalurgii proszków np. stal ASP 60. Maksymalna wytrzymałość na zginanie spiekanych stali szybko tnących, po obróbce cieplnej o twardości około 65 HRC może osiągać około 4000 MPa a konwencjonalnych maksymalnie około 2500 MPa (rys 2.2).



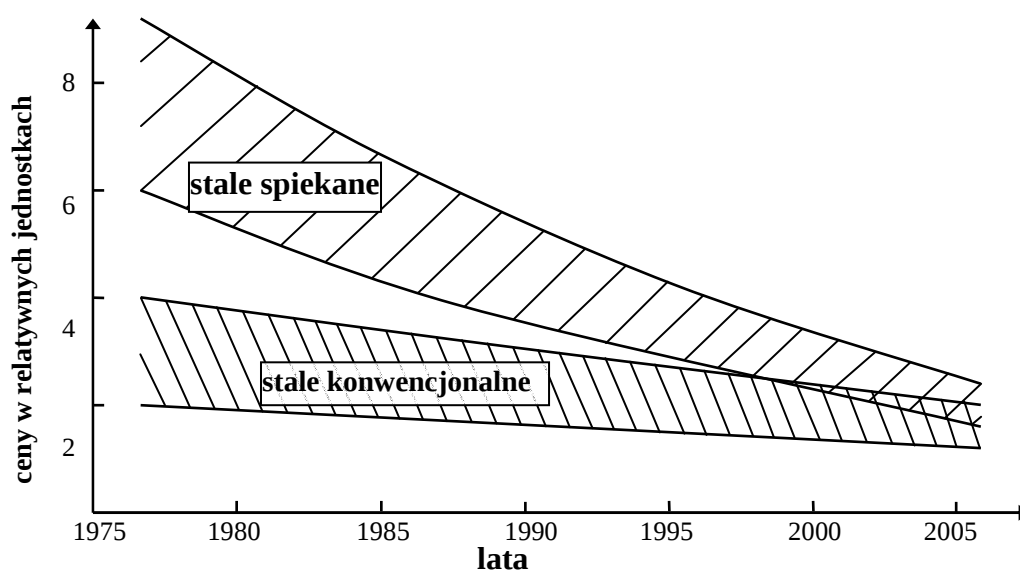
Rys 2.2 Zależność wytrzymałości na zginanie od twardości konwencjonalnych i spiekanych stali szybko tnących gatunku T15 [40]

W porównaniu z konwencjonalnymi spiekane stale szybko tnące:

- można łatwiej formować plastycznie na gorąco,
- można łatwiej obrabiać mechanicznie,
- są bardziej podatne na obróbkę cieplną,
- po hartowaniu i odpuszczaniu wykazują dużą stabilność wymiarów.

Zmiany wymiarów spiekanych stalach szybko tnących, zachodzące w wyniku przemiany martenzytycznej oraz odpuszczania, można przewidzieć i w przeciwieństwie do stali konwencjonalnych łatwiej uwzględnić w naddatkach na szlifowanie [38, 40]. Stale szybko tnące wytwarzane na drodze metalurgii proszków odznaczają się lepszą szlifowalnością niż stale konwencjonalne o tym samym składzie chemicznym, przy czym stale wytwarzane metodą prasowania izostatycznego na gorąco wykazują lepszą podatność na szlifowanie niż stale szybko tnące spiekane w próżni [40]. Narzędzia wykonane ze spiekanych stali szybko tnących wykazują na ogół lepsze własności skrawne od narzędzi wykonanych ze stali konwencjonalnych o tym samym składzie chemicznym.

Mimo znacznie lepszych własności użytkowych spiekanych stali szybko tnących w porównaniu ze stalami konwencjonalnymi, ich szersze zastosowanie jest ograniczone wysoką ceną, która może wynikać z produkcji na mniejszą skalę a co za tym idzie z wysokich jednostkowych kosztów wytwarzania. Jednakże jak wynika z analiz relacji cen konwencjonalnych i spiekanych stali szybko tnących dokonanych dla okresu ostatnich trzydziestu lat można stwierdzić, że z upływem czasu nastąpiło znaczne zbliżenie cen, a w przypadku niektórych gatunków stali szybko tnących ich wyrównanie (rys. 2.3) [40].



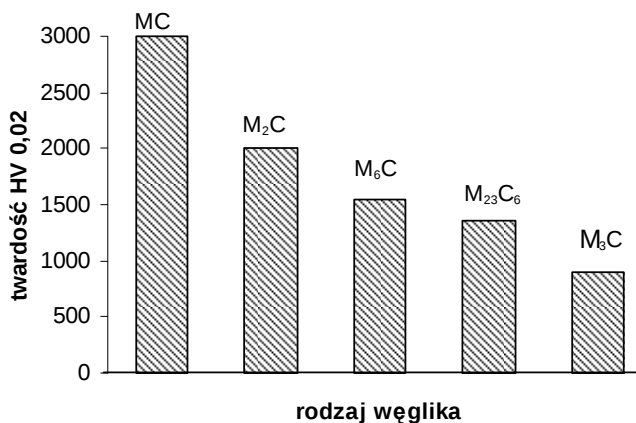
Rys 2.3 Porównanie zmian cen stali szybko tnącej konwencjonalnej i spiekanej [40]

Ponadto z analizy cen katalogowych wynika, że niektóre wyroby, jak np. wielostrzowe płytki narzędziowe wykonane ze spiekanych stali szybko tnących, są w końcowym rozrachunku tańsze o około 40% od analogicznych wyrobów wykonanych ze stali konwencjonalnych [40].

2.2 Rola węgla i pierwiastków stopowych w stalach szybko tnących

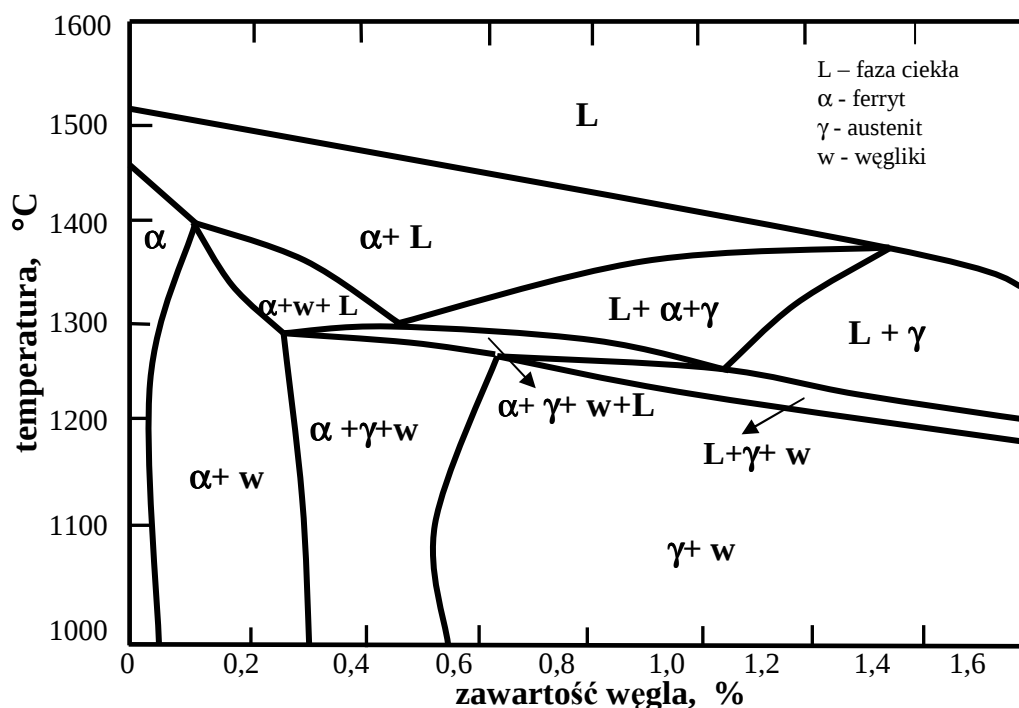
Składniki stopowe pełnią w spiekanych stalach szybko tnących podobną funkcję jak w stalach wytwarzanych według technologii konwencjonalnej.

Węgiel w połączeniu z pierwiastkami stopowymi jest składnikiem koniecznym do utworzenia faz węglkowych, a jego zawartość w typowych gatunkach stali szybko tnących mieści się w zakresie $0,6 \div 1,6\%$. W stalach wytwarzanych w sposób konwencjonalny zawartość węgla rzadko przekracza 1,25%. Na poszczególnych etapach produkcji stali szybko tnących zmienia się stosunek zawartości węgla w osnowie i fazach węglkowych. W stanie wyżarzonym węgiel związany jest w węglkach, ferryt praktycznie nie zawiera węgla. W stali szybko tnącej w stanie po ulepszaniu cieplnym, węgiel w większości związany jest w węglkach, a tylko niewielka jego część jest rozpuszczona w osnowie. W czasie austenitowania węgliki ulegają rozpuszczeniu w austenitycznej osnowie stali, co powoduje wzbogacenie jej w węgiel. Efektywność wpływu węgla na własności stali jest największa, jeżeli jego zawartość odpowiada stechiometrycznemu zapotrzebowaniu, niezbędnemu do uformowania węglików stopowych w stali w stanie po ulepszaniu cieplnym, zgodnemu ze wzorem (1). To, jakie węgliki i w jakich ilościach występują w stali szybko tnącej zależy od jej składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej. Mogą występować następujące węgliki typu: M_6C , $M_{23}C_6$, MC , M_2C i M_3C . Porównanie twardości poszczególnych typów węglików oraz martenzytu przedstawiono na rysunku 2.4 [38].



Rys. 2.4 Twardość węglików występujących w mikrostrukturze stali szybko tnących [38]

Węgiel rozpuszczony w austenicie silnie obniża temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_s i temperaturę końca przemiany martenzytycznej M_f , natomiast nie wpływa na temperatury charakterystyczne dla przemiany bainitycznej. Wprowadzenie dodatku węgla do spiekanych stali szybko tnących powoduje rozrost ziarn w czasie austenitowania oraz zwiększenie zawartości austenitu szczątkowego po zahartowaniu. Efekty te można usunąć prowadząc trzykrotnie odpuszczanie [38÷43]. Dodatek węgla obniża wyraźnie temperaturę linii solidus stali, co powoduje obniżenie maksymalnej temperatury do jakiej można nagrzać stal podczas hartowania. Dodatek 0,1% węgla obniża temperaturę solidus o ok. $9\div 10^\circ\text{C}$ [38]. Nadmierne zwiększanie zawartości węgla w stali szybko tnącej powoduje pojawienie się fazy ciekłej na granicach ziarn austenitu w czasie austenitowania. Stal szybko tnąca gatunku M2 zawiera 0,85% węgla, co według wzoru (1) pozwala na zbilansowanie zawartości takich pierwiastków, jak: wanad, molibden i wolfram. W stali M2 i M3/2 występują węgliki typu MC i M_6C . Dodatek 0,25% węgla do stali M2 powoduje powstanie w strukturze węglików typu $M_{23}C_6$, głównie $Cr_{23}C_6$. Na rysunku 2.5 przedstawiono fragment pseudopodwójnego wykresu równowagi dla stali szybko tnącej gatunku M2, na którym zaznaczono skład fazowy stali, w zależności od temperatury i zawartości węgla.



Rys. 2.5 Pseudopodwójny wykres równowagi faz stali szybko tnącej gatunku M2 [38]

Stal M2 bez dodatku węgla po hartowaniu zawiera 20% austenitu szczątkowego podczas gdy w stanie zahartowanym, w strukturze tej stali z dodatkiem 0,25% węgla udział austenitu

szczętkowego zwiększa się do 55%. Temperatura austenitzowania stali gatunku M2 o standardowej zawartości węgla 0,85% wynosi 1220°C. Zwiększenie zawartości węgla do 1,1% powoduje konieczność obniżenia temperatury austenitzowania do 1190°C ze względu na obniżenie temperatury solidus. Dodatek 0,25% węgla do stopu o składzie stali M2 powoduje obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s z 182°C do 104°C [38].

Chrom zwiększa hartowność i ciągliwość stali szybko tnących oraz poprawia ich odporność na utlenianie. Stale szybko tnące bez dodatku chromu są osiem razy bardziej podatne na tworzenie zgorzeliny, niż stale szybko tnące z dodatkiem 4% chromu [39, 41]. Chrom zwiększa efekt twardości wtórnej, gdyż hamuje wydzielanie się węglików, przez co mikrostruktura stali jest bardziej stabilna podczas pracy w podwyższonych temperaturach. Zwiększenie zawartości chromu powoduje zwiększenie udziału austenitu szczątkowego. Węgliki chromu rozpuszczają się podczas austenitzowania jako pierwsze, wzbogacając osnowę w węgiel. Tlenki chromu zawarte w proszku stali szybko tnącej praktycznie nie ulegają redukcji, nawet w czasie spiekania w próżni [38].

Molibden i wolfram pełnią podobne funkcje w spiekanych stalach szybko tnących, przy czym 1% masowy molibdenu jest równoważony przez 1,6÷2% wolframu. Różnica w cenie i dostępności sprawiła, że w pewnym okresie na rynku dominowały stale szybko tnące wolframowe, oznaczane powszechnie literą T, a w Wielkiej Brytanii jako BT. Pierwiastki te nadają stalom szybko tnącym żarowytrzymałość i twardość w podwyższonych temperaturach. Obydwa przyczyniają się do występowania zjawiska twardości wtórnej. Molibden, wyraźniej od wolframu, obniża temperaturę solidus przez co zawęża okno spiekania stali molibdenowych. Powoduje to trudności podczas ich spiekania związane z koniecznością ścisłej kontroli temperatury spiekania w piecu z dokładnością do kilku stopni. Dodatek molibdenu do stali wolframowych zwiększa zagęszczenie w czasie spiekania. W przeważającej części wolfram i molibden tworzą węgliki typu M_6C , np. Fe_3W_3C , Fe_4W_2C i złożone $(Fe, W, Mo)_6C$. Skład chemiczny pierwotnych węglików w stalach szybko tnących M2 i M3/2 przedstawiono w tabeli 2.2 [51].

Tabela 2.2 Skład chemiczny pierwotnych węglików w stalach szybko tnących M2 i M3/2 [51]

Gatunek stali	Typ węglika	Zawartość pierwiastków, % masowe				
		Fe	Cr	W	V	Mo
M2	MC	18,2	6,0	7,3	53,7	14,8
	M ₆ C	49,5	5,3	18,1	7,1	20,0
M3/2	MC	4,0	4,4	9,0	66,3	16,3
	M ₆ C	50,3	4,7	16,5	6,9	21,6

Wolfram i molibden mogą tworzyć także metastabilne węgliki typu M_2C , które w trakcie chłodzenia reagują z żelazem z osnowy stali, tworząc węgliki typu M_6C . Badania prowadzone przez producentów proszków stali szybko tnących wykazały, że stosunek masowy wolframu do molibdenu 1/1,6 w składzie chemicznym stali szybko tnącej zwiększa odporność stali na odwęglanie w czasie spiekania [38, 41].

Wanad jest stosowany jako dodatek stopowy we wszystkich gatunkach stali szybko tnących, a jego zawartość zmienia się w przedziale od 1% do nawet 6%. Głównym zadaniem wanadu w stalach szybko tnących jest wytworzenie bardzo twardych i stabilnych węglików typu MC, takich jak V_4C_3 lub V_7C_6 . Węgliki te zapewniają bardzo dobrą skrawalność, wynikającą z wysokiej odporności na zużycie ciernie. Dodatek 1% wanadu wymaga dodatku węgla 0,176% [38]. Ze względu na stabilność węglików wanadu, węgiel w nich zawarty nie powoduje utwardzenia osnowy w czasie obróbki cieplnej. Stabilność węglików oznacza niewielkie rozpuszczanie w austenicie. Węgliki wanadu wydzielają się jako pierwsze w czasie krzepnięcia stali. Wanad hamuje możliwość powstawania eutektyk w czasie krzepnięcia. Całkowite zablokowanie powstawania eutektyk jest niekorzystne, gdyż ogranicza ilość powstających węglików typu M_6C , istotnych w procesie obróbki cieplnej stali szybko tnących. W związku z tym w stalach wolframowych zaleca się dodawanie 1% wanadu, a w stalach molibdenowych od 2% do 3%. W stalach odlewanych wyższa zawartość wanadu utrudnia przeróbkę plastyczną tych stali i późniejszą obróbkę cieplną. W stalach szybko tnących wytwarzanych według technologii metalurgii proszków zwiększenie zawartości wanadu nie stanowi problemu, istnieje jednak konieczność zbilansowania zawartości wanadu i węgla. Zawartość wanadu wpływa na udział objętościowy węglików w stalach szybko tnących oraz na udziały objętościowe poszczególnych typów węglików [38].

Kobalt samodzielnie nie tworzy węglików, pomimo to jest składnikiem stopowym wielu stali szybko tnących, w tym także spiekanych. Kobalt rozpuszcza się w osnowie

ferrytycznej lub austenitycznej i utwardza ją. Kobalt jest szczególnie ważny ze względu na poprawę własności mechanicznych stali w podwyższonych temperaturach. Zwiększenie zawartości kobaltu powoduje zwiększenie temperatury solidus. Obecność kobaltu w czasie obróbki cieplnej hamuje proces rozrostu ziaren. Z tych powodów można prowadzić austenityzowanie w wyższych temperaturach, zwiększając tym samym udział węgla przechodzącego do osnowy stali. W czasie odpuszczania stali zawierających kobalt ograniczona jest koalescencja węglików, dzięki czemu pozostają one bardzo drobne. Zapewnia to stali wysoką twardość, także w podwyższonych temperaturach. Kobalt zwiększa trwałość austenitu szczałkowego.

Krzem, przy zawartości najczęściej ok. 0,3% masowych, sprzyja wystąpieniu zjawiska twardości wtórnej, nie powodując jednocześnie zmniejszenia plastyczności stali. Pierwiastek ten rozpuszcza się w osnowie oraz podwyższa rozpuszczalność w niej węgla, dzięki czemu stal po hartowaniu ma wyższą twardość. Wpływ krzemu na własności stali może się zmienić w przypadku obecności w stali azotu.

Niob i tytan. Niob ma wpływa podobnie jak wanad na własności stali, tworzy węgliki typu MC i może zastępować wanad w złożonych węglkach typu M_6C . Tytan w niektórych stalach zachowuje się podobnie do wanadu. Tworzy węgliki TiC, a przy zawartości 1% wagowych całkowicie hamuje powstawanie eutektyki w czasie krzepnięcia.

Tlen. Zasadniczą różnicę w składzie chemicznym pomiędzy stalami wytwarzanymi w sposób klasyczny a stalami wytwarzanymi według technologii metalurgii proszków stanowi zawartość tlenu w stalach spiekanych. Tlen jest niepożądanym składnikiem rozpylanych proszków stali szybko tnących. W warunkach spiekania, ze względu na dostatecznie wysoką temperaturę następuje redukcja tlenu węglem zawartym w stali, co wiąże się z obniżeniem jego zawartości. Wraz ze wzrostem zawartości tlenu w proszku rosną liniowo straty węgla podczas spiekania.

Kierunek i intensywność wpływu pierwiastków stopowych na podstawowe własności stali szybko tnących przedstawiono w tabeli 2.3 [42, 43].

Tabela 2.3 Kierunek i intensywność wpływu podstawowych pierwiastków stopowych na własności stali szybko tnących [42]

Własności	Pierwiastki stopowe					
	C	Cr	Mo	W	V	Co
Węglotwórcze	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑	↑↑↑	—
Odporność na ścieranie	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑	↑↑↑	↑↑
Twardość w podwyższonych temperaturach	↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑↑	↑↑↑
Ciągliwość	↓	↓	↑	~	↓	↓
Odporność na zmianę kształtu*	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑↑
Obrabialność	↓↓↓	↓	↓↓	↓↓	↓↓↓	↓

Gdzie:

- ↓↓↓ - bardzo silne obniżenie,
- ↓↓ - silne obniżenie,
- ↓ - słabe obniżenie,
- ↑↑↑ - bardzo silne podwyższenie,
- ↑↑ - silne podwyższenie,
- ↑ - słabe podwyższenie.

* w przypadku narzędzi do przeróbki plastycznej

Zestawienie składów chemicznych wybranych stali szybko tnących produkowanych na świecie metodami metalurgii proszków i w sposób konwencjonalny przedstawiono w tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Wybrane stale szybko tnące produkowane według technologii metalurgii proszków i sposobem konwencjonalny, wg ASTM [44]

ASTM	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Co	Inne
T15PM	1.60	0.30	0.30	4.25	12.25	0.75	5.00	5.00	
T15	1.55	0.30	0.30	4.00	12.25	0.75	4.80	5.00	
M7N	1.00	0.30	0.40	3.60	1.60	8.55	1.90	-	0.045 N
M52	0.90	0.30	0.30	4.00	1.15	4.50	1.95	-	
M50	0.83	0.30	0.50	4.10	-	4.20	1.05	-	
M48	1.55	0.20	0.40	4.00	10.00	5.25	3.10	9.00	
M42	1.08	0.30	0.45	3.85	1.50	9.50	1.20	8.00	
M4	1.33	0.25	0.30	4.50	5.50	4.50	3.85	-	
M4	1.45	0.25	0.25	4.50	5.50	5.20	3.85	-	
M35	0.93	0.30	0.30	4.20	6.25	5.00	1.90	4.90	
M3-2	1.21	0.25	0.30	4.10	6.00	5.50	2.90	-	
M3-1	1.04	0.25	0.30	3.90	5.90	4.90	2.35	-	
M2	0.85	0.25	0.30	4.15	6.00	4.80	1.85	-	
M1	0.82	0.25	0.40	3.75	1.55	8.50	1.15	-	
DIN 1.3343	0.91	0.25	0.30	4.00	6.15	4.85	1.75	-	
DT¹	1.28	0.30	0.30	4.20	6.40	5.00	3.10	8.00	

Nazewnictwo i podział stali szybko tnących wynika z zawartości w nich wolframu i molibdenu.

¹ nowy gatunek posiadający jedynie oznaczenie producenta.

Stale wolframowe mają na pierwszym miejscu w nazwie literę T, co wynika z angielskiego tłumaczenia: tungsten – wolfram. W stalach tych jako dodatki stopowe stosuje się wanad – w celu zwiększenia twardości i odporności na ścieranie oraz kobalt, który zwiększa dopuszczalną prędkość skrawania.

Stale molibdenowe na pierwszym miejscu w nazwie mają literę M od słowa molybdenum – molibden. Skład chemiczny tych stali uzupełniany jest przez wanad, kobalt i wolfram. Wyróżnia się też grupę pośrednią, tzw. stale wolframowo-molibdenowe, czego przykładem jest stal M2 i cała grupa stali, które powstały przez modyfikację składu chemicznego stali tego gatunku, w tym stosowana w niniejszej pracy stal gatunku M3/2. Można także spotkać stale, które określane są jako „super twarde stale szybko tnące”. Tym mianem określane są stale, których twardość wynosi ok. 1000HV. Do tego typu stali zaliczane są gatunki o podwyższonej zawartości węgla i kobaltu, np. stal M33, M42 lub stal wolframowa T42.

W tabeli 2.5 przedstawiono zestawienie wybranych własności i krótkie charakterystyki najpopularniejszych obecnie gatunków stali szybko tnących dostępnych zarówno w Europie jak i w Stanach Zjednoczonych. Oznaczenia gatunków stali szybko tnących odpowiadają normom ASTM. Wielka Brytania stosuje obecnie inne nazewnictwo stali szybko tnących. Oznaczenie stali dostępnej na rynku brytyjskim rozpoczyna się dla większości gatunków stali szybko tnących od litery B (British) i tak np. stal T15 w Wielkiej Brytanii występuje pod handlową nazwą BT15, a stal M2 pod nazwą BM2.

Tabela 2.5 Wybrane własności najpopularniejszych gatunków stali szybko tnących [44]

Gatunek stali wg ASTM	Charakterystyka stali	Twardość HRC	Plastyczność			
			Odporność na zużycie przez tarcie			
			Ciężkość			
			Twardość w podwyższonych temperaturach			
M1	Uniwersalny gatunek stali szybko tnącej stosowany do przerywanej obróbki skrawaniem.	65				
M2	Bardzo szeroko stosowany gatunek stali szybko tnącej z bardzo dobrym stosunkiem własności do ceny.	65				
DIN 1.3343	Wariant stali M2 z podwyższoną zawartością węgla.	65				
M3/1	Kolejny wariant stali M2 ze zwiększoną zawartością węgla i wanadu, co pozwala na podwyższenie odporności na ścieranie.	66				
M3/2	Kolejna odmiana stali szybko tnącej gatunku M2 szeroko stosowana np. na narzędzia skrawające	66				
M4	Stal szybko tnąca o podwyższonej odporności na ścieranie ze względu na zwiększoną zawartość węglików typu MC.	65				
M4-HC	Gatunek produkowany na drodze metalurgii proszków ze zwiększoną zawartością węgla.	65				
M7N	Stal szybko tnąca M7 modyfikowana dodatkiem azotu, bardzo popularna na wiertła.	66				
M35	Stal M2 z dodatkiem kobaltu, który podnosi twardość w podwyższonych temperaturach, stal powszechnie używana w Europie.	65				
M42	Stal szybko tnąca z dodatkiem kobaltu o bardzo dobrych własnościach skrawających wynikających z wysokiej twardości.	68				
M48	Gatunek stali szybko tnącej stosowany na frezy,	69				
M50	Stal szybko tnąca stosowana na narzędzia do obróbki drewna i wiertła do miękkich materiałów.	63				
M52	Średnio awansowany gatunek stali szybko tnących, będący rozwinięciem stali M50 o wyższej odporności na ścieranie.	63				
T15	Wzbogacony w wolfram gatunek stali szybko tnącej z dużą zawartością węglików typu MC.	67				
T15	Stal szybko tnąca produkowana na drodze metalurgii proszków.	67				
-	Stal szybko tnąca o handlowej nazwie Dura Tech 30. Jest to stal o składzie stali gatunku M3-2 z dodatkiem kobaltu.	69				

Skład chemiczny produkowanych w Polsce stali szybko tnących według normy PN-EN ISO 4957:2004 podano w tabeli 2.6. Stale te posiadają znak składający się z liter HS i liczb rozdzielonych kreskami, podających średnie stężenie w % ciężarowych pierwiastków w kolejności:

W, Mo, V, Co. Litera C na końcu znaku oznacza stal o zwiększonym stężeniu węgla w porównaniu ze stalą o takim samym stężeniu podstawowych pierwiastków stopowych. Stale szybko tnące produkowane w Polsce i ujęte w normie należą do klasy jakości stali stopowych specjalnych i dostarczane są na rynek w postaci produktów hutniczych walcowanych na gorąco lub na zimno, kutych, ciągnionych, a także jako produkty o powierzchni jasnej (łuszczone, szlifowane, polerowane).

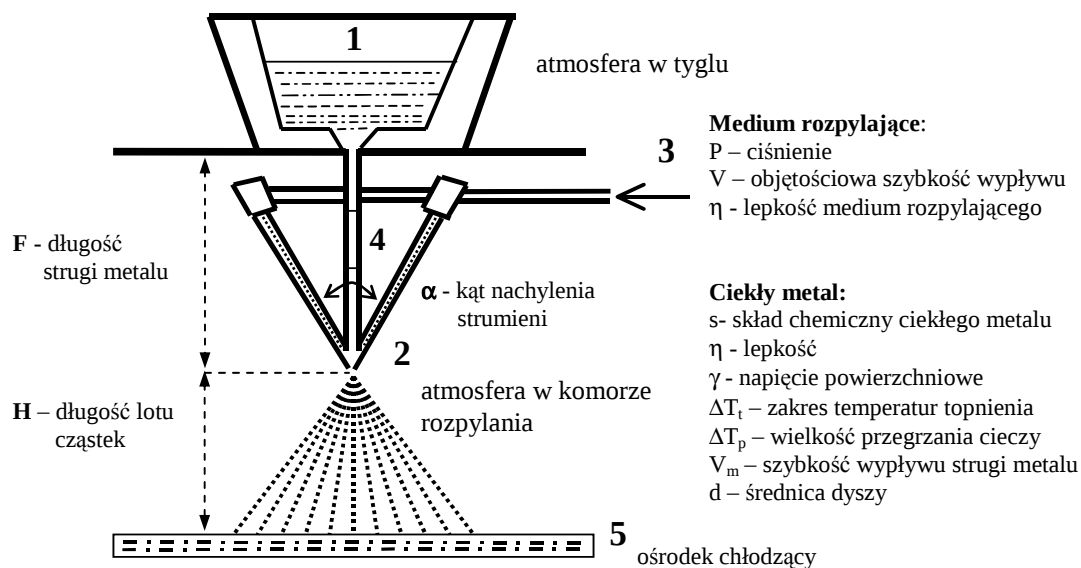
Tabela 2.6 Skład chemiczny oraz orientacyjne warunki obróbki cieplnej i twardość stali szybko tnących wg PN-EN ISO 4957:2004

Grupa stali	Znak stali	Średnie stężenie pierwiastków*, %						Temperatura, °C		Minimalna twardość po obróbce cieplnej HRC
		C	Cr	W	Mo	V	Co	hartowania	odpuszczania	
bezkobaltowe	HS0-4-1	0,81	4,2	-	4,3	1,0	-	1120	560	60
	HS1-4-2	0,90	4,0	1,1	4,5	2,0	-	1180	560	63
	HS3-3-2	0,99	4,2	2,9	2,7	2,3	-	1190	560	62
	HS1-8-1	0,82	4,0	1,7	8,5	1,2	-	1190	560	63
	HS2-9-2	1,00	4,0	1,8	8,7	2,0	-	1200	560	64
	HS18-0-1	0,78	4,2	18	-	1,1	-	1260	560	63
	HS6-5-2	0,84	4,2	6,3	5,0	1,9	-	1220	560	64
	HS6-6-2	1,05	4,2	6,3	6,0	2,4	-	1200	560	64
	HS6-5-3	1,20	4,2	6,3	5,0	3,0	-	1200	560	64
	HS6-5-4	1,33	4,2	5,6	4,6	4,0	-	1210	560	64
bezkobaltowe o zwiększonym stężeniu C	HS6-5-2C	0,90	4,2	6,3	5,0	1,9	-	1210	560	64
	HS6-5-3C	1,29	4,2	6,3	5,0	3,0	-	1210	560	65
kobaltowe	HS6-5-2-5	0,91	4,2	6,3	5,0	1,9	4,8	1210	560	64
	HS2-9-1-8	1,10	4,0	1,6	9,5	1,1	8,0	1190	550	66
kobaltowe o zwiększonym stężeniu C	HS6-5-3-8	1,28	4,2	6,3	5,0	3,0	8,4	1180	560	65
	HS10-4-3-10	1,27	4,2	9,5	3,6	3,3	10,0	1230	560	66
* P ≤ 0,03 Mn ≤ 0,4 Si ≤ 0,45÷0,7										

Według Polskich Norm stal HS6-5-4 posiada bardzo zbliżony skład chemiczny do stali M3/2 wg oznaczeń ASTM, natomiast stal HS6-5-2 jest odpowiednikiem bardzo popularnej na rynku stali M2. Dotychczas produkowane w Polsce stale szybko tnące były ujmowane w normie PN-86/H-85022.

2.3 Metody wytwarzania proszków stali szybko tnących

Surowcem do produkcji spieków i kompozytów na podstawie stali szybko tnącej klasycznymi metodami metalurgii proszków są proszki stopowe stali różnych gatunków, wytworzone metodą rozpylania ciekłej strugi gazem obojętnym lub wodą [38, 45, 46]. Ogólny schemat uniwersalnego urządzenia do rozpylania metali i ich stopów za pomocą gazu lub cieczy przedstawia rysunek 2.6.



Rys 2.6 Schemat rozpylania gazem lub cieczą oraz podstawowe czynniki mające wpływ na przebieg rozpylania: 1 – tygiel, 2 – dysza rozpylająca, 3 – doprowadzenie ośrodka rozpylającego, 4 – struga ciekłego metalu, 5 – ośrodek chłodzący

Rozpylanie to rozpad cieczy na krople w wyniku działania sił. Siły te mogą być zarówno wewnętrzne jak i zewnętrzne [45, 46]. Pod ich wpływem zwiększa się amplituda drgań cieczy metalu lub stopu poddanego procesowi rozpylania, przez co rozpada się ona na krople o wielkości zależnej od wielkości tych sił oraz rodzaju i własności rozpylanej substancji. Proces rozpylania metali lub stopów charakteryzuje się dużą wydajnością, ale małą sprawnością, wynoszącą około 1% [46]. Mała sprawność jest spowodowana stratami energii na nadawanie prędkości kroplom cieczy i gazowi wypełniającemu komorę rozpylania oraz zjawiskiem koalescencji cząstek cieczy.

Proces rozpylania można podzielić na trzy stadia [45, 46]:

- formowanie się strugi cieczy,
- rozpad pierwotnej strugi na mikrostrugi,

- formowanie się kropeł i ewentualny rozpad wtórny kropeł pod wpływem sił aerodynamicznych, o ile wartość tych sił jest dostatecznie duża.

2.3.1 Wytwarzanie proszków stali szybko tnącej metodą rozpylania wodą

Proces rozpylania wodą polega na rozpylaniu strugi ciekłej stali szybko tnącej o określonym składzie chemicznym strumieniem albo strumieniami wody wypływającymi z dyszy pod ciśnieniem 3,5÷21 MPa. Strumienie wody mogą przyjmować kształt litery V, lub może być stosowany układ o większej liczbie strumieni tworzących wielobok oraz kilka strumieni w układzie pionowym. Zwiększenie objętościowej szybkości wypływu ciekłej stali wymaga zwiększenia liczby strumieni wody.

Główne korzyści wypływające z zastosowania wody jako medium do rozpylania, to:

- większa lepkość wody od lepkości gazu,
- większa szybkość chłodzenia, dochodząca do 10^5 K/s [46],
- niski koszt zastosowania wody,
- prostota całego procesu technologicznego.

Dzięki swym zaletom rozpylanie wodą, zyskało duże znaczenie ekonomiczne i techniczne.

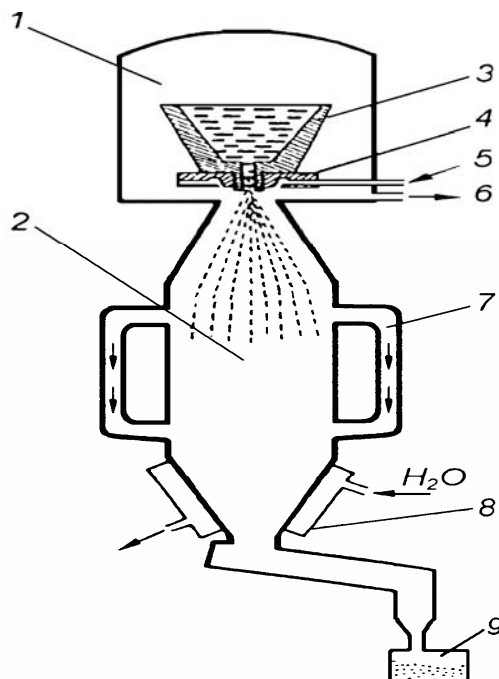
W wyniku rozpylania wodą otrzymuje się proszek o kształcie nieregularnym. Zawartość tlenu w takim proszku może sięgać około 2000 ppm, a przy dużej aktywności proszku, wartość ta często jest przekraczana. Można temu zapobiec dodając do wody inhibitory korozji, które wpływają na ograniczenie reakcji utleniania [45, 46]. Proszek rozpylany wodą musi być poddany wyżarzaniu w wodorze o punkcie rosy $-50\div-60^\circ\text{C}$ w temperaturze $900\div950^\circ\text{C}$ w celu obniżenia zawartości tlenu do poziomu poniżej 1000 ppm. Wyżarzanie takie jest konieczne także w celu ujednoludnienia składu chemicznego. Proszki rozpylane wodą o wysokiej zawartości węgla wyżarza się w próżni $\sim 10^{-2}\text{Pa}$ w temperaturze 1200°C , co powoduje obniżenie zawartości węgla i tlenu.

2.3.2 Wytwarzania proszków stali szybko tnących metodą rozpylania gazem obojętnym

Rozpylanie gazem obojętnym pozwala na uzyskanie proszków stali szybko tnących, a w konsekwencji także i wyrobów z tych stali cechujących się drobnoziarnistą strukturą o równomiernym rozmieszczeniu węglików [38, 47]. W tej metodzie rozpylania rozpad strugi ciekłego metalu lub stopu następuje pod wpływem działania strumienia gazu obojętnego. Wybór gazu do rozpylania uzależniony jest ściśle od zakładanej końcowej zawartości tlenu w rozpylanym proszku. Do rozpylania stali szybko tnących stosuje się zamiennie azot lub argon

[38]. Czysty gaz obojętny jest konieczny ze względu na duże powinowactwo pierwiastków stopowych, zawartych w stali szybko tnącej, do tlenu. Chrom i wanad, działając jako gettery, wiążą nawet śladowe ilości tlenu. Rozpylane argonem proszki stosuje się do produkcji stali szybko tnących metodą ASP opracowaną przez firmę ASEA-STORA.

Schemat rozpylania za pomocą argonu przedstawia rysunek 2.7 [38]:



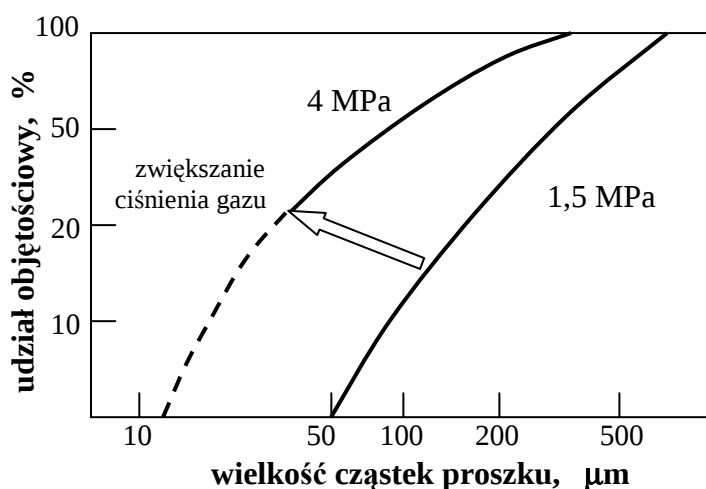
Rys 2.7 Schemat rozpylania stali szybko tnącej argonem

- 1 – komora próżniowa, 2 – komora rozpylania, 3 – tygiel z ciekłą stalą,
4 – układ dysz, 5 – doprowadzenie argonu, 6 – połączenie pompy próżniowej,
7 – układ chłodzenia i zawirowania gazu, 8 – chłodnica, 9 – zbiornik [38]

Stal o odpowiednim składzie chemicznym topiona jest zazwyczaj w piecu indukcyjnym. Z niego ciekły stop trafia do tyglia. W dnie tyglia znajduje się otwór, przez który ciekła stal płynie do dysz i jest rozpylana do cylindrycznej komory o długości ok. 12m. Osiągnięciu jednorodnej struktury cząstek proszku sprzyja duża szybkość chłodzenia, uzyskana poprzez cyrkulację gazu oraz poprzez zminimalizowanie rozmiaru rozpylanych kropeł. Zastosowanie argonu jako medium rozpylającego pozwala uzyskać proszki stali szybko tnących o zawartości tlenu ok. 100 ppm. Aby ograniczyć koszt stosowania argonu, gaz ten w czasie rozpylania znajduje się w obiegu zamkniętym, przepływając przez odpowiednie kompresory, filtry, chłodnice i zbiorniki wyrównawcze ciśnienia. Stosowanie argonu do rozpylania może powodować powstawanie wewnątrz cząstek proszku w czasie jego krzepnięcia porowatości o kształcie sferoidalnym. Wynika to z nieznacznej rozpuszczalności

argonu w ciekłej stali szybko tnącej oraz całkowitego braku jego rozpuszczalności w zakrzepłej stali.

Czynnikiem decydującym o rozkładzie wielkości cząstek proszku stali szybko tnącej wytwarzanego metodą rozpylania gazem obojętnym jest ciśnienie tego gazu. Rysunek 2.8 przedstawia wpływ ciśnienia gazu na rozkład wielkości cząstek rozpylanej stali gatunku M2 [38].



Rys. 2.8 Wpływ ciśnienia gazu rozpylającego na wielkość cząstek proszku otrzymanych w wyniku rozpylania [38]

2.4 Metody wytwarzania spiekanych stali szybko tnących

Metody wytwarzania półwyrobów i gotowych wyrobów proszków stali szybko tnących można podzielić na dwie grupy:

- pierwsza grupa obejmuje specjalistyczne lub klasyczne metody metalurgii proszków, pozwalające na produkcję gotowych wyrobów lub wyrobów o kształcie i wymiarach zbliżonych do końcowego,
- druga grupa obejmuje metody, w których połączono technologię metalurgii proszków i konwencjonalnej przeróbki plastycznej, w wyniku czego otrzymuje się wielkogabarytowe bloki, kęsy lub pręty, z których metodami obróbki skrawaniem wykonywane są gotowe produkty.

Typowa metoda wytwarzania stali szybko tnących została opracowana i opatentowana w Wielkiej Brytanii w latach siedemdziesiątych. Polega ona na prasowaniu na zimno rozpylanego proszku stali szybko tnącej a następnie spiekaniu „supersolidus” w próżni.

Obecnie do wytwarzania stali szybko tnących stosuje się kilka metod, różniących się rodzajem stosowanego proszku stali oraz sposobem i parametrami procesu prasowania i spiekania.

2.4.1 Metoda ASP i STAMP

Najpowszechniej stosowana jest metoda otrzymywania spiekanych stali szybko tnących opracowana przez szwedzką firmę ASEA-STORA i jest określana skrótem ASP. Pierwszym etapem metody ASP jest wytworzenie proszku stali szybko tnącej, przez rozpylanie ciekłego stopu gazem obojętnym (opisane w podrozdziale 2.4.4). Uzyskany proszek zasypuje się do cylindrycznego pojemnika i poddawany wibracjom w celu uzyskania jego usadu. Po zagęszczeniu proszku do gęstości nasypowej z usadem, pojemnik ten zamyka się szczelnie i prasuje wraz z proszkiem izostatycznie na zimno pod ciśnieniem 400 MPa. Po prasowaniu pojemnik z wsadem poddaje się wygrzewaniu w temperaturze 500°C. W czasie wygrzewania następuje odgazowanie sprasowanego proszku za pomocą pompy rotacyjnej, zdolnej zapewnić próżnię na poziomie 1 Pa. Po odgazowaniu pojemnik dodatkowo wyżarza się w piecu z atmosferą ochronną w temperaturze 1100°C. Po wyżarzaniu blok stalowy umieszczany jest z kolei w komorze prasy do prasowania izostatycznego na gorąco. Prasowanie na gorąco prowadzi się w temperaturze 1100÷1150°C, pod ciśnieniem 100 MPa. W wyniku prasowania na gorąco uzyskuje się całkowicie zagęszczone bloki ze stali szybko tnącej, o masie do 1500 kilogramów. Otrzymana w wyniku prasowania na gorąco stal szybko tnąca odznacza się jednorodną strukturą z bardzo drobnymi wydzieleniami węglików, co odróżnia ją od stali szybko tnących wytwarzanych w sposób klasyczny. Stale szybko tnące produkowane metodą ASP mają oznaczenia rozpoczynające się od liter ASP.

Rozwinięciem metody ASP jest metoda STAMP. W odróżnieniu od metody ASP, w procesie STAMP rozpylanie proszku gazem obojętnym następuje w komorze poziomej. Ponadto w metodzie STAMP nie stosuje się prasowania izostatycznego na gorąco. Pojemnik z proszkiem, wstępnie zagęszczonym przez prasowanie izostatyczne na zimno, jest podgrzewany w matrycy i prasowany za pomocą prasy hydraulicznej. Zaletą opisanej metody jest ograniczenie kosztów inwestycyjnych oraz uproszczenie i skrócenie procesu wytwarzania stali szybko tnących.

2.4.2 Metoda firmy Creuston – Loire i Crucible Steel

Wytwarzanie stali szybko tnących według metody firmy Creuston – Loire polega na wytwarzaniu proszku przez rozpylanie ciekłej stali szybko tnącej azotem o dużej czystości, co pozwala uzyskać końcową zawartość tlenu w proszku stali szybko tnącej poniżej 200 ppm. Proszek ten zasypuje się do stalowych matryc. Następnie wypełnioną proszkiem odpowietrzoną matrycę prasuje się izostatycznie na gorąco lub wyciska na gorąco za pomocą prasy poziomej. Otrzymany w wyniku prasowania lub wyciskania blok stalowy poddaje się przeróbce plastycznej przez kucie na gorąco [49].

Identyczny proces technologiczny stosowany jest przez firmę **Crucible Steel**. Jedyna różnica polega na zastosowaniu azotu technicznego do rozpylania ciekłej stali. Firma Crucible Steel produkuje obecnie 10 gatunków stali szybko tnących, w tym jako jedna z niewielu firm na świecie, gatunki stali szybko tnących zawierające w swoim składzie chemicznym azot [49].

2.4.3 Metoda fulldens

Technologię wytwarzania stali szybko tnących metodą fulldens opracowała i opatentowała firma Consolidated Metallurgical Industries. Technologia ta pozwala na uzyskanie ze stali szybko tnących produktów gotowych, odznaczających się wysoką gęstością i wytrzymałością. Proszek uzyskany w wyniku rozpylania wodą ciekłej stali szybko tnącej dodatkowo rozdrabnia się mechanicznie. Do zagęszczania proszku stosuje się dwie metody:

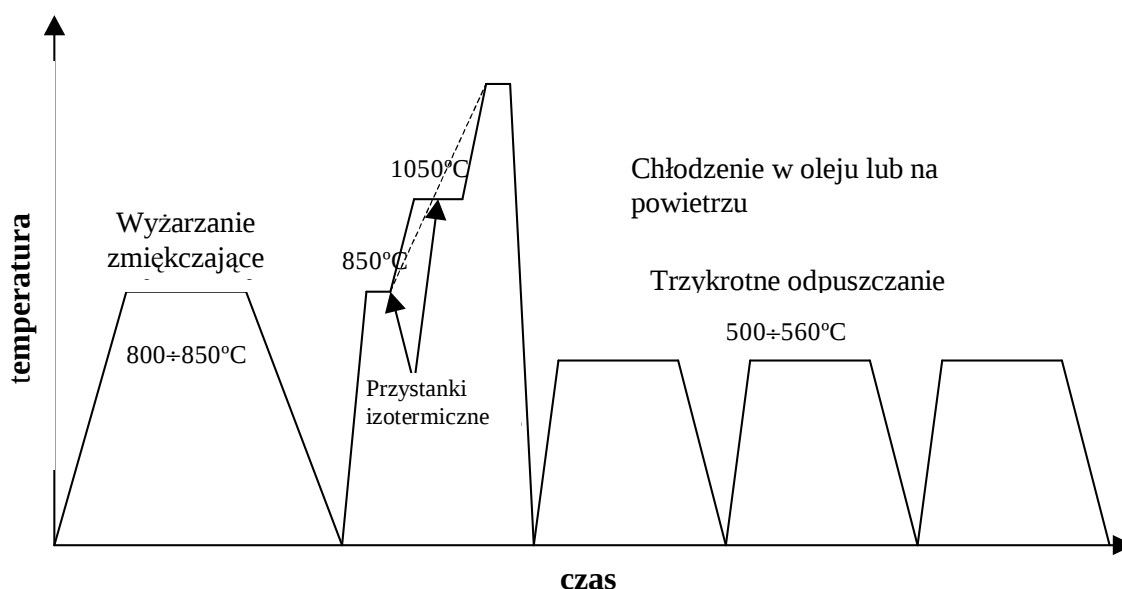
- izostatyczne prasowanie na zimno w przypadku wyrobów względnie dużych i o skomplikowanym kształcie,
- klasyczne prasowanie w matrycach o kształcie wyrobów gotowych.

Spiekanie kształtek prowadzi się w piecach próżniowych w warunkach dostosowanych do gatunku stali szybko tnącej, w temperaturze wyższej od temperatury linii solidus (spiekanie supersolidus). Metoda ta pozwala na uzyskanie wyrobów o żądanym kształcie lub wymagających nieznacznej obróbki wykańczającej, odznaczających się gęstością powyżej 98% gęstości teoretycznej. Dodatkową zaletą tej metody jest uzyskiwanie powtarzalnych tolerancji wymiarowych. Można ją stosować do wytwarzania płytek wielostrzowych służących do obróbki skrawaniem [50].

2.5 Obróbka cieplna stali szybko tnących i infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybko tnącej

Stale szybko tnące muszą się cechować wysoką twardością, uzyskiwaną w sposób powtarzalny, jak również wysoką odpornością na ścieranie. Takie szczególne własności stali szybko tnących uzyskiwane są w efekcie obróbki cieplnej, dzięki rozpuszczaniu i wydzielaniu z jej osnowy stali znacznych ilości węglików typu $M_{23}C_6$ lub M_6C . Po szeregu zabiegów cieplnych w wyniku występowania zjawiska twardości wtórnej stal szybko tnąca uzyskuje dużą zdolność skrawania i odporność na ścieranie. Schemat obróbki cieplnej stali szybko tnących przedstawiono na rysunku 2.8.

Sposób przeprowadzania obróbki cieplnej spiekanych stali szybko tnących jest podobny do technologii obróbki stali szybko tnących wytwarzanych w sposób konwencjonalny. Spiekane stale austenitizuje się w niższych temperaturach niż porównywalnych stali konwencjonalnych, co wynika z ograniczonej początkowej wielkości węglików. Bardzo drobne węgliki szybciej rozpuszczają się w osnowie stali spiekanych niż grubsze w stalach wytwarzanych w sposób konwencjonalny. Efekty obróbki cieplnej spiekanych stali szybko tnących lub kompozytów na osnowie stali szybko tnącej można osiągnąć w przypadku, gdy jej kształtki cechujące się równomiernym rozmieszczeniem węglików. Zabieg obróbki cieplnej nie pozwala jednak na usunięcie skutków niewłaściwie przeprowadzonego procesu spiekania.



Rys. 2.8 Typowy przebieg obróbki cieplnej konwencjonalnych i spiekanych stali szybko tnących [41]

Materiałem wyjściowym do właściwej obróbki cieplnej jest zazwyczaj stal szybko tnąca poddana uprzednio zabiegowi wyżarzania zmiękczającego, które ma na celu także usunięcie naprężeń wewnętrznych. Przeprowadza się go w zakresie temperatur $A_{C1} \div A_{C3}$. Po nagrzaniu powyżej temperatury A_{C1} zachodzi przemiana austenityczna. Po wyżarzaniu zmiękczającym zalecane jest bardzo wolne chłodzenie, nawet około 30K na godzinę [47, 48]. Mikrostruktura stali szybko tnącej w takim stanie składa się z ferrytu zawierającego pierwiastki stopowe oraz węglików. Są to węgliki pierwotne typu MC i M_6C i wydzielone podczas wyżarzania, bogate głównie w chrom węgliki typu $M_{23}C_6$.

Istnieje wąski przedział temperatur austenitzowania, optymalny dla poszczególnych gatunków stali szybko tnących, pozwalający otrzymać w wyniku obróbki cieplnej optymalne ich właściwości. Aby uzyskać pewność, że podczas austenitzowania została rozpuszczona maksymalna ilość węglików, stal powinna być nagrzana do możliwie najwyższej, dopuszczalnej temperatury, powyżej której następuje rozrost ziarna. Gdy temperatura austenitzowania nie osiągnie zakresu właściwych temperatur, twardość zahartowanej i odpuszczonej stali jest zaniżona, a gdy przekroczymy ten zakres – uzyskuje się stal kruchą, a w skrajnym przypadku znacznego przegrzania i przekroczenia linii solidus, obrabiany element traci pierwotny kształt, wskutek pojawienia się filmu fazy ciekłej między ziarnami austenitu.

Austenitzowanie stali w temperaturze leżącej kilkadziesiąt stopni poniżej temperatury odpowiadającej położeniu na wykresie równowagi fazowej linii solidus, z reguły bywa poprzedzone co najmniej jednym przystankiem izotermicznym. Najczęściej stosuje się wygrzewanie wstępne w temperaturze $800 \div 850^{\circ}\text{C}$. W tym zakresie temperatur zachodzi przemiana struktury złożonej z ferrytu i węglików w strukturę złożoną z austenitu i węglików. Kolejne wygrzewanie (drugi przystanek izotermiczny) można przeprowadzać w temperaturze $1000 \div 1050^{\circ}\text{C}$. Obecne w stali węgliki typu $M_{23}C_6$ zaczynają rozpuszczać się w austenicie w zakresie temperatur $850 - 900^{\circ}\text{C}$, a kończą w temperaturze 1050°C . Węgiel i pierwiastki stopowe zawarte w tych węglkach rozpuszczają się w osnowie stali szybko tnącej. Bogate w wolfram i molibden węgliki typu M_6C rozpuszczają się i przechodzą do osnowy już w temperaturze 1050°C . Może się okazać, że pomimo wytrzymania przez dłuższy czas w temperaturze austenitzowania, w stali pozostanie jeszcze pewna ilość węglików typu M_6C . Bogate w wanad węgliki typu MC rozpuszczają się bardzo trudno. Ich rola w czasie austenitzowania polega na hamowaniu rozrostu ziarn austenitu. Kayser i Cohan prowadzili badania nad składem chemicznym oraz udziałem objętościowym poszczególnych typów węglików w różnych gatunkach stali szybko tnących, w optymalnej dla nich

temperaturze austenitizowania [38]. Na podstawie ich prac można stwierdzić, że w osnowie stali szybko tnącej w trakcie austenitizowania można rozpuścić węgliki w ilości nawet do 75% objętościowych początkowej ich zawartości. Dodatkowym efektem nagrzania wolframowych stali szybko tnących do temperatur z zakresu $1200 \div 1250^{\circ}\text{C}$ jest tendencja do zmiany kształtu węglików ze sferoidalnego na wielościenny. W praktyce jednak efekt ten jest pomijalnie mały, ze względu na krótki czas wygrzewania w temperaturze austenitizowania.

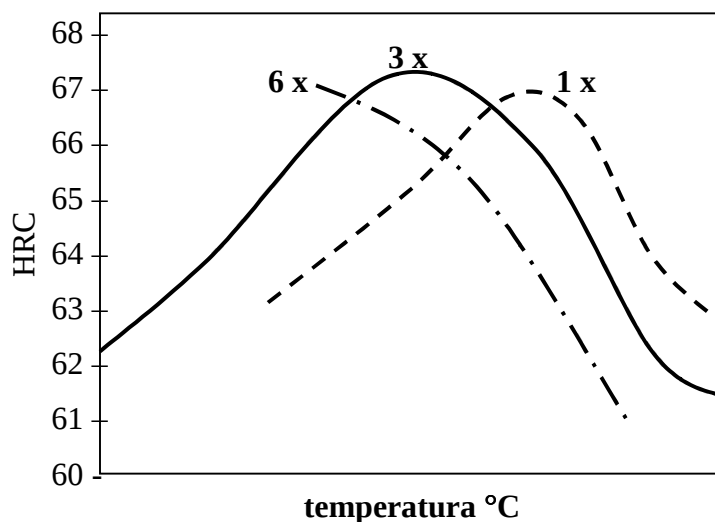
W przypadku bardzo dużych wyrobów ze stali szybko tnących przed austenitizowaniem stosuje się wygrzewanie wstępne w temperaturze $400 \div 450^{\circ}\text{C}$, mające na celu wyrównanie temperatury w całej objętości kształtki i obniżenie jej naprężeń wewnętrznych.

Wybór temperatury i czasu austenitizowania zależy ściśle od składu chemicznego danego gatunku stali szybko tnącej oraz rodzaju pieca używanego do obróbki cieplnej. W przypadku do obróbki cieplnej stosowania pieca próżniowego, czas austenitizowania musi być dłuższy w stosunku do czasu stosowanego w innych piecach i może dochodzić nawet do 10 minut. W przypadku pieców z atmosferami ochronnymi i pieców z atmosferą powietrza, czas austenitizowania stali szybko tnących wynosi $2 \div 5$ minut. W przypadku pieca próżniowego nawet 10 minut nie pozwala na uzyskanie austenitu, którego skład chemiczny zbliżony jest do odpowiadającego równowadze termodynamicznej i dodatkowo zależy od szybkości nagrzewania [38].

Do nagrzewania, wygrzewania i chłodzenia stali szybko tnących do niedawna stosowano kąpiele solne. W przypadku małych elementów wykorzystywano chłodzenie za pomocą strumienia sprężonego powietrza, którego skutkiem ubocznym było odwęglenie ich powierzchni. Obecnie dąży się do tego, aby wymienione zabiegi przeprowadzane były w piecach próżniowych, lub w piecach z atmosferami ochronnymi. W piecu próżniowym, wyposażonym w dodatkowy układ chłodzenia gazem, ośrodkiem oziębiającym hartowaną stal może być gaz obojętny o wymuszonym obiegu, zwykle argon lub azot. Zastosowanie azotu z powodu jego cech fizycznych, pozwala na szybsze chłodzenie i na uniknięcie niekorzystnej przemiany bainitycznej w stalach o niższej hartowności. Chłodzenie stali często przerywa się w temperaturze $500 \div 530^{\circ}\text{C}$. Przystanek ten ma na celu wyrównanie temperatury oraz obniżenie ryzyka powstania odkształceń i pęknięć hartowniczych. Po okresie wytrzymania izotermicznego następuje chłodzenie do temperatury pokojowej, lub niższej. Rozpuszczalność pierwiastków stopowych w austenicie maleje silnie z obniżaniem temperatury; co powoduje, że niektóre węgliki wydzielają się przed rozpoczęciem przemiany martenzytycznej. Przemiana martenzytyczna w temperaturze pokojowej nie przebiega do końca, co sprawia, że

w zahartowanej stali szybko tnącej nie przemienione pozostaje od 15 do 30% austenitu. Aby zapobiec stabilizacji austenitu szczątkowego, odpuszczanie powinno następować natychmiast po hartowaniu.

Pierwszemu odpuszczaniu martenzytu w niskiej temperaturze może towarzyszyć nieznaczny spadek twardości stali, gdyż wydzielaniu się węglików towarzyszy obniżenie zawartości węgla w osnowie. Optymalna temperatura odpuszczania, umożliwiająca uzyskanie maksymalnej twardości wtórnej, dla większości gatunków stali szybko tnących mieści się w przedziale $500 \div 600^{\circ}\text{C}$. W celu osiągnięcia w stali minimalnej zawartości austenitu szczątkowego, którego ostateczna zawartość nie powinna przekraczać 5% [38, 41,], stosuje się dwu-, trzy-, a w szczególnych przypadkach nawet czterokrotne odpuszczanie. Każde odpuszczanie powinno trwać od około 0,5 godziny do nawet 2 godzin. Rysunek 2.9 pokazuje wpływ krotności odpuszczania na pik twardości wtórnej.



Rys. 2.9 Wpływ krotności odpuszczania na pik twardości wtórnej; 1x – odpuszczanie jednokrotne, 3x- odpuszczanie trzykrotne, 6x- odpuszczanie sześciokrotne [40]

Analiza pików przedstawionych na rysunku 2.9 w przypadku dla jedno-, trzy- i sześciokrotnego odpuszczania stali szybko tnących wykazuje słuszność prowadzenia trzykrotnego odpuszczania. W przypadku pojedynczego odpuszczania uzyskuje się niższą twardość przy wyższej temperaturze. Sześciokrotne odpuszczanie znacznie podnosi koszty procesu obróbki cieplnej, a maksimum twardości jest co prawda uzyskiwane w niższej temperaturze, ale jest niższe niż w przypadku trzykrotnego odpuszczania.

Węglnikami odpowiedzialnymi za wystąpienie zjawiska twardości wtórnej, dochodzącej zwykle do 1000 HV, są w zależności od składu chemicznego stali węgliki typu: MC i M_3C , M_2C i $M_{23}C_6$.

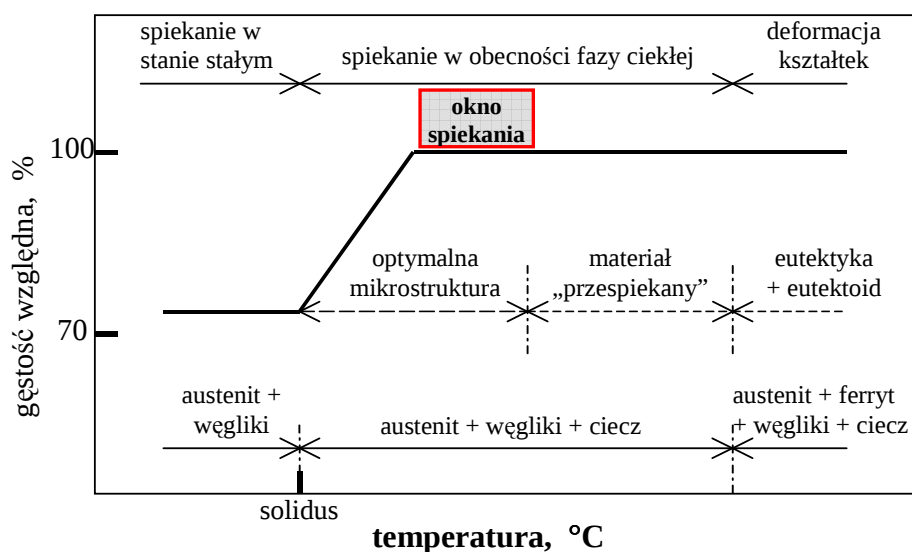
3. SPIEKANIE STALI SZYBKOTNĄCYCH

3.1 Wytwarzanie stali szybkoitnących metodą spiekania w próżni

Zabieg spiekania jest krytycznym etapem produkcji wyrobów ze stali szybkoitnących technologią metalurgii proszków przy zastosowaniu metody spiekania w próżni. Powodem tego jest konieczność przeniesienia drobnoziarnistej, jednorodnej struktury cząstek proszku stali na cały materiał spiekany oraz doprowadzenie do uzyskania gęstości końcowej spieku zbliżonej bądź równej gęstości teoretycznej. Spełnienie tych warunków jest bardzo trudne, gdyż konieczne jest bardzo precyzyjne dobranie parametrów technologicznych procesu spiekania.

Temperatura spiekania zależy od składu chemicznego stali i mieści się w zakresie $1150 \div 1350^{\circ}\text{C}$ [51÷56]. Precyzyjne określenie temperatury linii solidus jest możliwe przy dokładnej znajomości składu chemicznego oraz pseudopodwójnego układu równowagi faz konkretnej stali. Można w tym celu wykonać także badania dylatometryczne. Spiekanie poniżej temperatury solidus nie daje efektu, w postaci eliminacji porów ze względu na powolną dyfuzję w stanie stałym zachodzącą w czasie takiego spiekania. Właściwa temperatura spiekani powinna leżeć nieco powyżej temperatury solidus. Mieści się ona w tzw. „oknie spiekania”. Spiekanie tuż powyżej temperatury solidus określane jest jako spiekanie supersolidus. Spiekanie stali szybkoitnących wykonuje się najczęściej w piecach próżniowych, zapewniających najkorzystniejsze warunki do zagęszczania kształtek,„ jakkolwiek możliwe jest także spiekanie w atmosferze ochronnej.

Schematyczną krzywą spiekania, oraz położenie „okna spiekania” przedstawia rysunek 3.1.



Rys. 3.1 Schematyczna krzywa zmian gęstości stali szybkoitnającej podczas spiekania z wyszczególnieniem składników strukturalnych [54]

Szerokość okna spiekania wynosi najczęściej od kilku do najwyżej kilkunastu stopni [38, 51, 54], ponieważ niewielkie zmiany temperatury mogą powodować drastyczne zmiany w ilości fazy ciekłej w stosunku do objętości fazy stałej. Z analiz danych literaturowych [54] wynika, że jest bardzo trudno określić dokładne granice okna spiekania. Górna granica okna spiekania jest obserwowana w momencie pojawienia się zniekształceń (dystorsji) spiekane go elementu, czego pierwszym objawem są zaokrąglenia na krawędziach. Zniekształcenia zbiegają się ściśle z pojawieniem się w spiekany m układzie eutektycznej fazy ciekłej. W rzeczywistości górna granica okna spiekania leży tuż poniżej temperatury, w której pojawia się zniekształcenie, zwane „stratą kształtu”. Mikrostruktura stali spiekanych w temperaturze zbliżonej do górnej granicy okna spiekania zawiera duże wydzielenia węglików pierwotnych oraz siatkę węglików na granicach ziarn i pierwotnych cząstek proszku stali, tzw. „film węglkowy”. Są to czynniki strukturalne powodujące obniżenie własności mechanicznych stali, a niejednokrotnie wykluczające możliwość stosowania takiej stali.

Spiekanie powyżej temperatury solidus związane jest z występowaniem w stali szybko tnącej eutektycznej fazy ciekłej odpowiedzialnej za zagęszczenie kształtki. Minimalna ilość fazy ciekłej niezbędna do zagęszczenia jest określana na 5% objętości kształtki. Taka ilość fazy ciekłej umożliwia przegrupowanie cząstek w kształtce. Gdy udział fazy ciekłej w objętości jest za duży, to obserwuje się „stratę kształtu”. Zjawisko to jest niekorzystne, gdyż powoduje konieczność stosowania obróbki ubytkowej, lub całkowicie eliminuje wyrób. W procesie spiekania stali szybko tnących ilość fazy ciekłej ściśle zależy nie tylko od temperatury, lecz także od czasu spiekania. Dlatego wyznaczenie optymalnej temperatury spiekania pozwala na skrócenie czasu spiekania, nawet do kilku minut. W zależności od gatunku stali szybko tnącej, czas spiekania w optymalnej temperaturze mieści się w przedziale od kilku do kilkunastu minut. Skrócenie czasu spiekania pozwala na uniknięcie niekorzystnego z punktu widzenia własności rozrostu ziarn węglików i osnowy.

Faza ciekła może zarodkować już poniżej równowagowej temperatury solidus danego stopu. Dzieje się tak w przypadku, gdy występują lokalne miejsca o niejednorodnym składzie chemicznym, a zatem innej temperaturze linii solidus, szczególnie na granicach ziarn lub w przestrzeniach między dendrytami. Dalsze zwiększanie temperatury powoduje wzrost udziału fazy ciekłej. Ciecz rozpływa się po powierzchni cząstek, przenika po granicach kontaktowych powodując przegrupowanie pierwotne. Przegrupowanie pierwotne prowadzi tylko do częściowego zagęszczenia spieku. Równocześnie może zachodzić fragmentacja cząstek proszku. Polega ona na wnikanii cieczy w głąb cząstek proszku wzdłuż granic ziarn. Proces ten prowadzi do fragmentacji cząstek pierwotnych i zgęszczenia poprzez

przegrupowanie wtórne powstałych mniejszych cząstek, które jest procesem decydującym o dużym zagęszczeniu spiekanej kształtki ze stali szybko tnącej. Przegrupowanie zachodzi pod wpływem działania sił kapilarnych mechanizmem płynięcia lepkościowego i występuje tylko przy wystarczającej ilości fazy ciekłej.

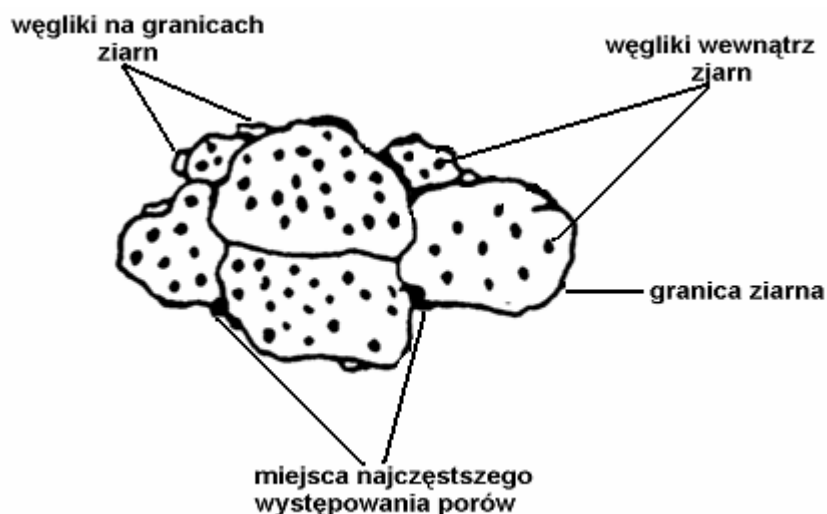
W przypadku zbyt niskiej temperatury spiekania, wskutek małego ułamka objętościowego fazy ciekłej, większą rolę w zagęszczeniu odgrywa proces rozpuszczania i wydzielania, który prowadzi do akomodacji kształtu ziarn oraz spłaszczania ich granic kontaktowych.

Zestawienie dla wybranych gatunków stali szybko tnących składników strukturalnych, które powinny występować w spiekanej kształtce po osiągnięciu optymalnej temperatury spiekania przedstawia się następująco [54]:

- w stali wolframowej T1: austenit + węgliki typu M_6C + faza ciekła,
- w stali z molibdenem M2: austenit + węgliki typu MC i M_6C + faza ciekła.

Oznacza to, że kierując się wykresem równowagi fazowej układu, spiekanie należy prowadzić w zakresie temperatur występowania tych składników strukturalnych.

Podczas chłodzenia spieków ze stali szybko tnącej wraz z piecem, zachodzi przemiana eutektyczna, w wyniku której z cieczy o składzie zbliżonym do eutektycznego wydzieli się mieszanina eutektyczna złożona z austenitu i węglików. Przemianę eutektyczną poprzedza jednak wydzielanie się węglików z cieczy, tak by ciecz osiągnęła skład eutektyczny. Niezależnie od tego, wskutek malejącej rozpuszczalności węgla w żelazie γ , wydzielają się z austenitu węgliki drugorzędowe. Rysunek 3.2 przedstawia schematycznie strukturę stali szybko tnącej po spiekaniu supersolidus w próżni.



Rys. 3.2 Schemat struktury stali szybko tnącej po spiekaniu supersolidus w próżni [51, 53]

Okno spiekania stali szybko tnącej gatunku M3/2 ma szerokość 10°C i mieści się w zakresie temperatur 1245÷1255°C [54]. W temperaturze 1270°C, na granicach ziarn stali szybko tnącej tworzy się ciągły film fazy ciekłej. Deformacja kształtek spiekanych ze stali gatunku M3/2 rozpoczyna się w temperaturze 1280°C.

Okno spiekania stali szybko tnącej gatunku M2 ma szerokość 5°C i mieści się w zakresie temperatur 1255÷1260°C; deformacja kształtek rozpoczyna się w temperaturze 1290°C [53, 54]. Panuje opinia, że stal gatunku M2, z powodu zbyt wąskiego okna spiekania, nie nadaje się do spiekania supersolidus.

Poza składem chemicznym i znajomością temperatury spiekania, na przebieg spiekania stali szybko tnących wpływają następujące czynniki:

- duży udział proszku o podsitowej wielkości cząstek; warunkiem zastosowania takich proszków jest ich odpowiednie zabezpieczenie przed utlenieniem, zarówno w czasie przechowywania jak i wytwarzania, oraz ich dobra zgęszczalność,
- sferoidalny kształt cząstek proszku, który ułatwia proces przegrupowania cząstek w początkowym etapie spiekania z udziałem fazy ciekłej; kształt cząstek proszku wpływa na wielkość i morfologię kapilar w porowatych kształtkach, a przez to na wielkość sił kapilarnych; zmiana wyjściowego kształtu cząstek następuje w wyniku procesu rozpuszczania i wydzielania,
- porowatość wewnętrzna cząstek proszku stali szybko tnącej; wielkość porów wewnętrznych jest z reguły znacznie mniejsza od wielkości porów występujących na granicach cząstek, przez co siły kapilarne są większe w porach wewnętrznych.

3.2 Aktywacja spiekania stali szybko tnących

3.2.1 Wpływ miedzi na proces spiekania stali szybko tnących

Miedź jest często stosowanym pierwiastkiem stopowym w spiekach żelaza oraz w kompozytach na osnowie stali szybko tnącej. Pozwala ona na uzyskanie spieków Fe-Cu odznaczających się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, przy zachowaniu bardzo dobrych własności plastycznych [12, 18], natomiast w kompozytach stal szybko tnąca - miedź pozwala uzyskać dodatkowe własności, np. lepsze przewodnictwo cieplne, odporność na korozję i obniżenie kosztów wytwarzania oraz lepsze własności ślizgowe. Zwykle zawartość miedzi w spiekanych kompozytach stal szybko tnąca – miedź i spiekach Fe-Cu waha się w granicach 1÷25%.

Spieki Fe-Cu można wytwarzać różnymi sposobami [57, 60]:

- przez prasowanie i spiekanie mieszanek proszków elementarnych Fe i Cu,
- przez prasowanie i spiekanie wstępnie zgrzanych proszków Fe-Cu otrzymanych przez rozdrobnienie lekko spieczonych proszków elementarnych,
- przez prasowanie i spiekanie proszku żelaza pokrytego warstwą miedzi,
- przez infiltrację szkieletów żelaznych miedzią lub stopem Fe-Cu [63].

Sposoby te można również stosować do wytwarzania kompozytów stal szybkoctnaca – miedź.

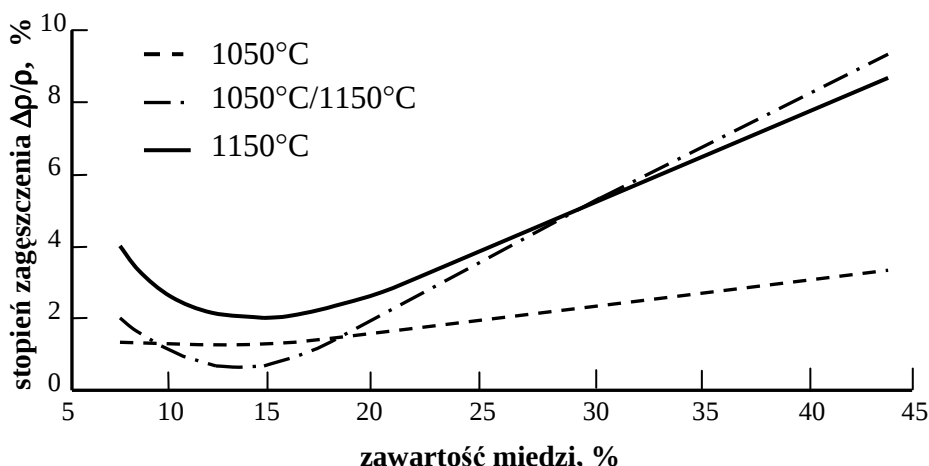
Pojawienie się ciekłej miedzi w temperaturze 1083°C powoduje w spiekanyu układzie Fe-Cu następujące zjawiska [57÷59, 63]:

- penetrację miedzi po granicach kontaktowych i przegrupowanie pierwotne,
- penetrację miedzi po granicach ziarn i przegrupowanie wtórne powstałych tym sposobem cząstek,
- dyfuzja miedzi do stali,
- dyfuzję składników ze stali do miedzi.

Proces przegrupowania pierwotnego i wtórnego odgrywa największą rolę w czasie spiekania z udziałem fazy ciekłej. Minimalny dodatek miedzi w postaci elementarnego proszku wprowadzonego do proszku stali szybkoctnacej powinien przekraczać 4% [32]. Przy niższej zawartości nie obserwuje się wyraźnego wpływu miedzi na końcową gęstość spiekanej stali szybkoctnacej. Na podstawie obserwacji struktury spiekanych stali szybkoctnacych z dodatkiem 6% Cu stwierdzono, że rozpuszczalność miedzi w osnowie stali szybkoctnacej M3/2 jest mniejsza od 6% [32]. Miedź rozpuszczona w stali powoduje niewielkie zmniejszenie jej twardości [32].

Proszek stali szybkoctnacej powlekany miedzią uzyskuje się w wyniku procesu wypierania z wodnego roztworu siarczanu miedzi [18, 61, 62]. Dzięki powleczeniu powierzchni cząstek warstewką miedzi, w procesie spiekania pomijany zostaje etap rozplływania się cieczy i penetracji granic kontaktowych cząstek. Pojawia się proces przegrupowania wtórnego. Jest on związany z wnikaniem fazy ciekłej po granicach strukturalnych ziarn.

Rysunek 3.3 przedstawia wpływ zawartości miedzi na przebieg procesu spiekania stali szybkoctnacej, trwającego jedną godzinę, w próżni, w różnych temperaturach [19].

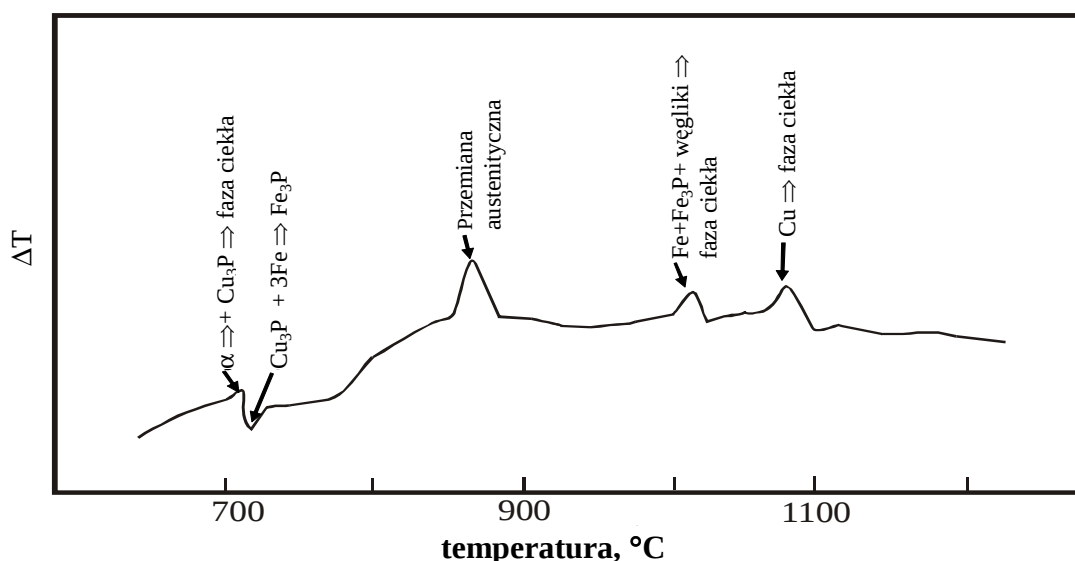


Rys 3.3. Wpływ zawartości miedzi w kompozytach na osnowie stali szybkoctnącej na stopień zagęszczenia kształtek podczas spiekania [19]

Wpływ miedzi na gęstość kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej jest znacznie większy w przypadku ich wytwarzania metodą infiltracji miedzi do porowatych szkieletów ze stali szybkoctnącej, niż w przypadku dodatku takiej samej ilości miedzi w postaci proszku elementarnego do proszku stali szybkoctnącej [32]. Infiltrację można stosować do wytwarzania stali miedziowych i kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej, jeżeli zawartość miedzi ma być większa od 10%.

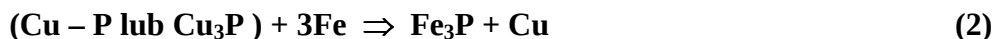
3.2.2 Wpływ miedzi fosforowej na proces spiekania stali szybkoctnących

Analiza termiczna procesu spiekania stali szybkoctnącej gatunku T6 z dodatkiem miedzi fosforowej, przedstawiona na rysunku 3.4, pozwala zidentyfikować efekty cieplne zachodzące w czasie liniowego zwiększania temperatury [21].



Rys. 3.4 Analiza termiczna różnicowa procesu spiekania stali T6 z dodatkiem miedzi fosforowej [21]

Faza ciekła odpowiedzialna za spiekanie powstaje w wyniku chemicznego oddziaływania miedzi fosforowej z osnową ze stali szybkoctnącej w temperaturze około 715°C. W tej temperaturze fosfor wprowadzony w postaci fosforku miedzi reaguje z żelazem z osnowy stali szybkoctnącej, tworząc fosforek żelaza Fe_3P i miedź zgodnie z reakcją (2):



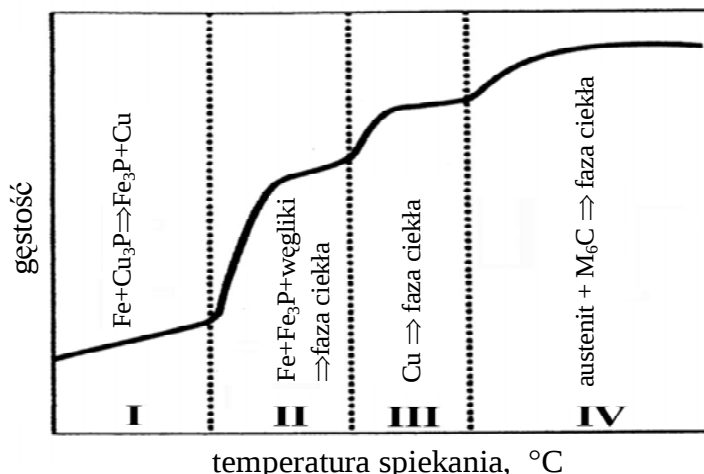
Obecne w stali dodatki stopowe: chrom, molibden, wanad i kobalt również rozpuszczają się w bogatej w fosfor fazie ciekłej, natomiast w miedzi rozpuszcza się żelazo. Te produkty reakcji są przyczyną występowania innych reakcji w wyższych temperaturach.

Proponowana kolejność tych reakcji jest następująca [21]:

- w zakresie temperatur 980÷1050°C, w zależności od gatunku stali, topi się eutektyka fosforowa:
- **$\text{Fe}_3\text{P} + \text{węgliki typu } \text{M}_6\text{C}/\text{MC} + \text{Fe} \Rightarrow \text{faza ciekła}$** (3)
- w temperaturze 1083°C topi się miedź:
- **$\text{Cu} \Rightarrow \text{faza ciekła}$** (4)
- w temperaturach powyżej 1150°C następuje początek topnienia osnowy stali szybkoctnącej, prawdopodobnie dlatego, że rozpuszczony w osnowie stali fosfor wpływa na temperaturę topnienia węglików typu M_6C :



Zachodzące podczas spiekania zjawiska i procesy powodują zmiany gęstości stali szybkoctnącej. Stadia zagęszczenia podczas spiekania stali szybkoctnącej z dodatkiem miedzi fosforowej przedstawia schemat na rysunku 3.5.

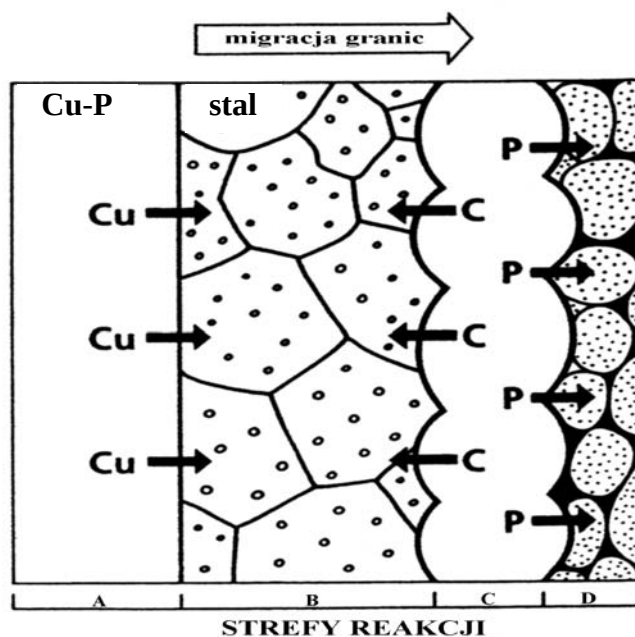


Rys. 3.5 Schemat przebiegu zagęszczania kształtek i reakcje zachodzące podczas nagrzewania do temperatury spiekania stali szybkoctnacych z dodatkiem miedzi fosforowej: I, II, III, IV – stadia spiekania

Stadium pierwsze rozpoczyna się w temperaturze około 715°C. Daje ono niewielki przyrost gęstości wywołany dyfuzją w stanie stałym. Topnienie szczątkowej ilości eutektyki $\alpha + \text{Cu}_3\text{P}$ powoduje powstanie fazy cieplej, ale ze względu na niewielką jej ilość, nie wpływa ona istotnie na proces zagęszczenia. Zagęszczenie kształtek ze stali szybkoctnacych z dodatkiem Cu_3P w stanie stałym wynika z dyfuzji trzech pierwiastków:

- miedzi, która dyfunduje najwolniej,
- węgla, który dyfunduje szybko w austenicie,
- fosforu, który tylko nieznacznie dyfunduje do austenitu.

Bogata w fosfor faza ciepla często formuje się na granicy miedź-stal szybkoctnaca według reakcji (2) i migruje w kierunku stali szybkoctnacych (rys 3.6). Przeciwny strumień dyfuzji pomiędzy ferrytem i austenitem prowadzi do powstania obszarów bardziej stabilnego austenitu wokół pierwotnych cząstek miedzi fosforowej. Równocześnie zachodzi dyfuzja miedzi ze strefy reakcji do stali. Wewnątrz strefy B ziarna rozrastają się i szybciej niż w innych obszarach i zachodzi proces rozpuszczania węglików typu M_6C .

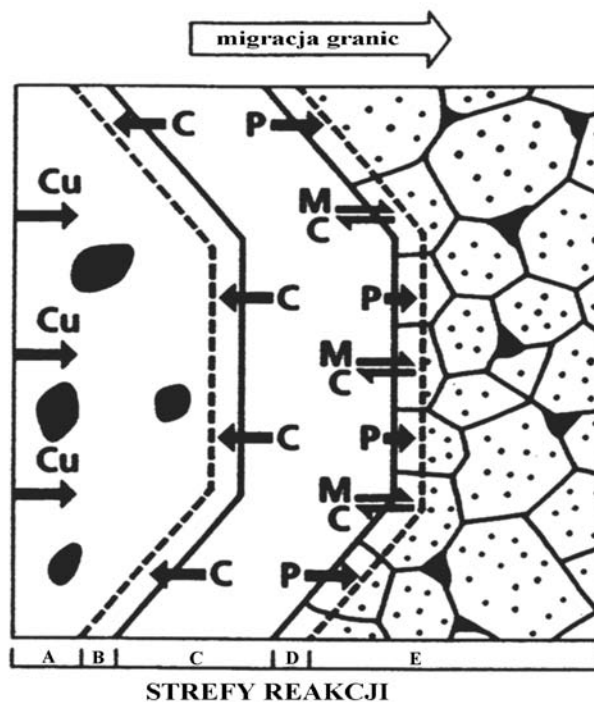


Rys. 3.6 Model migracji do stali z granicy stal szybkoctnąca – miedź bogatych w żelazo fosforków, przez dyfuzję w stanie stałym w temperaturze ok. 1000°C [21]:

- A – Cu ze strefy reakcji między Cu-P dyfunduje do stali szybkoctnącej,
- B – strefa rozrostu ziarn stali,
- C – strefa migracji fosforu z fosorku żelaza,
- D – strefa niespieczona

Stadium drugie rozpoczyna się w temperaturze 980÷1050°C. Wzrasta znacznie zagęszczenie w porównaniu do stadium pierwszego. Główną przyczyną tego zjawiska jest występowanie eutektycznej fazy ciekłej, powstałej w wyniku reakcji (3). Powstaje ona wokół byłych cząstek austenitu. Model ten sugeruje, że rozpuszczanie się węglików i dyfuzja fosforu stabilizują ferryt na granicy rozdziału fazy ciekłej ze stałą. Faza ciekła występuje ze względu na reakcję eutektyczną, co prowadzi do rozpuszczania osnowy stali szybkoctnącej. Zagęszczenie jest wynikiem procesu rozpuszczania i wydzielania zachodzących przez niestabilną termodynamicznie ciecz.

W przypadku, gdy dodane jest za dużo fosforu, lub zamiast miedzi fosforowej jako dodatek aktywujący spiekanie zastosujemy fosforek żelaza, w mikrostrukturze spiekanych stali wystąpią obszary eutektyczne. Mechanizm spiekania w II stadium przedstawia schemat na rysunku 3.7.



Rys. 3.7 Model migracji granicy ziarna w wyniku powstawania niestabilnej eutektycznej fazy cieklej bogatej w fosfor w miejscu byłych granicach ziarn austenitu w temperaturze około 1050°C [21]

A – zakres stabilnego austenitu z węglnikami,

B – strefa przyspieszonej stabilizacji austenitu spowodowanej przez dyfuzję Cu i C,

C – faza cieklej bogata w fosfor,

D – strefa przyspieszonej stabilizacji ferrytu w wyniku rozpuszczania węglików i dyfuzji fosforu,

E – porowata, mniej stabilna strefa złożona z austenitu i drobnych węglików

Na froncie fazy cieklej, atomy fosforu dyfundują do stali, rozpuszczają się węgliki typu MC i M_6C , a atomy dodatków stopowych równocześnie dyfundują do stali i do fazy cieklej. Dodatki stopowe: chrom, molibden, wanad, wolfram i fosfor stabilizują ferryt, dzięki temu przed frontem cieczy jest warstewka ferrytu. Umożliwia to ciągłe zachodzenie reakcji eutektycznej (3). Dyfundujący przez fazę cieklej węgiel stabilizuje austenit, po drugiej stronie fazy cieklej dyfunduje do austenitu także miedź powodując dalszą jego stabilizację.

W **trzecim stadium** rolę fazy cieklej spełnia topiąca się szczątkowa miedź, która powstała w wyniku przemiany Cu_3P na bogate w żelazo fosforki typu M_3P . Oddziaływanie miedzi jest takie samo, jak w przypadku spiekania mieszanek proszków żelaza i miedzi. Oznacza to, że zagęszczenie następuje poprzez przegrupowanie cząstek.

Stadium czwarte. Te trzy stadia mogą być niewystarczające do całkowitego zagęszczenia spieku. Wtedy konieczne jest nagrzanie do temperatury powyżej 1150°C. Odpowiada ono spiekaniu supersolidus stali szybkołączących bez dodatku miedzi fosforowej, z tym wyjątkiem że spiekanie następuje w niższej temperaturze. Faza ciekła powstaje w wyniku reakcji eutektycznej (5).

Dane eksperymentalne potwierdziły zaproponowane powyżej reakcje występują podczas spiekania stali molibdenowych [21, 22]. Jednocześnie stwierdzono istotne różnice w pierwszym stadium spiekania pomiędzy stalami szybkołączącymi molibdenowymi i wolframowymi. Stale szybkołączące bogate w molibden wydają się być korzystniejsze dla procesu penetracji po granicach ziarn austenitu fazy ciekłej, która formuje się jako eutektyka powstała z węglików i fosforków typu M_3P .

W przeciwieństwie do reakcji eutektycznej (3), występującej w stalach bogatych w molibden w stalach bogatych w wolfram, morfologia skupisk węglików otoczonych przez siatkę fosforków, sugeruje reakcję perytektyczną (6):



Dalsze różnice pomiędzy tymi dwoma typami stali szybkołączących są widoczne w kinetyce ich spiekania. Bogate w wolfram stale T1 i T15 w wyniku podnoszenia temperatury spiekania w porównaniu z innymi stalami wykazują znacznie mniejsze zmiany w gęstości.

Krzywa spiekania stali szybkołączącej gatunku M3/2, z dodatkiem Cu_3P , w temperaturze około 1050°C, jest zbliżona do modelowej krzywej spiekania Kingery'ego opisującej przegrupowanie cząstek jako mechanizm prowadzący do zagęszczenia. Faza ciekła powstała w wyniku reakcji eutektycznej (3), penetruje po granicach ziarn austenitu powodując fragmentację cząstek proszku na elementarne ziarna stali. Przedłużanie spiekania powoduje zmniejszenie nachylenia krzywej spiekania. Odpowiada to mechanizmowi zagęszczenia poprzez rozpuszczanie i wydzielanie.

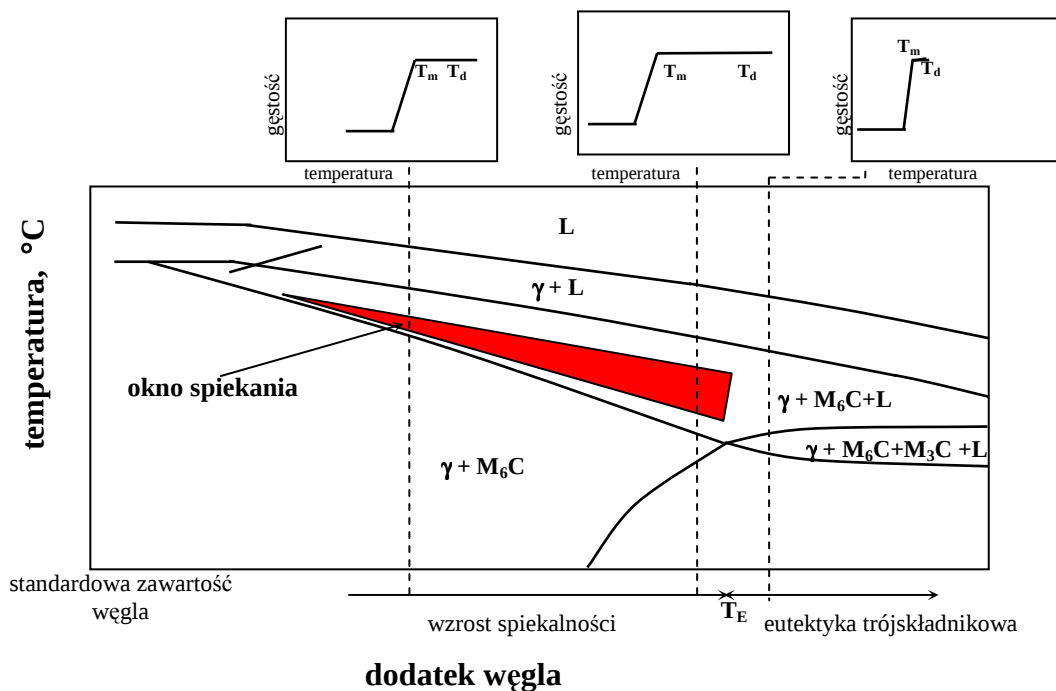
W stalach bogatych w wolfram spiekanych w zakresie temperatur, w który występuje bogata w fosfor faza ciekła, kształt krzywej spiekania pokazuje, że dominującym mechanizmem zagęszczenia jest proces rozpuszczania i wydzielania. Proces rozpuszczania i wydzielania prowadzi do spłaszczenia granic kontaktowych ziarn i akomodacji ich kształtu. Analiza termiczna procesu spiekania stali szybkołączącej wolframowej z dodatkiem Cu_3P oraz badania metalograficzne struktur tych stali wykazały, że bogata w fosfor faza ciekła nie penetruje po granicach ziarn austenitu. Zatem nie występuje fragmentacja cząstek, co jest główną różnicą w porównaniu do stali szybkołączących molibdenowych. W fazie ciekłej

rozpuszczają się dodatki stopowe zawarte w stali i wydzielają się na węglkach, powodując ich rozrost. Proces ten opisuje reakcja perytektyczna (6).

Niezdolność fazy ciekłej do penetracji wzdłuż granic ziarn austenitu w przypadku nieobecności molibdenu w składzie stali jest zgodna z danymi na temat wpływu molibdenu na obniżenie energii granic ziarn i na zwilżalność [21]. Wyjaśnia to różnice w kinetyce spiekania i strukturze spiekanych stali szybkoctnych molibdenowych i wolframowych.

3.2.3 Wpływ dodatku grafitu na przebieg spiekania stali szybkoctnych

Dodatek grafitu do proszku stali szybkoctnej ma na celu zwiększenie zawartości węgla w stali, obniżenie temperatury solidus oraz zwiększenie gęstości kształtek podczas spiekania. Wpływ dodatku węgla na przebieg spiekania i szerokość okna spiekania przedstawiono na rys. 3.8 [44].



Rys. 3.8 Wpływ dodatku grafitu na przebieg spiekania oraz szerokość okna spiekania molibdenowych stali szybkoctnych [44]

Jak już wspomniano, techniczne zastosowanie znajdują stale szybkoctne, w których zawartość węgla może osiągać nawet 2,3% (stal ASP60). Ilość dodatku grafitu zależy ściśle od gatunku stali. Rozpatrując jako przykład stal gatunku M2 zawierającą według normy 0,85% C, wykazano że zwiększenie dodatku grafitu o 0,1% masowy powoduje zmniejszenie temperatury spiekania o ok. 9÷10°C. Dodatek 0,2% C do stali M2 istotnie poszerza okno spiekania dla tej stali. Niżej topliwa faza ciekła pojawia się na granicach cząstek, gdzie

występują lokalne niejednorodności składu stali spowodowane obecnością grafitu. Istotny wpływ na mikrostrukturę stali szybko tnącej spiekanej z dodatkiem grafitu ma szybkość nagrzewania do temperatury spiekania [12÷16]. Niejednorodność składu chemicznego zmniejsza się w przypadku wolnego nagrzewania do temperatury spiekania, co umożliwia ujednoludnienie składu chemicznego w wyniku procesów dyfuzyjnych. Efektem tego może być zmniejszenie udziału fazy ciekłej w temperaturze spiekania [12÷16].

Obniżenie temperatury spiekania poprzez zwiększenie zawartości węgla także przyczynia się także do ograniczenia niekorzystnego zjawiska rozrostu ziarn austenitu i węglików. Węgiel redukuje obecne w stali tlenki jeszcze przed osiągnięciem właściwej temperatury spiekania, z tego względu zmienia się w czasie jego zawartość. Znając ilość węgla potrzebną do redukcji zawartych w stali tlenków możemy precyzyjnie określić temperaturę spiekania danej stali, oraz końcową zawartość węgla. Dokładne ustalenie temperatury spiekania przy określonej zawartości węgla pozwala na uniknięcie deformacji kształtek.

4. INFILTRACJA

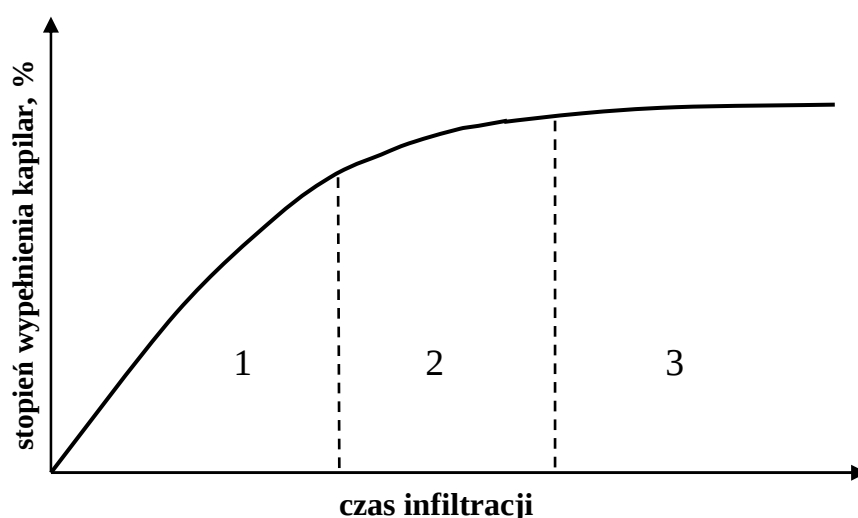
4.1 Ogólna charakterystyka procesu infiltracji

Cechą, a niekiedy wadą wyrobów wytwarzanych na drodze metalurgii proszków jest obecność porów. Istnieją jednak procesy technologiczne, w wyniku których można z porowatej wypraski lub spieku otrzymać wyroby pozbawione porów. Są to np.: doprasowanie na gorąco, kucie na gorąco, prasowanie izostatyczne na gorąco, wyciskanie na gorąco, prasowanie obwiedniowe ale także spiekanie supersolidus. Procesy te są niejednokrotnie bardzo kosztowne. Dlatego bardzo często w celu uniknięcia porowatości w gotowym wyrobie stosuje się infiltrację.

Zgodnie z polską normą **PN-ISO 03/H-01014 - infiltracja** jest przebiegającym pod działaniem sił kapilarnych wypełnianiem porów wypraski lub spieku metalem lub stopem o niższej temperaturze topnienia, niż temperatura topnienia półwyrobu.

Produkcja wyrobów metodą infiltracji składa się z dwóch etapów: wytwarzania porowatych kształtek o określonych własnościach, oraz infiltrację ich cieczą. Efektywność procesu infiltracji jest ściśle związana z czasem, w którym osiągnięty zostanie jak największy stopień wypełnienia kapilar.

Na podstawie rozważań teoretycznych oraz badań doświadczalnych stwierdzono, że proces infiltracji przebiega w trzech stadiach [64, 69]. Schematycznie ilustruje to krzywa infiltracji, przedstawiona na rys. 4.1:



Rys. 4.1 Schemat krzywej infiltracji zwilżającej cieczy w materiale porowatym, w atmosferze gazowej, 1, 2, 3 – stadia infiltracji [64]

- w stadium 1 zachodzi kapilarna infiltracja cieczy w kapilary porowatego materiału,
- w stadium 2 następuje dalsze lecz wolniejsze wnikiwanie cieczy w kapilary nieprzelotowe oraz w zamknięte pory gazowe, ich eliminacja w wyniku przepływu cieczy pomiędzy kapilarami o małej różnicy wielkości promieni,
- w stadium 3 infiltracja zachodzi jeszcze wolniej i jest limitowana szybkością rozpuszczania się sprężonego gazu lub szybkością jego dyfuzji.

Poszczególne stadia mogą w dosyć dużym zakresie na siebie nachodzić. O tym jak długo trwają i czy wszystkie występują decyduje kilka czynników, z których najważniejsze to :

- sposób infiltracji,
- budowa kapilar,
- rodzaj stosowanej atmosfery,
- własności fizyczne i chemiczne składników układu,
- skrajny kąt zwilżania.

4.2 Termodynamiczne warunki samorzutnej infiltracji

Infiltracja to proces, w którym biorą udział fazy: ciekła, stała i gazowa. Zatem decydującą rolę odgrywają zjawiska powierzchniowe, a zmiany energii całego układu wynikają głównie ze zmian energii powierzchniowej na granicach faz.

Kryterium samorzutnej infiltracji [64÷69] w układach, w których nie występuje wzajemna rozpuszczalność porowatego materiału i infiltrującej cieczy ma postać (7):

$$\Delta\Omega = -\alpha_{CG} \cdot \Delta A_{SC} \cos\Theta < 0 \quad (7)$$

gdzie:

Ω - potencjał termodynamiczny Herringa,

α_{CG} – jednostkowa energia międzyfazowa na granicy ciecz – gaz,

ΔA_{SC} – zmiana powierzchni międzyfazowej ciało stałe – ciecz,

Θ - skrajny kąt zwilżania.

We wzorze (7) ΔA_{SC} dla infiltracji narastającej jest zawsze większe od 0 i α_{CG} także jest większe od 0, zatem zależność ta jest spełniona, gdy:

$$\cos\Theta > 0 \quad (8)$$

Oznacza to, że w przypadku braku wzajemnej rozpuszczalności materiału porowatego w infiltrującej cieczy kryterium samorzutnej infiltracji jest spełnione dla wszystkich wartości kąta $0 \leq \Theta < 90^\circ$.

W przypadku, gdy występuje ograniczona rozpuszczalność materiału porowatego w infiltrującej cieczy, spełnienie nierówności (7) jest warunkiem koniecznym do samorzutnego przebiegu infiltracji, ale niewystarczającym. W takim przypadku kryterium samorzutnej infiltracji jest nierówność (9):

$$n \cdot \cos \frac{\varphi}{2} > 1 \quad (9)$$

gdzie:

φ - dwuścienny kąt zwilżania,

n – współczynnik zależny od liczby koordynacyjnej cząstek proszku.

Przy czym $n(l_k)$ oznacza współczynnik $n > 1$ zależny od liczby koordynacyjnej l_k cząstek fazy stałej w infiltrowanej kształtce. Odwróceniem zjawiska infiltracji jest zjawisko wypacania fazy ciekłej z porowatych kształtek. Proces ten może zachodzić zarówno przy rozwartym, jak i ostrym kącie zwilżania. Warunki pojawienia się wypocień mogą zostać sformułowane jako odwrócenie nierówności (8) i (9) [68]

4.3 Główne czynniki mające wpływ na przebieg infiltracji

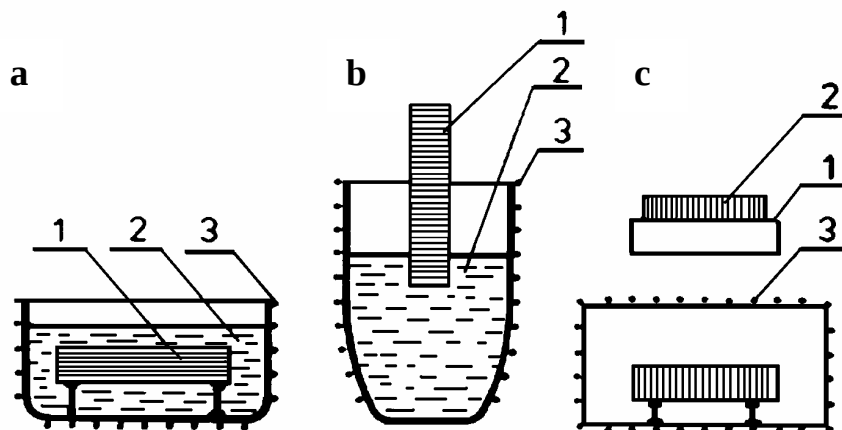
4.3.1 Budowa kapilar materiału porowatego

Kapilary materiału porowatego są utworzone przez pory ciągłe, czyli pory łączące się ze sobą w system połączonych kanałów przecinających kształtkę. Budowa kapilar w porowatym materiale metalicznym wytworzonym przez prasowanie i spiekanie cząstek proszku zależy od własności metalu lub stopu, z którego wytworzono te proszki, od geometrycznej charakterystyki cząstek: wielkości, kształtu, ukształtowania powierzchni oraz od parametrów wytwarzania: sposobu i ciśnienia prasowania, warunków spiekania. Gdy cząstki mają zwartą budowę, zbliżoną kształtem do sferoidalnej, wytwarza się z nich porowate wypraski, w których kapilary mają kształt zaokrąglony. Natomiast z cząstek spłaszczonych lub wydłużonych otrzymuje się wypraski z kapilarami w kształcie szczelin. W czasie spiekania wyprasek przeznaczonych do infiltracji następuje stopniowe wygładzenie powierzchni kapilar i zaokrąglenie ich przekroju. Na porowatość kształtki przeznaczonej do infiltracji składają się pory otwarte i zamknięte. W przypadku braku rozpuszczalności

materiału kształtki w cieczy, pory zamknięte nie zostają przez nią wypełnione, dlatego powinno się dążyć do zmniejszenia ich udziału.

4.3.2 Sposoby infiltracji

Wyróżnia się trzy główne sposoby infiltracji, przedstawione schematycznie na rysunku 4.1 [64].



Rys. 4.2 Schematy infiltracji: a – przez całkowite zanurzenie w cieczy, b – przez częściowe zanurzenie w cieczy, c – przez wyżarzanie porowatej kształtki z nałożoną płytką metalu, który przy temperaturze wyższej od temperatury topnienia płytki infiltruje w kapilary kształtki: 1 – porowata kształtka, 2 – infiltrująca ciecz (w przypadku c – płytka metalu niżej topliwego), 3 – elementy grzejne

Infiltracja przez całkowite zanurzenie porowatego materiału w cieczy w atmosferze gazowej (rys. 4.2 a) może doprowadzić do zamknięcia gazu w kapilarach. Umożliwia jednak skrócenie czasu infiltracji ze względu na fakt, że kapilary kształtki są wypełniane ze wszystkich jej stron równocześnie.

Infiltracja przez częściowe zanurzenie materiału porowatego w cieczy (rys.4.2 b), polega na zanurzeniu porowatej kształtki w infiltrującej cieczy tylko z jednej niżej położonej strony. Działanie sił kapilarnych powoduje wnikanie cieczy do całej objętości kapilar w kształtce.

Infiltracja nakładkowa (od góry) polega na nagraniu porowatej kształtki z nałożoną na nią płytką materiału, do temperatury powyżej punktu topnienia płytki, po stopieniu której, ciecz infiltruje kapilary materiału od góry (rys. 4.2 c). Na porowatą kształtkę nakłada się odpowiadającą objętości kapilar masę metalu lub stopu infiltrującego. Po

osiągnięciu odpowiedniej temperatury, materiał ten topi się i ciecz infiltruje w kapilary leżące pod nią kształtki.

Różnica w przebiegu infiltracji cieczy przy częściowym zanurzeniu lub stosowaniu nakładki nie ma praktycznego znaczenia, jeżeli ciecz infiltruje w kapilarach o małym promieniu. Ciężar słupa cieczy, w porównaniu z siłami kapilarnymi, jest wówczas niewielki, a przebieg usuwania gazu z kapilar jest w obu przypadkach identyczny.

4.3.3 Udział porowatości zamkniętej

Gdy porowaty materiał nie rozpuszcza się wcale, lub bardzo nieznacznie rozpuszcza się w infiltrującej cieczy, to może ona wypełniać tylko pory otwarte. Natomiast, gdy występuje rozpuszczalność, to w określonych warunkach może nastąpić wypełnienie cieczą także porów zamkniętych, gdyż infiltrująca ciecz może rozpuszczać w sobie materiał porowatego szkieletu i wnikać w pory zamknięte. Istnieje wówczas ryzyko zniszczenia wyrobu wskutek penetracji cieczy po granicach kontaktowych cząstek. Prowadzi to do utworzenia roztworu lub zawiesiny cząstek fazy, która stanowi porowaty szkielet w cieczy. W przypadku spieków z proszków metali w zakresie porowatości całkowitej powyżej 10 do 13% udział porowatości zamkniętej w porowatości całkowitej w przybliżeniu wynosi około 1 do 3%. Udział ten zwiększa się, gdy porowatość całkowita jest mniejsza od tej granicznej wartości. Przy porowatości całkowitej w zakresie 6 do 8% w kształtkach z proszków metali występują już tylko pory zamknięte.

4.3.4 Własności infiltrującej cieczy

Metal lub stop użyty do infiltracji powinien charakteryzować się niższą temperaturą topnienia niż temperatura topnienia metalu porowatej kształtki. Może tylko w znikomym stopniu rozpuszczać szkielet ciała stałego, gdyż w przeciwnym wypadku straci on swój kształt i własności mechaniczne. Ważnym kryterium doboru cieczy do infiltracji jest zwilżanie przez nią ciała stałego. Trudności w uzyskaniu dostatecznej zwilżalności występują np. w układach tlenek-metal, ponieważ na ogół energia na powierzchni rozdziału między tlenkami i metalami jest wyższa, niż w układach np. metal-metal lub węgiel- metal. Znane są jednak sposoby regulacji zwilżania. Pierwszy polega na zmianie w pożądanym kierunku własności zwilżanego ciała stałego, a drugi opiera się na wykorzystaniu efektu adsorpcyjnego przez wprowadzenie do cieczy międzyfazowo aktywnych dodatków tzw. detergentów, którymi mogą być: gazy, inne metale, organiczne lub nieorganiczne związki [64].

4.3.5 Gaz obecny w kapilarach

Jeśli gaz zawarty w kapilarach nie będzie miał drogi swobodnego ujścia, to będzie hamował proces infiltracji. Zamknięty w kapilarach gaz w czasie infiltracji jest sprężany przez ciecz i może całkowicie uniemożliwić przebieg procesu w sytuacji, gdy jego ciśnienie w kapilarach osiągnie wartość sumy ciśnień kapilarnego i zewnętrznego.

Ciśnienie to jest określone równaniem 10 [64]:

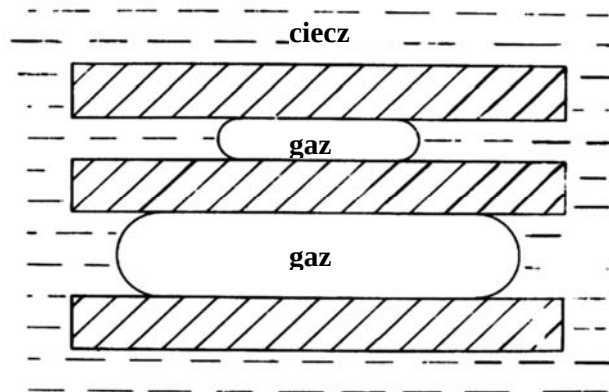
$$p_w = \frac{2 \cdot \alpha \cdot \cos \Theta}{r} + p_z \quad (10)$$

gdzie:

p_w – ciśnienie gazu w kapilarach,

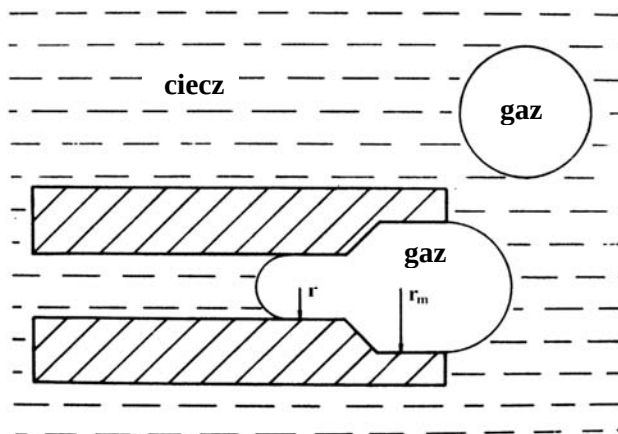
p_z – ciśnienie zewnętrzne, które jest sumą ciśnienia atmosferycznego ciśnienia hydrostatycznego;

Obecność gazu w kapilarach infiltrowanego materiału uzależnia proces samorzutnej infiltracji od ich budowy. Budowa kapilar wpływa na to, czy w danych warunkach gaz będzie w nich zamykany, czy też będzie wypierany przez infiltrującą ciecz. W przypadku infiltracji zanurzeniowej niekorzystna jest sytuacja, gdy kapilary materiału infiltrowanego na całej swej długości mają jednakową średnicę. Gaz znajdujący się w takich kapilarach nie ma możliwości wypływu z nich z powodu jednakowego ciśnienia panującego na obu ich końcach. W takim przypadku ciecz może wnikać do kapilar dopóty dopóki gaz w nich zamknięty nie zostanie sprężony do ciśnienia określonego równaniem (10). Kiedy gaz osiągnie ciśnienie p_w , to dalsza infiltracja będzie możliwa jedynie w przypadku rozpuszczenia się sprężonego gazu w cieczy, lub w materiale porowatego szkieletu. Model ilustrujący wnikanie cieczy do kapilar o jednakowej średnicy na ich długości w atmosferze gazowej przedstawiono na rys 4.3 [64].



Rys. 4.3 Model ilustrujący wnikanie cieczy do kapilar o jednakowej średnicy na ich długości w atmosferze gazowej [64]

W rzeczywistości trudno jest wytwarzać porowate kształtki, w których średnice kapilar są jednakowe na całej długości. Różna średnica kapilar w określonych warunkach infiltracji może umożliwić penetrację w nich cieczy, pomimo wypełnienia ich gazem, co ilustruje rysunek 4.4. Przedstawia on rurkę kapilarną o różnych średnicach na obu jej końcach, zanurzoną w cieczy w pozycji poziomej.



Rys 4.4 Model ilustrujący wnikanie cieczy do kapilar o niejednakowym przekroju na obu końcach w atmosferze gazowej [64]

Jeżeli kapilary w materiale porowatym mają różne wymiary, to ciecz wnika do materiału porowatego przez węższą część kapilary, a gaz zawarty w kapilarach jest wypychany przez część szerszą, ponieważ ciśnienie w tej części kapilary jest mniejsze. Warunkiem koniecznym do wystąpienia procesu infiltracji jest, aby siła wciągająca ciecz do węższej części kapilary była większa od siły przeciwnie skierowanej wywołanej sprężeniem gazu. Warunek ten przedstawia wzór (11) [64, 68].

$$\cos \Theta > \frac{r}{r_m} \quad (11)$$

gdzie:

Θ - skrajny kąt zwilżania,

r i r_m – promień węższej i szerszej części kapilary.

W materiałach porowatych, obok kapilar przelotowych istnieją pory nieprzelotowe. W przypadku prowadzenia infiltracji w atmosferze gazowej, gdy gaz zawarty w porach nie rozpuszcza się w cieczy lub w materiale kapilary, pęcherze gazowe stanowią przeszkodę dla wnikającej cieczy. Wówczas infiltracja będzie przebiegała do momentu, gdy ciśnienie

spężonego gazu zamkniętego w kapilarze zrównoważy sumę ciśnień kapilarnego i zewnętrznego.

W materiałach przeznaczonych do infiltracji kapilary z reguły mają kształt złożony, a ich przekrój poprzeczny jest nieregularny.

4.3.6 Zagadnienie zwilżania w procesie infiltracji

Infiltracja należy do procesów technologicznych, w których kontakt ze sobą mają fazy: stała, ciekła i gazowa. We wszystkich takich procesach decydującą rolę odgrywają zjawiska powierzchniowe, a zmiany energii całego układu są wynikiem zmian energii na granicach poszczególnych faz. Podstawowym warunkiem samorzutnej infiltracji jest obniżenie energii układu w czasie procesu, a dominującą rolę odgrywa dobra zwilżalność fazy stałej przez ciecz. Zwilżanie fazy stałej przez fazę ciekłą może mieć dwa przejawy:

1. może polegać na rozpływaniu się cieczy i przyjmowaniu przez nią kształtu równowagowego na powierzchni granicy fazy stałej i gazowej,
2. może dotyczyć rozprzestrzeniania się cieczy wzdłuż granic ziarn fazy stałej.

W pierwszym przypadku równowagowa konfiguracja powierzchni rozdziału faz wyznaczana jest przez **skrajny kąt zwilżania**, a w drugim scharakteryzowana jest przez **dwuścienny kąt zwilżania**. Wartości obydwu tych kątów zależą od energii powierzchni rozdziału faz.

Skrajny kąt zwilżania Θ . W warunkach równowagi cosinus skrajnego kąta zwilżania według równania Duprè – Younga jest określony zależnością (12) [64÷71]:

$$\cos \Theta = \frac{\alpha_{sg} - \alpha_{sc}}{\alpha_{cg}} \quad (12)$$

gdzie:

- α_{sg} – energia powierzchniowa na granicy rozdziału faza stała – faza gazowa,
- α_{sc} – energia powierzchniowa na granicy rozdziału faza stała – faza ciekła,
- α_{cg} – energia powierzchniowa na granicy rozdziału faza ciekła – faza gazowa.

Na wartość skrajnego kąta zwilżania wpływają [68,72]:

- skład chemiczny ciała stałego (powierzchnia jedno- i wielofazowa),
- chropowatość powierzchni,

- orientacji krystalograficznej powierzchni (anizotropii energii powierzchniowej),
- porowatość powierzchni ciała stałego,
- obecność powłoki tlenkowej na powierzchni kropli ciekłego metalu,
- zanieczyszczenia obecne na powierzchni fazy stałej i w fazie ciekłej,
- atmosfera,
- czas kontaktu fazy ciekłej z ciałem stałym.

Dwuścienny kąt zwilżania ϕ w materiale dwufazowym: polikrystaliczna faza stała – faza ciekła, jest kątem zawartym pomiędzy powierzchniami międzyfazowymi utworzonymi przez ciecz z dwoma sąsiadującymi ziarnami fazy stałej w punkcie przecięcia tych powierzchni z granicą ziarn. Dwuścienny kąt zwilżania określa zależność (13):

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sc}} \quad (13)$$

Penetracja fazy ciekłej między ziarna fazy stałej zależy od dwuściennego kąta ϕ oraz od wzajemnej ich rozpuszczalności. Im mniejszy kąt ϕ , tym większa penetracja. Przy bardzo małych wartościach kąta ϕ lub gdy $\phi = 0$, cząstki fazy stałej są całkowicie rozdzielone fazą ciekłą. Następuje wówczas fragmentacja cząstek proszku na poszczególne ziarna. Pozwala to na przegrupowanie wtórne cząstek fazy stałej, wskutek lepkościowego płynięcia w cieczy. Ma to duże znaczenie we wszystkich procesach spiekania, gdzie występuje faza ciekła, gdyż intensyfikuje proces spiekania i pozwala prawie całkowicie zagęścić materiał w stosunkowo krótkim czasie [54, 68].

4.4 Stopień wypełnienia kapilar

Miarą skuteczności infiltracji jest stopień wypełnienia kapilar określony wzorem 14:

$$S_w = \frac{V_c}{V_k} \cdot 100, \% \quad (14)$$

gdzie:

S_w – stopień wypełnienia kapilar,

V_c – objętość cieczy, która wniknęła do kapilar,

V_k – objętość kapilar.

5. Podsumowanie

W części teoretycznej pracy przedstawiono najważniejsze zagadnienia dotyczące konwencjonalnych i wytwarzanych metodami metalurgii proszków stali szybko tnących, kompozytów na osnowie stali szybko tnących, wytwarzanych metodą infiltracji a także teoretycznych podstaw procesu infiltracji. Podsumowując można stwierdzić, że badania dotyczące wpływu miedzi i miedzi fosforowej na przebieg spiekania oraz zjawiska zachodzące podczas spiekania stali szybko tnących, a także na końcowe własności kompozytów na osnowie stali szybko tnącej są szczegółowo opisane w opracowaniach literaturowych [12÷26]. Nieliczne publikacje [29÷31] wskazują na możliwość wytwarzania metodą infiltracji kompozytów na osnowie stali szybko tnącej, cechujących się dodatkowymi własnościami, których nie posiada konwencjonalna i spiekana stal szybko tnąca. Własności stali szybko tnących, a w szczególności ich wysoka twardość i wytrzymałość i odporność na zużycie cierne powodują, że mogą być one atrakcyjnym materiałem na osnowę kompozytów, a przez dodanie do stali szybko tnących innych składników w postaci proszku żelaza, proszków węglików oraz miedzi można oddziaływać na strukturę i własności kompozytów na osnowie stali szybko tnącej.

Analizując dostępne w literaturze dane, dotyczące infiltracji miedzi do porowatych kształtek ze stali szybko tnącej [29÷31], a także wstępne wyniki badań tego procesu i spiekania stali szybko tnących przeprowadzone w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków [12, 13, 19, 25, 26, 73÷80], uznano za celowe szersze badania dotyczące infiltracji miedzi do porowatych kształtek z proszku stali szybko tnącej oraz porowatych kształtek ze stali szybko tnącej z dodatkami proszku żelaza oraz proszku węgliku wolframu WC. Wyniki tych badań zaprezentowano w niniejszej pracy.

6. TEZA I CEL PRACY

Na podstawie przeprowadzonej analizy dostępnych w literaturze danych dotyczących wytwarzania infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybkołnącej [29-31] oraz w oparciu o wyniki badań wstępnych procesu infiltracji i spiekania stali szybkołnących, uzyskane w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, [12, 13, 19, 25, 26, 73÷80] przyjęto następującą tezę pracy:

W wyniku infiltracji miedzi do porowatych kształtek wykonanych z proszku stali szybkołnącej można wytwarzać kompozyty o wysokich własnościach wytrzymałościowych, a przez dodatek proszku żelaza lub proszku węgliku wolframu WC można powodować zmianę ich własności, w szczególności zwiększenie odporności na zużycie cierne oraz poprawę własności ślizgowych.

Celem badań jest kształtowanie, w wyniku zmiany liczby i zawartości komponentów oraz parametrów procesu formowania mikrostruktury i własności 3 grup infiltrowanych kompozytów:

- stal szybkołnąca gatunku M3/2 – miedź,
- stal szybkołnąca M3/2 – żelazo – miedź,
- stal szybkołnąca M3/2 – węglik wolframu WC - miedź.

Po uwzględnieniu w grupie pierwszej dodatków 7,5% miedzi i 0,3% grafitu oraz w grupie drugiej dwóch zawartości żelaza (20% i 50%), a w grupie trzeciej dwóch zawartości dodatku węgliku wolframu WC (10% i 30%) oraz przez zastosowanie do infiltracji porowatych wyprasek i porowatych spieków otrzymano i poddano badaniom 14 rodzajów kompozytów na osnowie stali szybkołnącej.

Proces formowania kompozytów metodą infiltracji składa się z dwóch zasadniczych stadiów:

1. formowania porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji,
2. procesu infiltracji.

Własności porowatych kształtek i parametry procesu ich wytwarzania mają zasadniczy wpływ na przebieg infiltracji oraz na własności infiltrowanych kompozytów [64, 65].

Określono wpływ parametrów wytwarzania na własności porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji oraz wpływ własności porowatych kształtek na przebieg

infiltracji, mikrostrukturę i własności 14 rodzajów infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej.

Udowodnienie postawionej tezy wymagało zrealizowania szczegółowych badań struktury i własności porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji (porowatych wyprasek i porowatych spieków) oraz infiltrowanych kompozytów.

W związku z tym wykonano badania:

- 1. własności i morfologii proszków stosowanych do badań**
- 2. własności porowatych wyprasek i porowatych spieków:**
 - gęstości i porowatości kształtek przeznaczonych do infiltracji,
 - przebiegu spiekania metodą dylatometryczną,
 - morfologii kapilar na przełomach porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji,
- 3. własności infiltrowanych kompozytów:**
 - stopnia wypełnienia kapilar infiltrantem,
 - gęstości i porowatości infiltrowanych kompozytów,
 - twardości,
 - mikrotwardości,
 - wytrzymałości na zginanie,
 - odporności na zużycie cierne,
 - współczynnika tarcia,
 - procesu utleniania w podwyższonych temperaturach,
 - mikrostruktury infiltrowanych kompozytów,
 - wykonano mikroanalizę rentgenowską,
 - wykonano rentgenowską analizę fazową.

Na podstawie otrzymanych wyników ustalono zależności pomiędzy rodzajem użytych składników wyjściowych i technologią wytwarzania porowatych kształtek, a strukturą i własnościami uzyskanych kompozytów.

Zgromadzone w trakcie badań wyniki pozwolą na ustalenie optymalnych parametrów procesu wytwarzania nowoczesnych materiałów kompozytowych na osnowie stali szybko tnącej, odznaczających się dobrymi własnościami mechanicznymi, wysoką odpornością na zużycie cierne i bardzo dobrymi własnościami ślizgowymi.

7. METODYKA BADAŃ ORAZ MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ

7.1 Metodyka badań

7.1.1 Badania własności proszków

Wszystkie stosowane rodzaje proszków poddano szczegółowym badaniom. Zbadano ich własności zgodnie z zaleceniami polskich i europejskich norm.

Przeprowadzono badania:

- 1) rozkładu wielkości cząstek proszków, wg PN-EN 24497:1999,
- 2) gęstości nasypowej metodą wolumetru Scotta, wg PN-EN 23923:1998,
- 3) gęstości nasypowej z usadem, wg PN-EN 3953:1997,
- 4) sypkości, wg PN-82/H-04935,
- 5) zgęszczalności, wg PN- 82/H-04931,
- 6) powierzchni właściwej oznaczonej metodą przepuszczalności,
- 7) morfologii cząstek proszków oraz mikrostruktury badanej za pomocą mikroskopu skaningowego,
- 8) mikrostruktury badanej za pomocą mikroskopu świetlnego.

7.1.2 Badanie własności fizycznych i chemicznych porowatych kształtek oraz infiltrowanych kompozytów

1. Gęstość teoretyczna porowatych kształtek oraz infiltrowanych kompozytów

Gęstość teoretyczną mieszanek proszków oraz infiltrowanych kompozytów wyznaczono na podstawie wzoru (15):

$$\rho_t = \frac{a + b + c + \dots}{\frac{a}{\rho_a} + \frac{b}{\rho_b} + \frac{c}{\rho_c} + \dots}, \text{ g/cm}^3 \quad (15)$$

gdzie:

a, b, c – zawartość składników: a, b, c, w % masowych,

ρ_a, ρ_b, ρ_c – gęstość teoretyczna składników: a, b, c w g/cm^3 .

2. Gęstość względna i porowatość porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji oraz infiltrowanych kompozytów:

Gęstość względna kompozytu jest wyrażona ilorazem gęstości rzeczywistej i gęstości teoretycznej kompozytu:

$$\rho_w = \frac{\rho}{\rho_t} \cdot 100, \% \quad (16)$$

Porowatość kompozytu można zatem wyrazić zależnością:

$$P = (1 - \rho_w) \cdot 100, \% \quad (17)$$

gdzie:

- ρ_w - gęstość względna,
- ρ - gęstość rzeczywista kształtek,
- ρ_t - gęstość teoretyczna obliczona dla mieszanki składników,
- P - porowatość.

3. **Stopień wypełnienia** kapilar materiału porowatego miedzią:

Stopień wypełnienia kapilar infiltrującą cieczą w procesie infiltracji jest ilorazem objętości cieczy, która wniknęła do kapilar i objętości tych kapilar:

$$S_w = \frac{V_c}{V_k} \cdot 100, \% \quad (18)$$

gdzie:

- S_w - stopień wypełnienia kapilar,
- V_c - objętość ciekłej miedzi wypełniającej kapilary,
- V_k - objętość kapilar,

4. **Zmiany wymiarów oraz gęstości** podczas spiekania i infiltracji:

Zmiany objętości w czasie spiekania i infiltracji wyznaczono na podstawie zależności:

$$\Delta V = \frac{\Delta V}{V_p} \cdot 100\% = \frac{V_k - V_p}{V_p} \cdot 100\% \quad (19)$$

gdzie:

- V_p - objętość początkowa wypraski lub spieku,
- V_k - objętość końcowa spieku lub infiltrowanego kompozytu.

Zmiany gęstości w czasie spiekania i infiltracji wyznaczono na podstawie zależności:

$$\Delta \rho = \frac{\Delta \rho}{\rho_p} \cdot 100\% = \frac{\rho_k - \rho_p}{\rho_p} \cdot 100\% \quad (20)$$

gdzie:

- ρ_p - gęstość początkowa wypraski lub spieku,
- ρ_k - gęstość końcowa spieku lub infiltrowanego kompozytu.

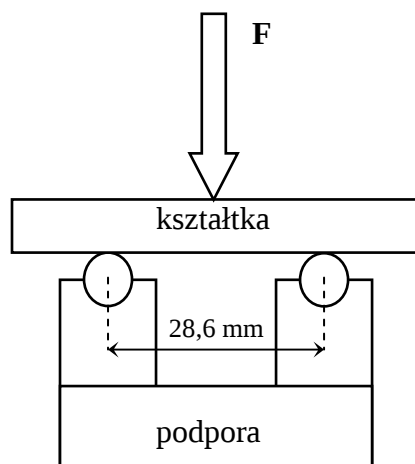
5. Twardość i mikrotwardość spieków oraz infiltrowanych kompozytów

Twardość spieków oraz infiltrowanych kompozytów badano metodą Brinella, na dwóch przeciwległych powierzchniach kształtki. Stosowano kulkę stalową lub węglkową o średnicy 2,5 mm oraz obciążenie 1840 N. Średnie wartości twardości uzyskano po wykonaniu 8 pomiarów, na co najmniej 10 kształtkach spiekanych oraz infiltrowanych

Badania mikrotwardości wykonano na zglądach metalograficznych kształtek wytrzymałościowych, uzyskanych w wyniku ich poprzecznego przecięcia w połowie długości. Stosowano mikrotwardościomierz Hanemann'a i obciążenie 65G. Na każdej badanej próbce wykonano 15 pomiarów mikrotwardości, na podstawie których obliczono wartości średnie.

6. Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na co najmniej 5 kształtkach z każdego rodzaju kompozytów. Stosowano próbki prostopadłościennne o wymiarach około 5 mm x 5 mm x 40 mm. Badanie przeprowadzono przy użyciu prasy mechanicznej typu ZIM z rejestratorem siły zginającej z dokładnością do 10N. Próbkę zginano za pomocą przyrządu do trójpunktowej próby zginania, którego schemat przedstawiono na rysunku 7.1.



Rys. 7.1 Schemat przyrządu do przeprowadzenia badań wytrzymałości na zginanie

Próbki umieszczono na podporach o kształcie walca, których rozstaw osi wyniósł 28,6mm. W trakcie zginania rejestrowano wartość siły zginającej. Na podstawie uzyskanych danych i pomiarów geometrycznych przekroju każdej kształtki poddanej zginaniu obliczono wartość wytrzymałości na zginanie R_g (21):

$$R_g = \frac{M_g}{W_g}, \text{ MPa} \quad (21)$$

gdzie:

$$M_g = \frac{F \cdot l}{4} \quad (22)$$

$$W_g = \frac{bh^2}{6} \quad (23)$$

F – siła maksymalna, N,

l – odległość między podporami, mm,

b – szerokość próbki, mm,

h – wysokość próbki, mm,

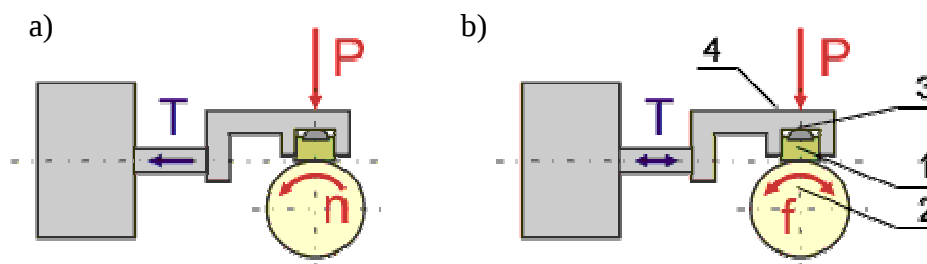
7. Badanie własności tribologicznych infiltrowanych kompozytów

Badania odporności na zużycie cierne oraz współczynnika tarcia przeprowadzono testerem T-05 (rys. 7.2).



Rys. 7.2 Tester T-05 typu rolka – klocek do badań własności tribologicznych

Tester T-05 pozwala na przeprowadzanie badań zgodnie z metodami określonymi w normach amerykańskich: ASTM D 2714, D 3704, D 2981 i G 77. Zasadę działania urządzenia testowego T-05 przedstawiono na rysunku 7.3. Uchwyt próbki 4 z wkładką półkulistą 3 stanowi samonastawne zamocowanie klocka 1, które zapewnia dobre jego przyleganie do rolki 2, a tym samym równomierne rozłożenie nacisków w styku. Dwudźwigniowy układ obciążania pozwala na przyłożenie siły dociskającej klocek do rolki P z dokładnością do 1%. Rolka może obracać się ze stałą prędkością obrotową n (rys. 7.3 a), lub wykonuje ruch oscylacyjny z częstotliwością f (rys. 7.3 b).



Rys. 7.3 Zasada działania testera T-05: a) w ruchu obrotowym, b) w ruchu oscylacyjnym

Testy prowadzono przy ruchu postępowym w styku ślizgowym suchym, bez udziału środków smarujących. Do testów stosowano próbki cylindryczne o wymiarach ϕ 15x5 mm.

Ustalono następujące parametry testu:

- przeciwpróbka: ϕ 49,5 mm ze stali 55, obrobionej cieplnie na twardości 55 HRC,
- obroty wrzeciona: 500 obr/min,
- nacisk: 165 N,
- prędkość obwodowa: 1,3 m/s,
- droga poślizgu: 1000m,
- czas próby: 13 minut.

8. Utlenianie w podwyższonych temperaturach

Proces utleniania infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybko tnącej badano metodą termograwimetryczną za pomocą analizatora METTLER. Próbki umieszczano w tyglach platynowych. Wszystkie analizy prowadzono w jednakowych warunkach:

- szybkość grzania: 10°C/min,
- masa próbki: 65 mg,
- atmosfera: powietrze z szybkością przepływu 5 dm³/godz,
- zakres temperatury: 20 ÷ 1000°C.

W trakcie liniowego wzrostu temperatury termoanalyzer rejestruje w sposób ciągły efekty cieplne w postaci krzywej DTA (termiczna analiza różnicowa) oraz zmiany masy w postaci krzywych TG (termogravimetria) i jej pochodnej DTG. Do termicznej analizy różnicowej, która mierzy efekt cieplny w postaci różnicy potencjałów pomiędzy badaną próbką a próbką odniesienia, w której w badanym zakresie temperatur nie występują żadne efekty cieplne, jako odniesienie stosowano proszek Al₂O₃ cz.d.a. Próbki do badań przygotowano przez rozdrobnienie infiltrowanych kompozytów na proszek o wielkości cząstek poniżej 200µm.

7.1.3 Badanie struktury porowatych kształtek i infiltrowanych kompozytów

Badanie struktury porowatych kształtek i kompozytów na przełomach i zglądach objęły:

1. Badania mikrostruktury wykonane za pomocą mikroskopu świetlnego

W celu ujawnienia mikrostruktury infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej gatunku M3/2, wykonano zglądy metalograficzne poprzez szlifowanie, polerowanie i następnie trawienie ich powierzchni. Polerowanie wykonano na polerze firmy Struers, według programu dla materiałów twardych. Zglądy trawiono nitałem (3% roztwór kwasu azotowego w alkoholu etylowym). Badania mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopów świetlnych Neophot i mikroskopu Leica 3500N. Zastosowanie mikroskopii świetlnej pozwoliło na identyfikację faz tworzących kompozyt oraz ustalenie rodzaju i rozmieszczenia składników strukturalnych. Podstawową metodą badań w mikroskopii odbiciowej była obserwacja szczegółów mikrostruktury w jasnym polu widzenia. Obserwacja w ciemnym polu widzenia pozwoliła na identyfikację wtrąceń niemetalicznych i węglików oraz na kontrastowe ujawnienie granic ziarn. Mikroskop Leica 3500N umożliwił obserwację zglądów w kontraście interferencyjnym różniczkowym, zwanym kontrastem Nomarskiego, który umożliwia dostrzeganie i odróżnianie szczegółów obrazu w oparciu o ich zróżnicowanie w kontraście barwnym.

2. Badania mikrostruktury oraz przełomów wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego

Obserwacji powierzchni zglądów metalograficznych oraz przełomów próbek dokonano przy użyciu mikroskopów skaningowych Hitachi S-3500N i Novoscan 30. W celu określenia stopnia niejednorodności składu chemicznego badanych kompozytów, przeprowadzono również mikroanalizy rentgenowskie za pomocą energodispersyjnego mikroanalizatora Ortec oraz mikrosondy elektronowej Cameca.

3. Rentgenowska analiza fazowa

Rentgenowską analizę fazową wykonano dla wybranych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej. Kompozyty poddano analizie fazowej przy użyciu aparatu rentgenowskiego Tur 62 z zainstalowanym goniometrem HZG 4 metodą zliczania krokowego, o wielkości $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$, w zakresie $2\theta = 30^\circ - 90^\circ$. Czas zliczeń $\tau = 5$ sekund. Źródłem promieniowania rentgenowskiego o długości fali $K_\alpha = 0,179\text{nm}$, była lampa kobaltowa. Analizę fazową przeprowadzono w wyniku nałożenia za pomocą komputera na eksperymentalny obraz dyfrakcyjny próbki obrazu tablicowego, pochodzącego od wzorców poszczególnych faz mogących występować w badanych próbkach.

7.2 Własności proszków stosowanych do badań

Do wytwarzania kompozytów stosowano proszki:

- rozpylany wodą proszek stali szybko tnącej gatunku M3/2 produkcji firmy Powdrex,
- elektrolityczny proszek miedzi gatunku ECu1 produkcji Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia”,
- spiekany reakcyjnie proszek węgla wolframu WC produkcji Huty Baildon,
- redukowany węglem proszek żelaza gatunku NC 100.24 produkcji firmy Höganäs,
- proszek naturalnego grafitu cejlońskiego.

Badanie własności fizycznych i technologicznych poszczególnych proszków prowadzono według wytycznych zamieszczonych w rozdziale 7.1.1.

7.2.1 Własności proszku stali szybko tnącej

Do badań stosowano rozpylany wodą proszek stali szybko tnącej gatunku M3/2, produkowany przez angielską firmę Powdrex. Proszek dostarczono w stanie wyżarzonym. Skład chemiczny proszku, według certyfikatu analizy przeprowadzonej przez producenta przedstawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1 Skład chemiczny proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2

Składnik	C	Cr	W	Mo	V	Co	Ni	Cu	Ni	P	S	Si	Fe	O ₂
% Masowe	1,23	4,27	6,22	5,12	3,10	0,39	0,32	0,11	0,32	0,02	0,02	0,18	78,8	626 ppm

Własności fizyczne i technologiczne proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2 przedstawiono w tabeli 7.2, a szczegółową analizę sitową proszku przedstawiono w tabeli 7.3.

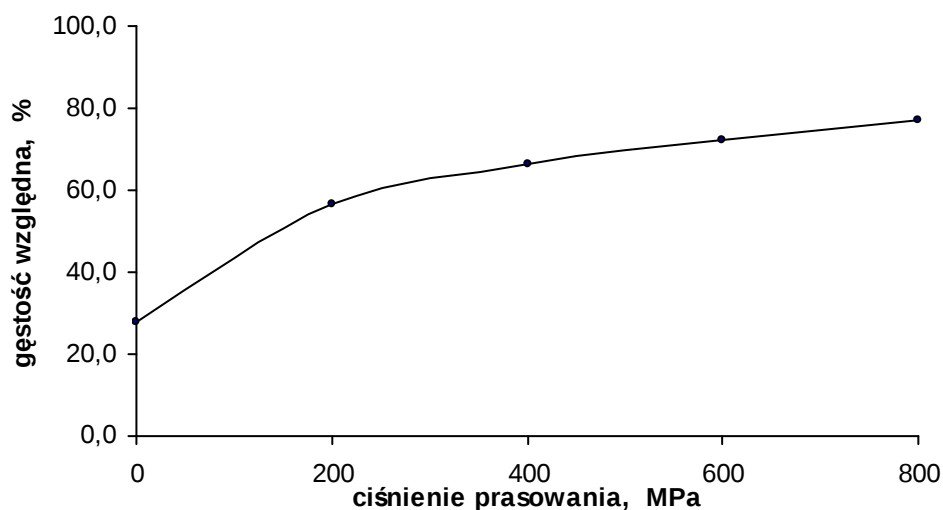
Tabela 7.2 Własności fizyczne i technologiczne proszku stali szybko tnącej M3/2

Zakres wielkości cząstek proszku, μm	Gęstość nasypowa, g/cm^3	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm^3	Sypkość, s	Zgęszczalność przy 600MPa, g/cm^3	Gęstość teoretyczna, g/cm^3	Powierzchnia właściwa, S_g (wg Fishera) cm^2/g
0 – 200	2,26	3,13	38,5	6,08	8,16	1280

Tabela 7.3 Analiza sitowa rozkładu wielkości cząstek proszku stali szybko tnącej M3/2

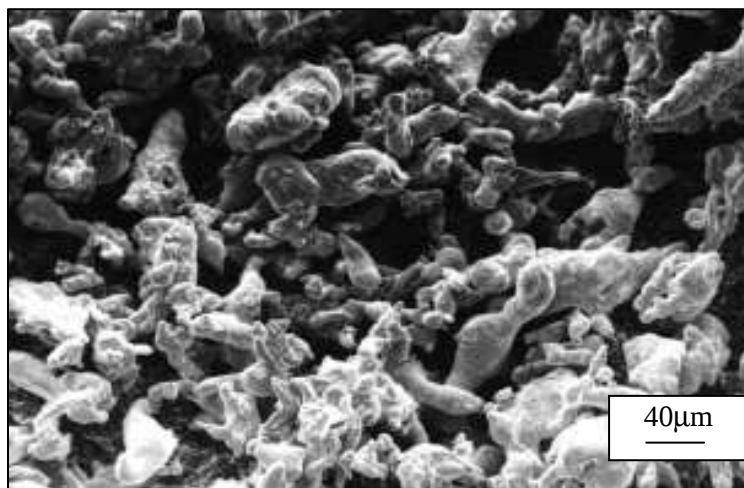
Klasa ziarnowa, μm	Udział frakcji w klasie ziarnowej, %	Suma udziałów frakcji w klasach ziarnowych, %
0 – 40	12,5	12,5
40 – 63	30,5	43,0
63 – 80	13,0	56,0
80 – 100	20,0	76,0
100 – 160	22,5	98,5
160 – 200	1,5	100

Krzywą zgęszczalności proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2 przedstawiono na rysunku 7.1.

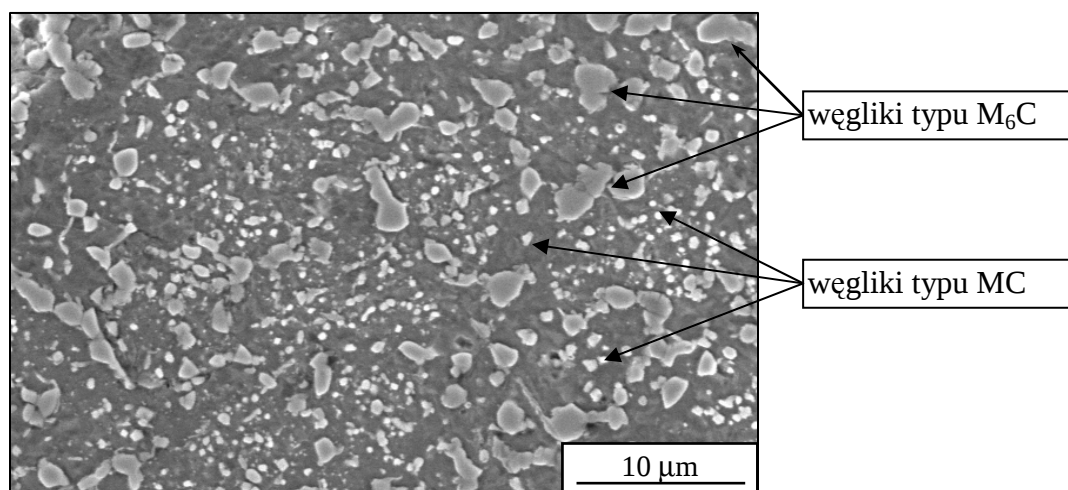


Rys. 7.1 Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość względną wyprasek ze stali szybko tnącej M3/2

Morfologię cząstek proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2 przedstawiono na rysunku 7.2. Proszek ten wytwarzano metodą rozpylania wodą. Odznacza się on nieregularnym kształtem cząstek, o względnie gładkiej powierzchni. Proszki o nieregularnym kształcie cząstek, w porównaniu do proszków sferoidalnych odznaczają się lepszą formowalnością. Strukturę proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2 przedstawiono na rys. 7.3.

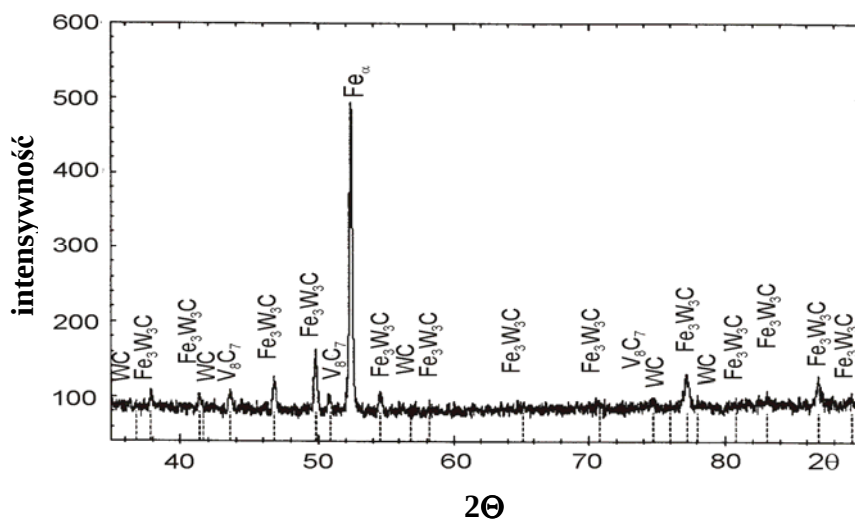


Rys.7.2 Morfologia cząstek proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2, SEM



Rys.7.3 Struktura cząstek proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2, SEM

Na rysunku 7.4 przedstawiono rentgenowską analizę fazową proszku stali szybko tnącej.



Rys.7.4 Dyfraktogram rentgenowski proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2

Cząstki proszku stali szybkotnącej gatunku M3/2 mają strukturę złożoną z ferrytu i bainitu, z wydzieleniami bardzo drobnych węglików typu M_6C i MC w postaci W_3Fe_3C i V_8C_7 . Średnia mikrotwardość proszku $\mu HV_{0,065} = 284 \pm 17$.

7.2.2 Własności proszku miedzi

Do badań stosowano elektrolityczny proszek miedzi gatunku ECu1, produkcji Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia”. Skład chemiczny proszku miedzi ECu1, według certyfikatu analizy przeprowadzonej przez producenta proszku przedstawiono w tabeli 7.4.

Tabela 7.4 Skład chemiczny proszku miedzi

Składnik	Cu	Pb	Fe	SO_4^{-2}	O ₂	H ₂ O	cz. n.
% ciężarowe	99,71	0,027	0,002	0,0029	0,16	0,026	0,019

Proszek miedzi odznaczał się dużą czystością.

Własności fizyczne i technologiczne elektrolitycznego proszku miedzi przedstawiono w tabeli 7.5, a wyniki analizy sedymentacyjnej rozkładu wielkości cząstek zamieszczono w tabeli 7.6.

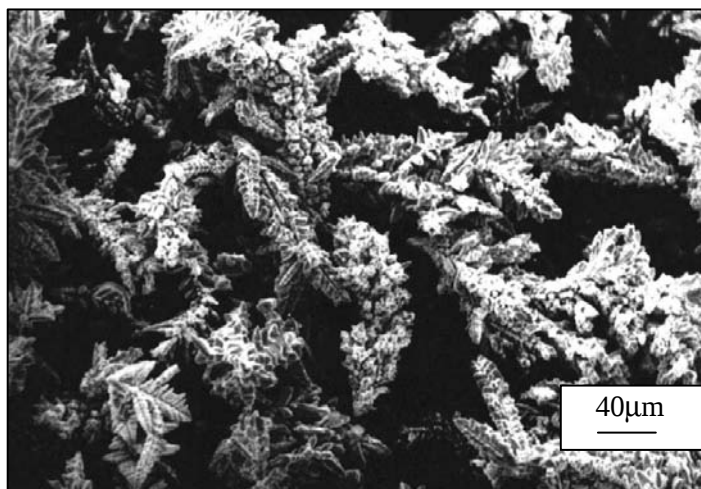
Tabela 7.5 Własności fizyczne i technologiczne proszku miedzi

Zakres wielkości cząstek proszku, μm	Gęstość nasypowa, g/cm^3	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm^3	Sypkość, s	Powierzchnia właściwa S_g (wg Fishera) cm^2/g
0 – 40	1,60	2,08	nie sypie się	1702

Tabela 7.6 Analiza sitowa rozkładu wielkości cząstek proszku miedzi

Klasa ziarnowa, μm	Udział frakcji w klasie ziarnowej, %	Suma udziałów frakcji w klasach ziarnowych, %
0 – 10	10,0	10,0
10 – 15	25,0	35,0
15 – 20	35,0	70,0
20 – 25	24,3	94,5
25 – 30	2,5	97,0
30 – 35	2,0	99,0
35 – 40	1,0	100,0

Morfologię cząstek elektrolitycznego proszku miedzi ECu1 przedstawiono na rysunku 7.5.



Rys. 7.5 Morfologia cząstek elektrolitycznego proszku miedzi, SEM

Proszek miedzi wytwarzany metodą elektrolizy odznaczał się dendrytycznym kształtem cząstek o dużym rozwinięciu powierzchni.

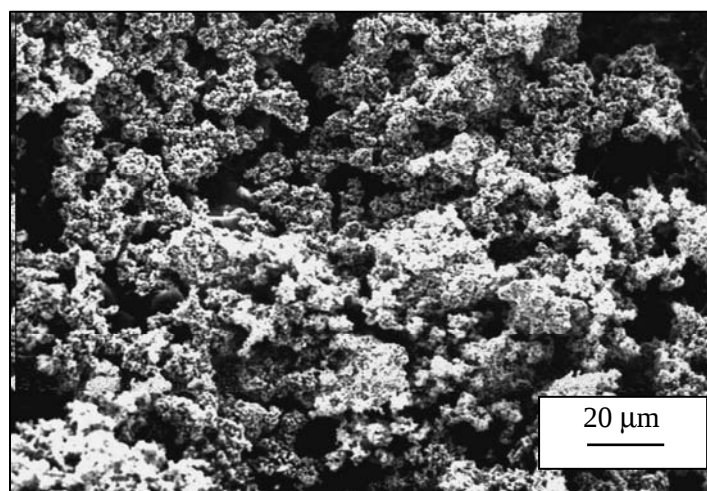
7.2.3 Własności proszku węgla wolframu

Do badań stosowano proszek węgla wolframu WC, produkcji Huty Baildon, wytworzony metodą syntezy proszku wolframu i sadzy. Własności fizyczne i technologiczne proszku węgla wolframu przedstawiono w tabeli 7.7.

Tabela 7.7 Wybrane własności fizyczne i technologiczne proszku węgliku wolframu WC

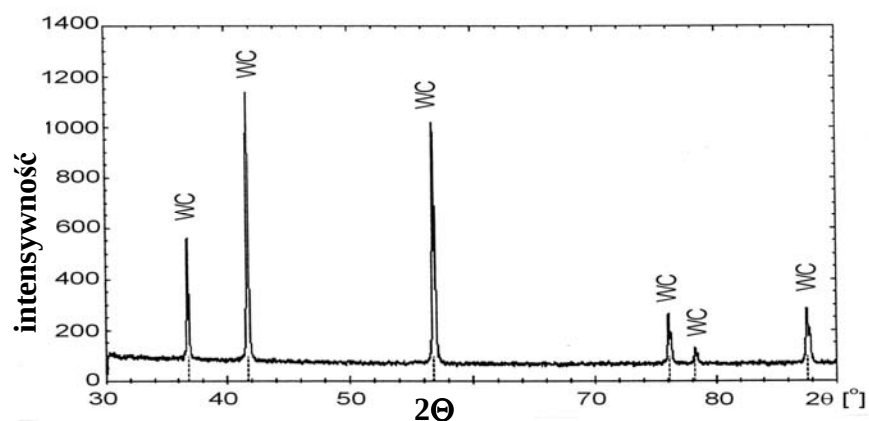
Zakres wielkości cząstek proszku, μm	Gęstość nasypowa, g/cm^3	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm^3	Gęstość teoretyczna, g/cm^3	Powierzchnia właściwa S_g , (wg Fishera) cm^2/g
1 – 3	2,70	4,55	15,70	2070

Morfologię cząstek proszku węgliku wolframu WC przedstawiono na rysunku 7.6.



Rys 7.6 Morfologia cząstek proszku węgliku wolframu WC, SEM

Na rysunku 7.7 przedstawiono rentgenowska analizę fazową proszku węgliku wolframu WC.



Rys.7.7 Dyfraktogram rentgenowski proszku węgliku wolframu WC

Proszek węgliku wolframu jest bardzo drobnoziarnisty i odznacza się nieregularnym kształtem cząstek. Wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej proszku węgliku wolframu (rys 7.7) wskazują, że ma on skład stechiometryczny WC.

7.2.4 Własności proszku żelaza

Do badań stosowano redukowany proszek żelaza gatunku NC 100.24 produkowany przez szwedzką firmę Höganäs. Skład chemiczny proszku żelaza przedstawiono w tabeli 7.8.

Tabela 7.8 Skład chemiczny proszku żelaza NC 100.24

Składnik	Fe	C	Strata H ₂
% ciężarowe	reszta	< 0,01	< 0,21

Własności fizyczne i technologiczne proszku żelaza przedstawiono w tabeli 7.9 i 7.10.

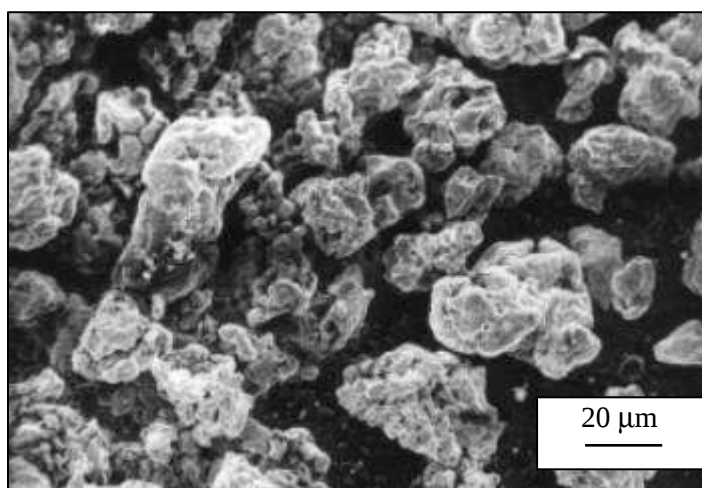
Tabela 7.9 Wybrane własności fizyczne i technologiczne proszku żelaza NC 100.24

Gęstość nasypowa, g/cm ³	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm ³	Sypkość, S	Zgęszczalność		Powierzchnia właściwa S _g , (wg Fishera) cm ² /g
			Ciśnienie prasowania, MPa	Gęstość wyprasek, g/cm ³	
2,00	2,45	31	300	6,09	1495
			500	6,79	
			700	7,12	

Tabela 7.10 Analiza sitowa rozkładu wielkości cząstek proszku żelaza NC 100.24

Klasa ziarnowa, μm	Udział frakcji w klasie ziarnowej, %	Suma udziałów frakcji w klasach ziarnowych, %
0 – 40	17,6	17,6
40 – 63	21,2	38,8
63 – 80	17,6	56,4
80 – 100	19,0	75,4
100 – 160	24,4	99,8
160 – 200	0,2	100,0

Morfologię proszku żelaza przedstawiono na rysunku 7.8.



Rys. 7.8 Morfologia cząstek proszku żelaza NC 100.24, SEM

Cząstki proszku żelaza NC 100.24 miały kształt nieregularny i były porowate.

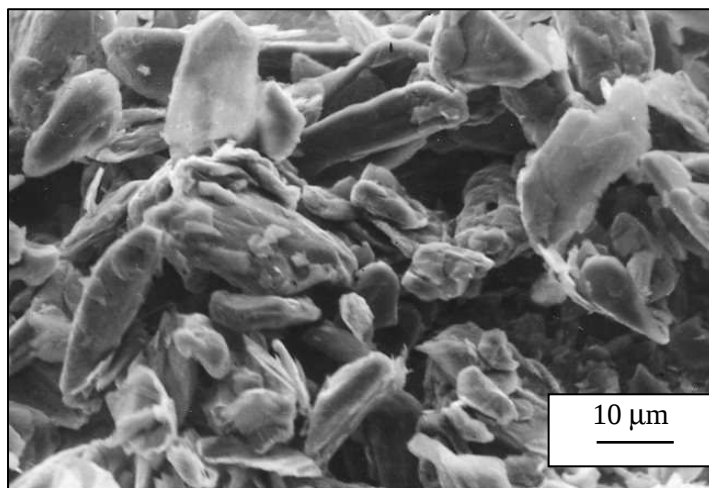
7.2.5 Własności proszku grafitu

Do badań stosowano proszek naturalnego grafitu cejlońskiego. Wybrane własności proszku grafitu przedstawiono w tabeli 7.10.

Tabela 7.10 Wybrane własności proszku grafitu

Wielkość cząstek, μm	Udział frakcji, %	Sumaryczny udział frakcji, %	Gęstość nasypowa, g/cm^3
< 45	4	4	0,25
45 – 63	13	17	
63 – 80	83	100	

Morfologię cząstek proszku grafitu przedstawiono na rysunku 7.9.



Rys. 7.9 Morfologia cząstek proszku grafitu, SEM

Stosowany proszek naturalnego grafitu miał kształt płatkowy.

7.3 Skład chemiczny oraz parametry procesu wytwarzania kompozytów

7.3.1 Skład chemiczny porowatych kształtek

Do badań przygotowano siedem rodzajów mieszanek proszków o zróżnicowanym składzie chemicznym i zróżnicowanych pod względem udziału składników, które wykorzystano do wytwarzania porowatych kształtek do infiltracji.

Mieszanie proszków przeprowadzono w mieszalniku dwustożkowym przez 60 minut. Prędkość obrotowa mieszalnika wynosiła około 60 obr/min. Zawartość składników w mieszankach proszków i sposób ich oznaczania przedstawiono w tabeli 7.11.

Tabela 7.11 Zawartość składników w mieszankach proszków przeznaczonych do formowania porowatych kształtek oraz sposób oznaczania mieszanek i porowatych wyprasek i spieków z nich wykonanych

Rodzaj mieszanki proszków, % masowe	Sposób oznaczenia
1. proszek stali szybko tnącej w stanie dostawy M3/2	M
2. M3/2 + 7,5 % Cu	M7,5Cu
3. M3/2 + 0,3 % C (w postaci grafitu)	M0,3C
4. M3/2 + 20 % Fe	M20Fe
5. M3/2 + 50 % Fe	M50Fe
6. M3/2 + 10 % WC	M10WC
7. M3/2 + 30 % WC	M30WC

7.3.2 Przebieg wytwarzania porowatych kształtek

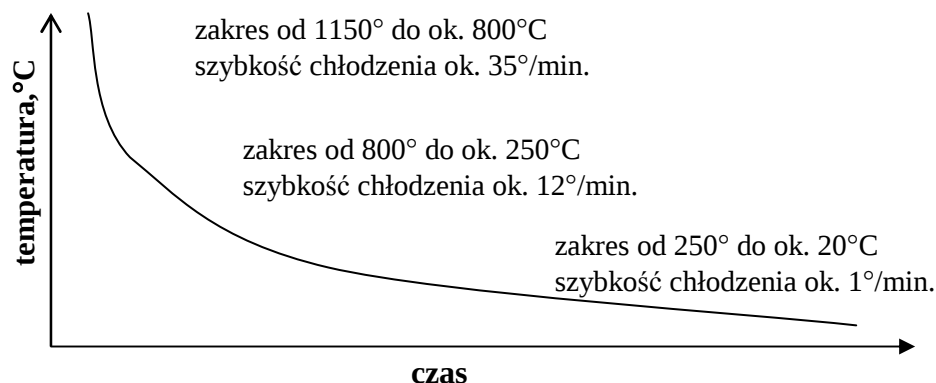
Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano dwoma sposobami, czyli metodą prasowania lub prasowania i spiekania.

Porowate wypraski. Prasowanie kształtek cylindrycznych o wymiarach $\phi 15 \times 5 \div 6$ mm i prostopadłościennych o wymiarach ok. 40x5x5mm prowadzono w temperaturze pokojowej, w sztywnej matrycy przy jednostronnym działaniu stempla, bez środka poślizgowego. Do prasowania stosowano prasę hydrauliczną typu ZIM. Masę proszku dobrano tak, aby uzyskać wypraski cylindryczne i prostopadłościennie o objętości ok. 1 cm³. Stosowano jedno ciśnienie prasowania, wynoszące 800 MPa.

Porowate spieki. Część wyprasek poddano spiekaniu w piecu próżniowym, stosowano następujące parametry spiekania:

temperatura wygrzewania	950°C
czas wygrzewania	30 min.
temperatura spiekania	1150°C
czas spiekania	60 min.
ciśnienie próżni	poniżej 10^{-2} Pa.
szybkość nagrzewania	17,5°/min
chłodzenie próbek	prowadzono wraz z piecem.

Szybkość chłodzenia była zmienna w czasie, co ilustruje rysunek 7.10. Średnia szybkość chłodzenia w określonym przedziale temperatur wyznaczono na podstawie krzywej zmian temperatury pieca w funkcji czasu chłodzenia, wykreślonej przez rejestrator pieca próżniowego, jako $\Delta T/\Delta t$.



Rys. 7.10 Zmiana temperatury pieca próżniowego w zależności od czasu chłodzenia

Obliczona średnia szybkość chłodzenia w przedziale temperatur 1150°C – 20°C wynosiła ok. 4°/min. Największy wpływ na średnią szybkość chłodzenia miał czas potrzebny na obniżenie temperatury z ok. 250°C, do temperatury otoczenia.

7.3.3 Przygotowanie nakładek do infiltracji

Nakładki do infiltracji z miedzi przygotowano na podstawie pomiarów gęstości wyprasek i spieków metodą geometryczną. Przygotowane naważki proszku miedzi, prasowano przy ciśnieniu 300 MPa, a następnie redukowanego w wodorze w temperaturze

800°C przez 30 minut. Kształt nakładek odpowiadał kształtowi i wielkości porowatych szkieletów przeznaczonych do infiltracji.

7.3.4 Przebieg i parametry procesu infiltracji

Infiltrację prowadzono metodą nakładkową zgodnie ze schematem przedstawionym na rys 4.2 c. Stosowano następujące parametry procesu infiltracji:

temperatura infiltracji	1150°C
czas infiltracji	15 min.
ciśnienie próżni	poniżej 10^{-2} Pa.
szybkość nagrzewania do infiltracji.....	17,5°/min
chłodzenie próbek prowadzono wraz z piecem.	

W każdym cyklu infiltracji w komorze pieca umieszczano 10 porowatych kształtek wraz z nakładkami z miedzi, o jednakowym lub zbliżonym składzie chemicznym.

Infiltrację wyprasek i spieków prowadzono metodą nakładkową, w piecu próżniowym VFC 025t. Na podstawie doświadczeń związanych z ilością przeprowadzonych cykli spiekania i infiltracji można jednoznacznie stwierdzić, że jednym z podstawowych czynników mających wpływ na przebieg infiltracji w piecu próżniowym jest ciśnienie gazów w komorze pieca. Stosowany piec próżniowy typu VFC 025 wyposażono w dwustopniowy układ pomp:

- pierwszy stopień, odpowiedzialny za próżnię wstępną stanowi dwustopniowa pompa rotacyjna, która pozwala uzyskać próżnię o ciśnieniu gazów $2\div 5$ Pa,
- drugi stopień, stanowi pompa dyfuzyjna, która według założeń dla danego pieca uzyskuje ciśnienie gazów 10^{-4} Pa.

Zainstalowany w piecu VFC-025 system pomiarowy pozwala mierzyć próżnię w komorze do wartości 10^{-3} Pa.

8. WŁASNOŚCI POROWATYCH KSZTAŁTEK PRZEZNACZONYCH DO INFILTRACJI

Porowate kształtki do infiltracji wytwarzano dwoma sposobami: przez prasowanie lub prasowanie i spiekanie.

Porowate wypraski poddano badaniom gęstości, porowatości oraz morfologii kapilar, natomiast porowate spieki poddano badaniom gęstości, porowatości, twardości, zmian wymiarów podczas spiekania oraz morfologii kapilar. Badania dylatometryczne przebiegu spiekania przeprowadzono za pomocą dylatometru 402E firmy NETZCH.

Metodykę badań porowatych wyprasek i spieków przedstawiono w rozdziale 7.1.2 oraz 7.1.3.

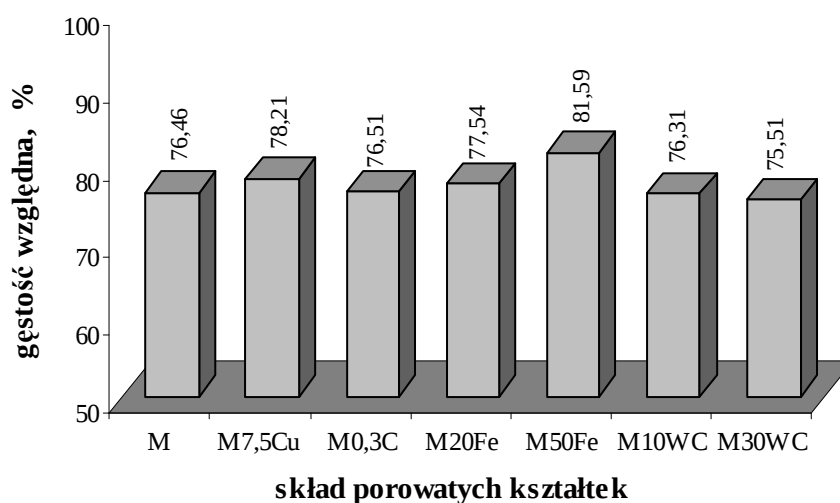
8.1 Własności porowatych wyprasek

Średnie wyniki pomiarów gęstości i porowatości co najmniej 10 porowatych wyprasek, przeprowadzonych metodą geometryczną, przedstawiono w tabeli 8.1. Z analizy uzyskanych wyników wynika, że pomiar gęstości i porowatości wyprasek metodą geometryczną daje identyczne wyniki do metody opartej na prawie Archimedesesa, która polega na ważeniu w powietrzu i w wodzie. W dalszej części pracy stosowano pomiary objętości kształtek metodą geometryczną.

Tabela 8.1 Wyniki pomiarów gęstości i porowatości wyprasek

Skład mieszanki	Objętość cm ³		Gęstość rzeczywista g/cm ³		Gęstość teoretyczna g/cm ³	Gęstość względna %		Porowatość %	
	$\bar{V}$	$\sigma_{\bar{V}}$	$\bar{\rho}$	$\sigma_{\bar{\rho}}$	ρ_t	$\bar{\rho}_w$	$\sigma_{\bar{\rho}_w}$	$\bar{P}$	$\sigma_{\bar{P}}$
kształtki cylindryczne									
M	1,07	0,01	6,36	0,07	8,16	78,01	0,81	21,99	0,81
M7,5Cu	1,06	0,01	6,65	0,02	8,22	80,88	0,17	19,12	0,17
M0,3C	1,04	0,003	6,51	0,01	8,10	80,38	0,12	19,62	0,12
M20Fe	1,02	0,003	6,61	0,04	8,10	81,56	0,52	18,44	0,52
M50Fe	0,99	0,01	6,77	0,03	8,01	84,57	0,30	15,43	0,30
M10WC	1,06	0,01	6,72	0,04	8,57	78,49	0,43	21,51	0,43
M30WC	1,07	0,002	7,40	0,02	9,52	78,02	0,75	21,98	0,75
kształtki prostopadłościennne									
M	1,03	0,01	6,24	0,02	8,16	76,46	0,25	23,54	0,25
M7,5Cu	1,00	0,02	6,43	0,09	8,22	78,21	1,56	21,79	1,56
M0,3C	1,02	0,01	6,20	0,05	8,10	76,51	0,60	23,49	0,60
M20Fe	1,02	0,003	6,28	0,02	8,10	77,54	0,22	22,46	0,22
M50Fe	0,96	0,01	6,54	0,06	8,01	81,59	0,73	18,43	0,73
M10WC	1,03	0,02	6,54	0,09	8,57	76,31	1,04	23,69	1,04
M30WC	1,03	0,01	7,19	0,06	9,52	75,51	0,61	24,49	0,61

Na rysunku 8.1 przedstawiono wpływ składu mieszanek na gęstość względną wyprasek prostopadłościennych, otrzymanych w wyniku prasowania pod ciśnieniem 800MPa:


Rys. 8.1 Wpływ składu mieszanek proszków na gęstość wyprasek

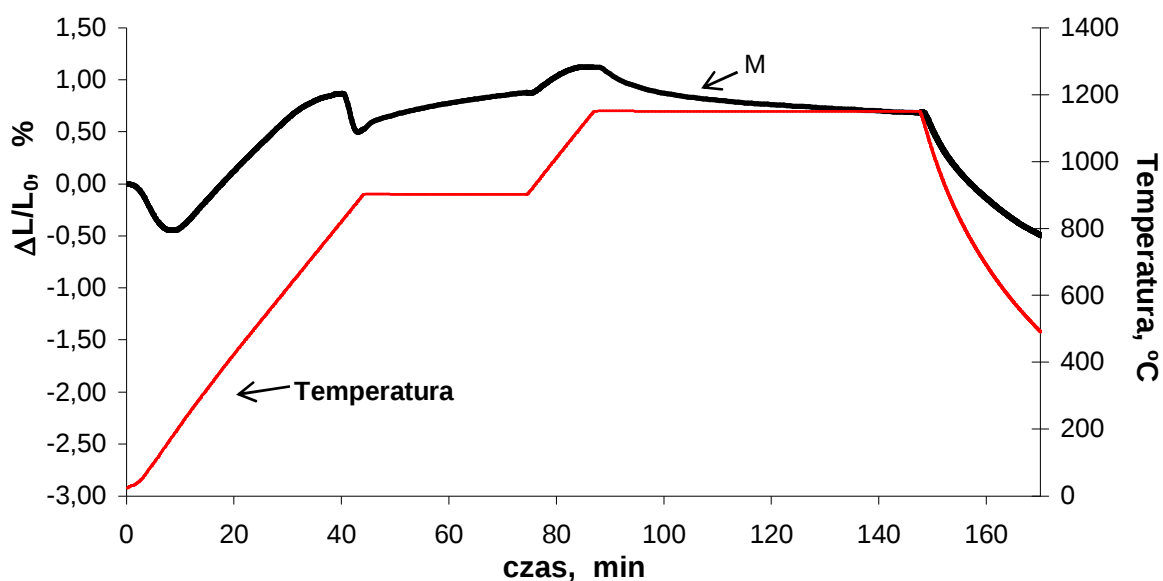
Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybko tnącej gatunku M3 klasy 2 dodatków innych proszków w postaci żelaza, miedzi i grafitu powoduje zwiększenie zgęszczalności mieszanek (tabela 8.1 i rys. 8.1). Gęstość względna wyprasek z mieszanek proszków zwiększa się, a porowatość maleje pod wpływem posiadającego własności poślizgowe grafitu lub posiadających lepsze własności plastyczne miedzi i żelaza. Dodatek węgla wolframu powoduje nieznaczne obniżenie gęstości względnej wyprasek.

8.2 Badania dylatometryczne procesu spiekania porowatych kształtek

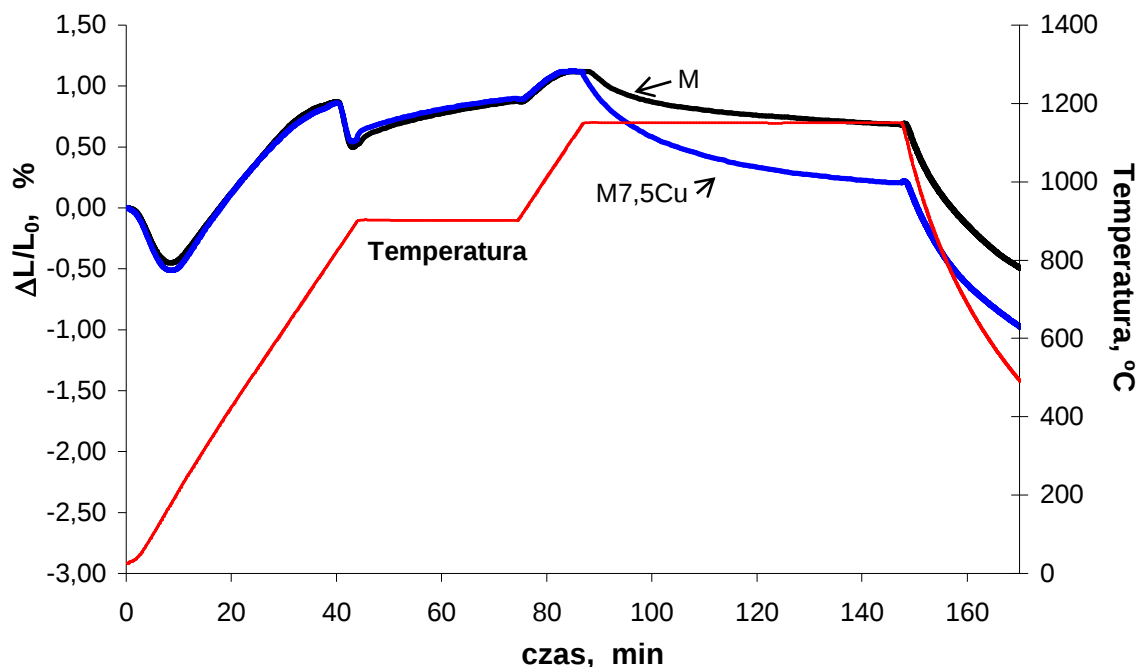
W celu analizy przebiegu procesu spiekania w zależności od czasu i temperatury spiekania przeprowadzono badania dylatometryczne następujących rodzajów porowatych kształtek:

1. M,
2. M7,5Cu,
3. M0,3C,
4. M30WC

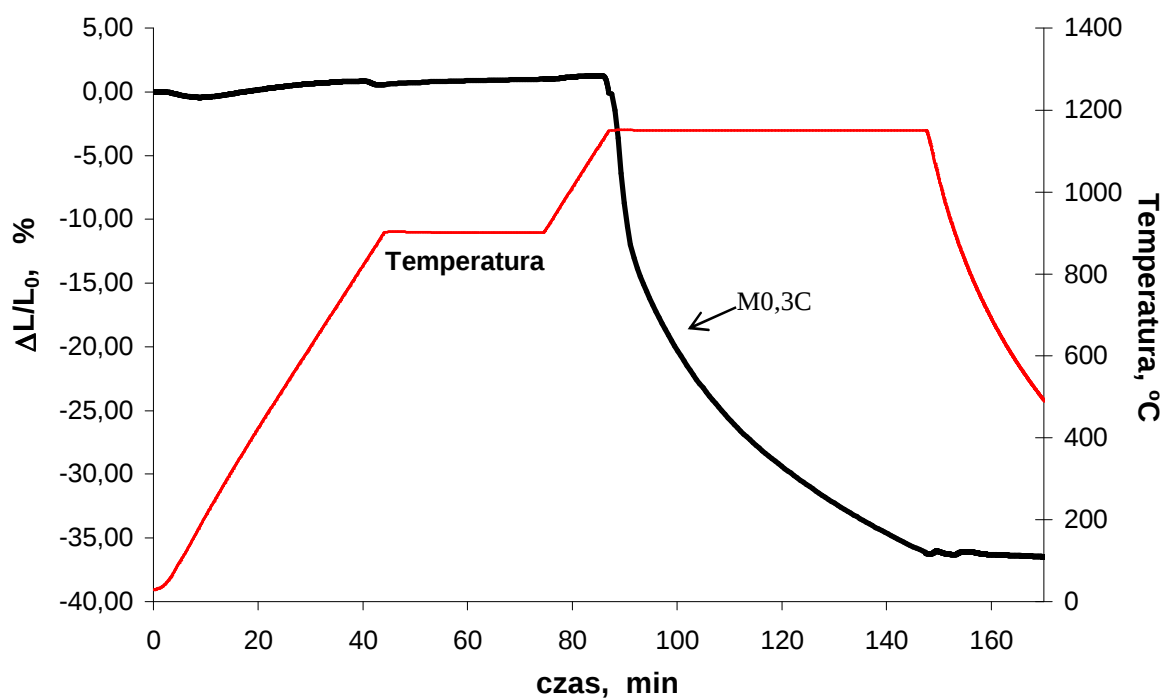
Badania przeprowadzono za pomocą dylatometru typu 402E firmy NETZCH. Porowate kształtki spiekano w atmosferze próżni. Wyniki badań dylatometrycznych kształtek przedstawiono na rys. 8.2 ÷ 8.5.



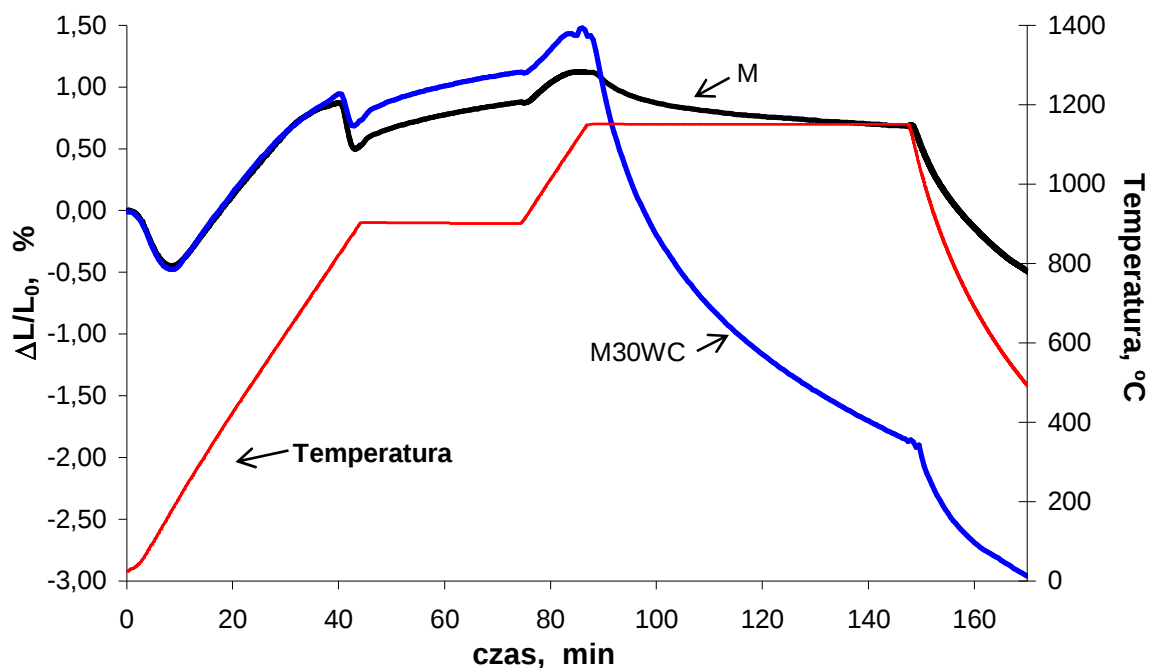
Rys. 8.2 Krzywa dylatometryczna obrazująca względne zmiany długości $\Delta L/L_0$ podczas spiekania kształtek ze stali szybko tnącej M



Rys. 8.3 Dylatometryczne krzywe obrazujące względne zmiany długości $\Delta L/L_0$ kształtek z proszków M oraz M7,5Cu w zależności od temperatury i czasu spiekania



Rys. 8.4 Krzywa dylatometryczna obrazująca względne zmiany długości $\Delta L/L_0$ podczas spiekania kształtek ze stali szybkoctnej M z dodatkiem 0,3%C



Rys. 8.5 Dylatometryczne krzywe obrazujące względne zmiany długości $\Delta L/L_0$ kształtek z proszków M oraz M30WC w zależności od temperatury i czasu spiekania

Wytwarzanie kompozytów metodą infiltracji wymaga stosowania kształtek o porowatości całkowitej przekraczającej 10%, gdyż dopiero wtedy w materiale dominują pory otwarte. Stosowana temperatura spiekania 1150°C jest o około 100° niższa od optymalnej temperatury spiekania „supersolidus” stali szybkotnącej gatunku M3/2, która według danych literaturowych wynosi 1245°C [51], co uniemożliwiło znaczne zagęszczenie kształtek w wyniku procesu spiekania.

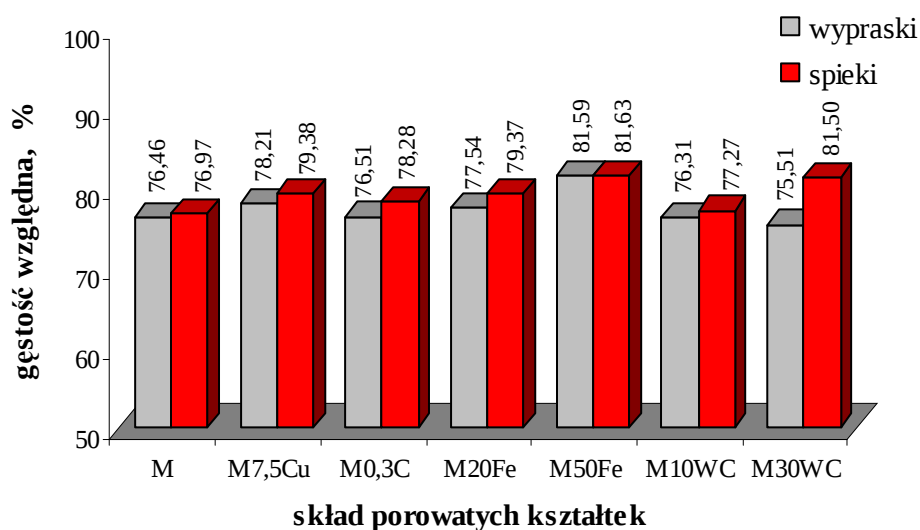
8.3 Własności porowatych spieków

8.3.1 Gęstość względna i porowatość spieków

W tabeli 8.2 przedstawiono średnie gęstości i porowatość końcową spieków, wyznaczone metodą geometryczną, z co najmniej 10 próbek. Na rysunku 8.6 przedstawiono wpływ rodzaju mieszanki i procesu spiekania na gęstość względną porowatych kształtek o kształcie prostopadłościennym.

Tabela 8.2 Wyniki pomiarów gęstości i porowatości spieków

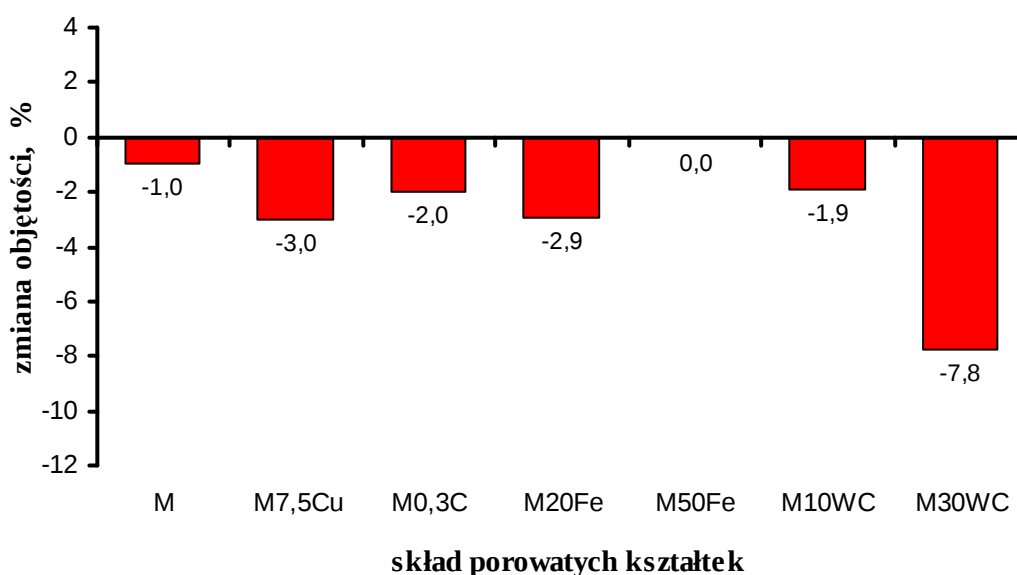
Skład mieszanki	Objętość cm ³		Gęstość rzeczywista g/cm ³		Gęstość teoretyczna g/cm ³	Gęstość względna %		Porowatość %	
	$\bar{V}$	$\sigma_{\bar{V}}$	$\bar{\rho}$	$\sigma_{\bar{\rho}}$	ρ_t	$\bar{\rho}_w$	$\sigma_{\bar{\rho}_w}$	$\bar{P}$	$\sigma_{\bar{P}}$
kształtki cylindryczne									
M	1,07	0,01	6,33	0,04	8,16	77,59	0,61	22,41	0,61
M7,5Cu	1,04	0,02	6,54	0,03	8,22	79,60	0,24	20,40	0,24
M0,3C	1,04	0,004	6,50	0,02	8,10	80,28	0,19	19,72	0,19
M20Fe	1,01	0,01	6,60	0,05	8,10	81,47	0,58	18,53	0,58
M50Fe	0,99	0,02	6,76	0,03	8,01	84,40	0,22	15,60	0,22
M10WC	1,03	0,01	6,92	0,03	8,57	80,78	0,52	19,22	0,52
M30WC	1,01	0,01	7,83	0,02	9,52	82,23	0,77	17,77	0,77
kształtki prostopadłościowe									
M	1,02	0,01	6,28	0,04	8,16	76,97	0,51	23,03	0,51
M7,5Cu	0,97	0,04	6,57	0,30	8,22	79,38	0,63	20,62	0,63
M0,3C	1,00	0,01	6,34	0,08	8,10	78,28	0,93	21,72	0,93
M20Fe	0,99	0,02	6,43	0,02	8,10	79,37	0,20	20,63	0,20
M50Fe	0,96	0,01	6,54	0,06	8,01	81,63	0,81	18,37	0,81
M10WC	1,01	0,01	6,62	0,08	8,57	77,27	0,95	22,73	0,95
M30WC	0,95	0,004	7,76	0,02	9,52	81,50	0,23	18,50	0,23


Rys. 8.6 Gęstość względna porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji po prasowaniu i spiekaniu

8.3.2 Zmiany objętości porowatych kształtek w procesie spiekania

Zgodnie z założeniem, spiekanie nie spowodowało istotnych zmian gęstości porowatych szkieletów przeznaczonych do infiltracji, a ich gęstość zbliżona była do gęstości uzyskanej w wyniku prasowania. Powyższe stwierdzenie nie dotyczy kształtek z dodatkiem 30% węgla wolframu, w których można było zaobserwować znaczący wzrost gęstości wyprasek w wyniku ich skurczu podczas spiekania.

Zmiany objętości powstałe w wyniku spiekania przedstawiono na rysunku 8.7.



Rys. 8.7 Zmiany objętości porowatych kształtek w procesie spiekania

Pod wpływem spiekania w temperaturze 1150°C przez 60 minut, w próżni, zwiększała się gęstość i maleje porowatość kształtek. Zmiany te mieszczą się w przedziale od 1 do 6% (tabela 8.2 i rys. 8.6).

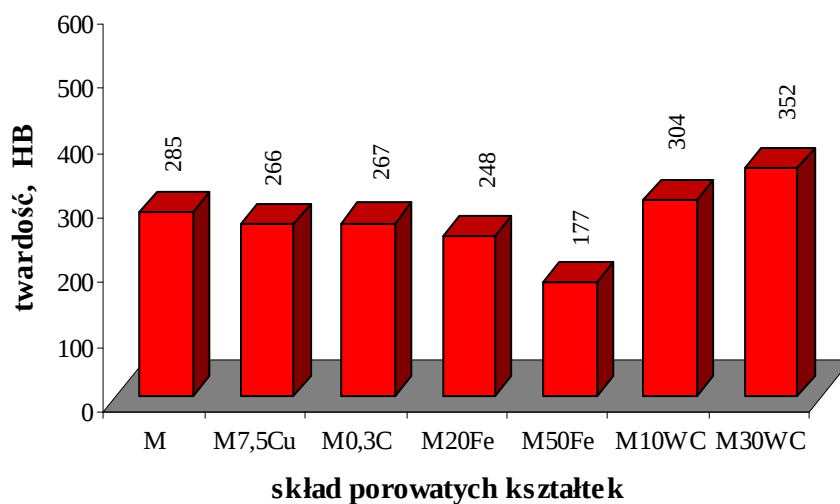
Dodatek 20% i 50% żelaza do proszku stali szybko tnącej nie powoduje istotnych zmian gęstości kształtek w czasie siekania. Węgiel WC powodował aktywację spiekania stali tym większą, im większa była jego zawartość. Dodatek miedzi lub grafitu powoduje w warunkach spiekania nieznaczną aktywację procesów prowadzących do zagęszczenia spieków. Dodatek 0,3%C w czasie spiekania powoduje zwiększenie gęstości porowatych kształtek o około 2%.

8.3.3 Twardość porowatych spieków

Wyniki pomiarów twardości zamieszczono w tabeli 8.3 i na rysunku 8.8. Są to wyniki średnie, uzyskane po wykonaniu 8 pomiarów na każdej z co najmniej 5 kształtek, spiekanych w jednej partii.

Tabela 8.3 Wyniki pomiarów twardości spieków

Skład mieszanki	Twardość	
	$\overline{\text{HB}}$	$\sigma_{\overline{\text{HB}}}$
M	285	13
M7,5Cu	266	8
M0,3C	267	14
M20Fe	248	8
M50Fe	177	10
M10WC	304	15
M30WC	352	12

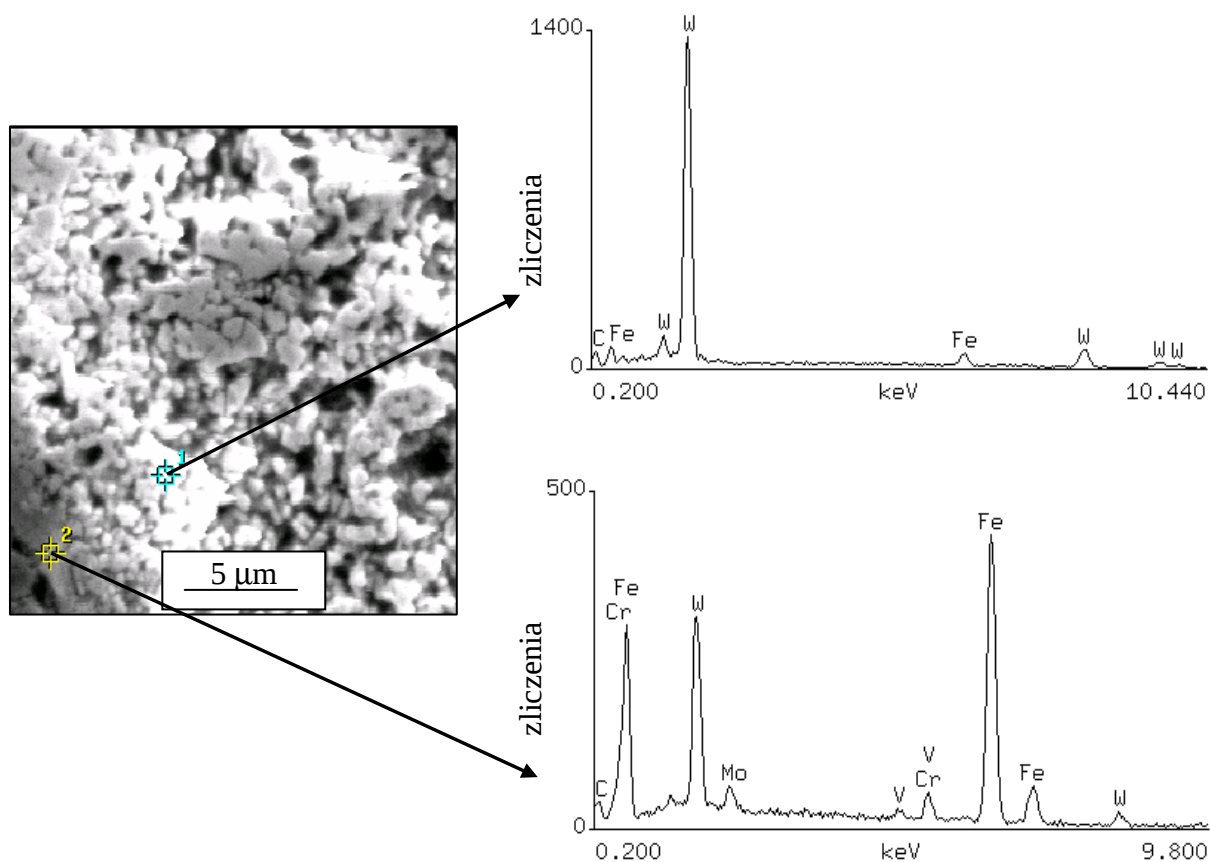


Rys. 8.8 Zależność twardości spieków od składu mieszanki

8.3.4 Mikrostruktura porowatych spieków

Spieki ze stali szybkoctnej i stali szybkoctnej z dodatkiem 30% węgla wolframu poddano badaniom mikrostruktury i mikroanalizie rentgenowskiej. Badania przeprowadzono na zglądach za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego wyposażonego w energodyspersyjny mikroanalizator rentgenowski. Próbkę poddano także rentgenowskiej analizie fazowej, zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 7.1.3.

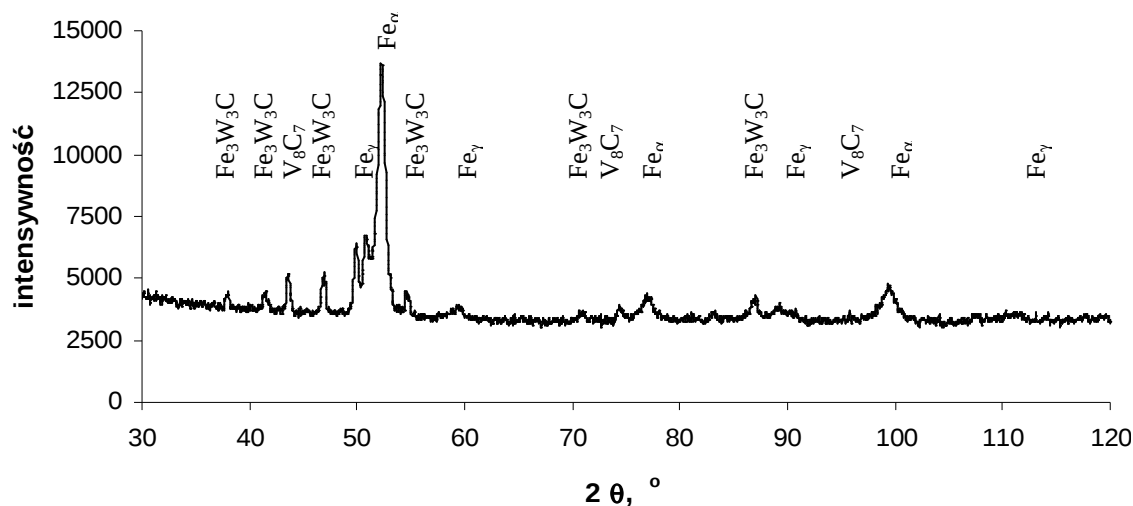
Mikrostrukturę spieku M30WC oraz wyniki punktowej analizy EDX składu chemicznego przedstawiono na rys. 8.9.



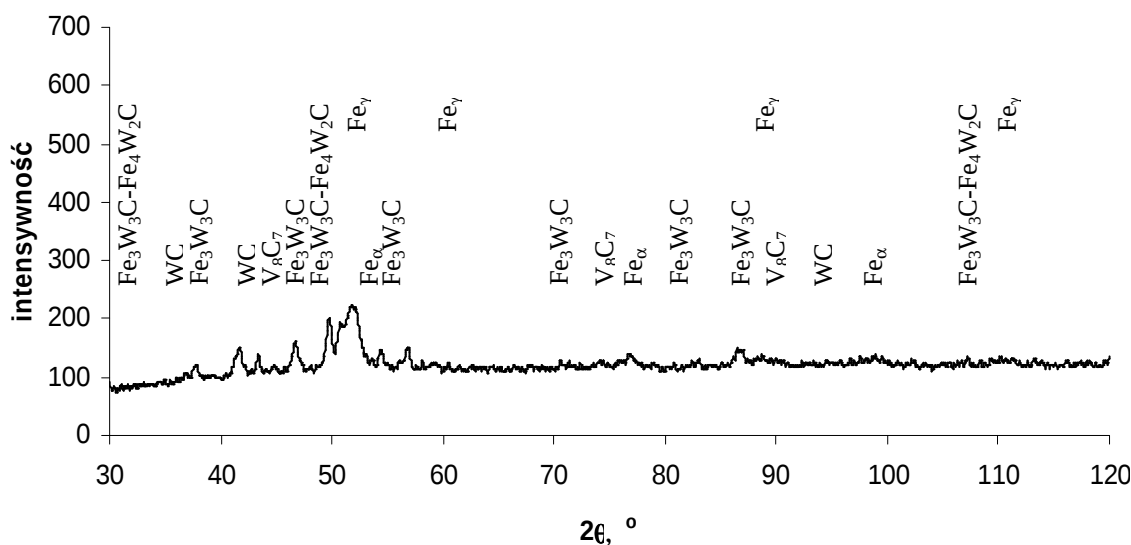
Rys. 8.9 Mikrostruktura obszaru dodatku węgla w spieku ze stali szybkoctnej z dodatkiem 30 % WC oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej wykonanej w punktach 1 i 2: 1 – węgiel wolframu WC, 2 – węgiel typu M_6C ($Fe_3W_3C-Fe_4W_2C$)

8.3.5 Rentgenowska analiza fazowa porowatych spieków

Na rysunkach 8.10 i 8.11 przedstawiono wyniki rentgenowskiej analizy fazowej porowatych spieków ze stali szybkoctnącej M i stali szybkoctnącej z dodatkiem 30% WC.



Rys 8.10 Rentgenowska analiza fazowa spieku M



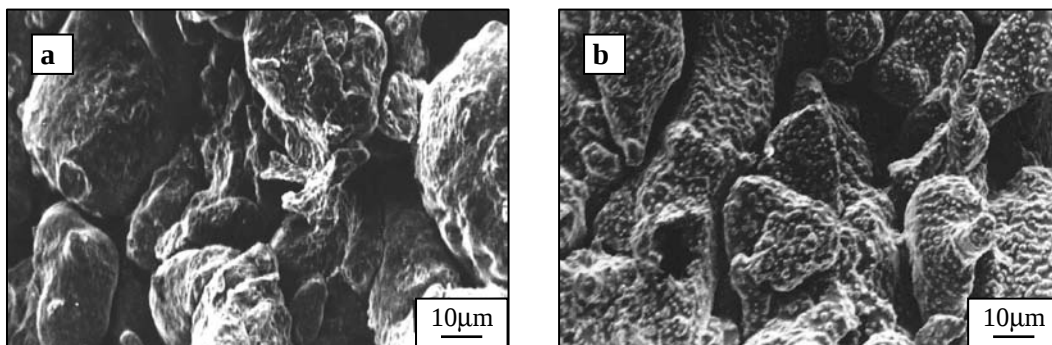
Rys 8.11 Rentgenowska analiza fazowa spieku M30WC

Z analizy wynika, że osnowa stali szybkoctnącej w spiekach M i M30WC składa się z martenzytu oznaczonego jako Fe_{α} i austenitu szczątkowego oznaczonego jako Fe_{γ} . W spiekach M występują węgliki typu V_8C_7 i Fe_3W_3C . W spiekach M30WC dodatkowo stwierdzono węgiel WC, który wprowadzono w postaci proszku do stali szybkoctnącej oraz węgiel $Fe_3W_3C-Fe_4W_2C$, który powstaje w wyniku reakcji dodatku węgla WC z osnową stali szybkoctnącej.

8.4 Morfologia kapilar w porowatych wypraskach i spiekach

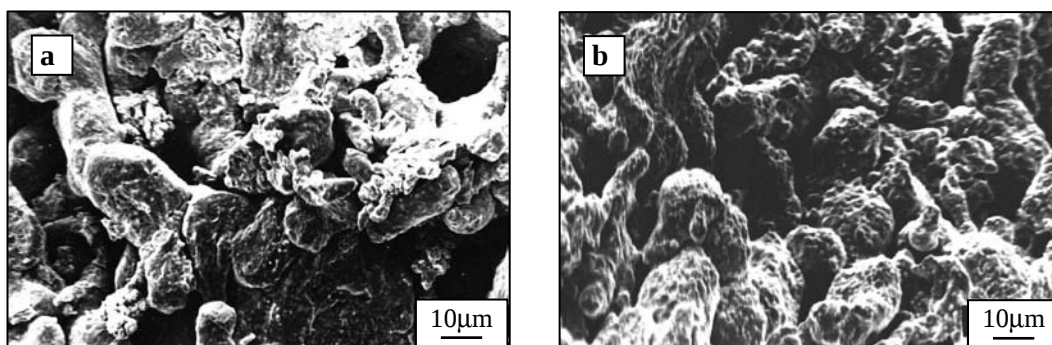
Morfologia kapilar w porowatych kształtkach jest jednym z czynników mających istotny wpływ na przebieg infiltracji. W celu określenia morfologii kapilar w wypraskach i spiekach wykonano obserwacje ich przełomów.

Morfologię kapilar przedstawiono na rysunkach 8.12 – 8.18.



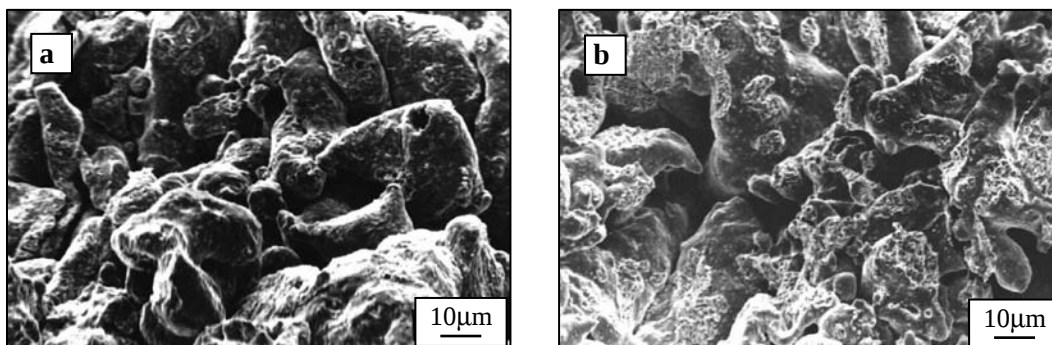
Rys. 8.12 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z proszku M:

a) wypraska, b) spiek, SEM



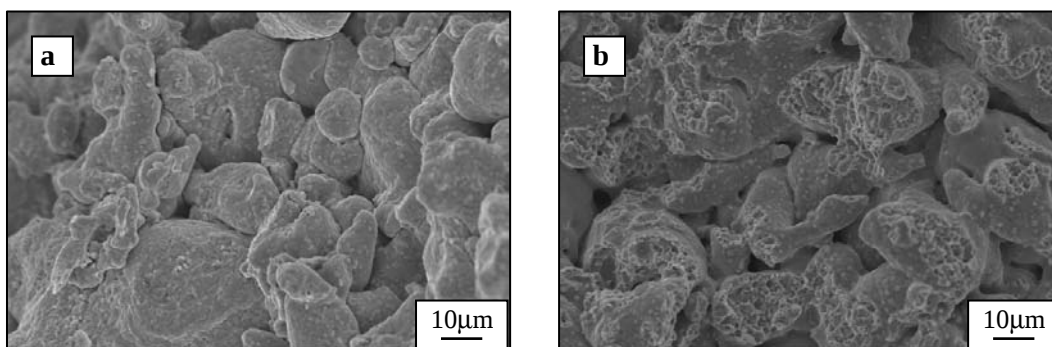
Rys. 8.13 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M7,5Cu:

a) wypraska, b) spiek, SEM



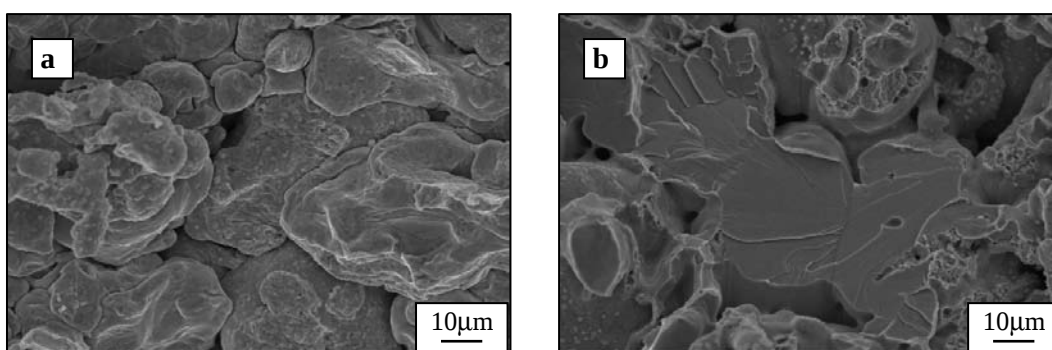
Rys. 8.14 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M0,3C:

a) wypraska, b) spiek, SEM



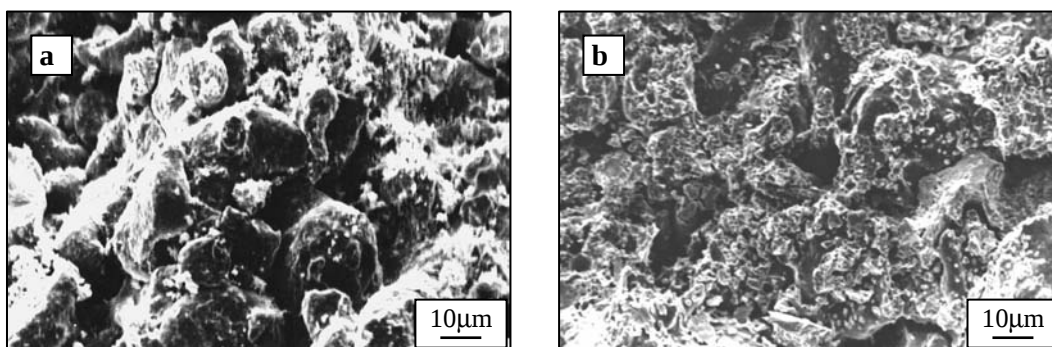
Rys. 8.15 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M20Fe:

a) wypraska, b) spiek, SEM



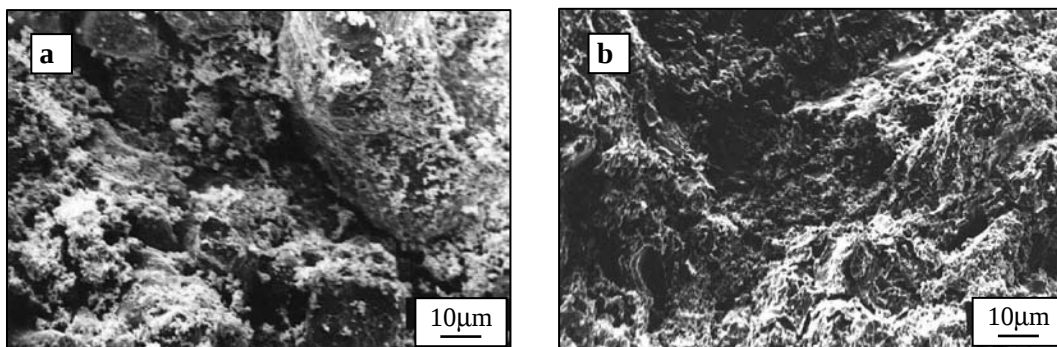
Rys. 8.16 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M50Fe:

a) wypraska, b) spiek, SEM



Rys. 8.17 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M10WC:

a) wypraska, b) spiek, SEM



Rys. 8.18 Morfologia kapilar na przełomach porowatych kształtek z mieszanki M30WC:

a) wypraska, b) spiek, SEM

Kapilary stanowią labirynt szczelin o złożonym kształcie oraz zmiennej geometrii przekroju na swojej długości. Głównym czynnikiem decydującym o morfologii kapilar wyprasek i spieków jest nieregularny kształt oraz szeroki zakres wielkości cząstek stosowanego proszku stali szybko tnącej M. Dodatkowe zmiany morfologii i wielkości kapilar można uzyskać w porowatych kształtkach przeznaczonych do infiltracji w wyniku zastosowania dodatków innych proszków do proszku stali szybko tnącej oraz zastosowanie spiekowania wyprasek w temperaturze 1150°C.

9. BADANIE WYBRANYCH WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I MECHANICZNYCH INFILTROWANYCH KOMPOZYTÓW

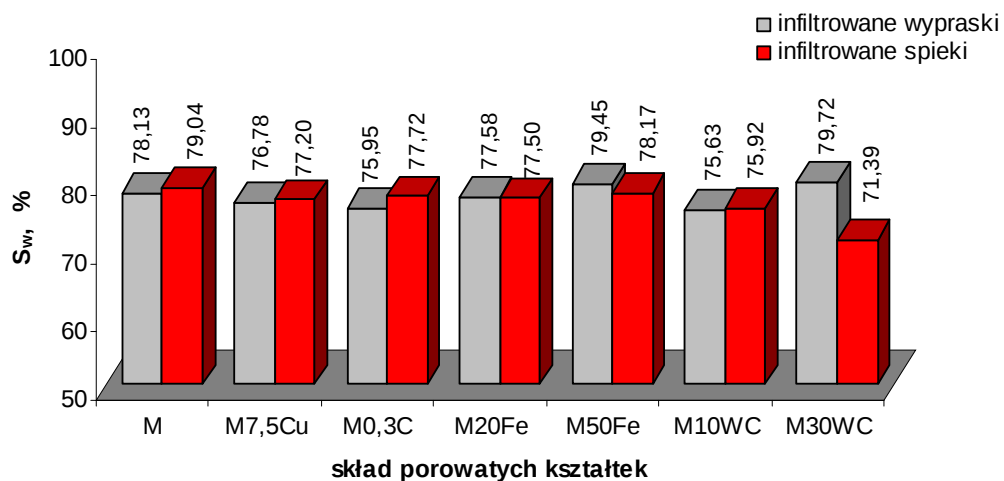
9.1 Stopień wypełnienia kapilar, gęstość oraz porowatość kompozytów

Przebieg infiltracji kontrolowano za pomocą pomiarów stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości i porowatości końcowej kompozytów. Metodykę badań gęstości, porowatości oraz stopnia wypełnienia kapilar infiltrowanych kompozytów przedstawiono w podrozdziałach 7.1.2 oraz 7.1.3.

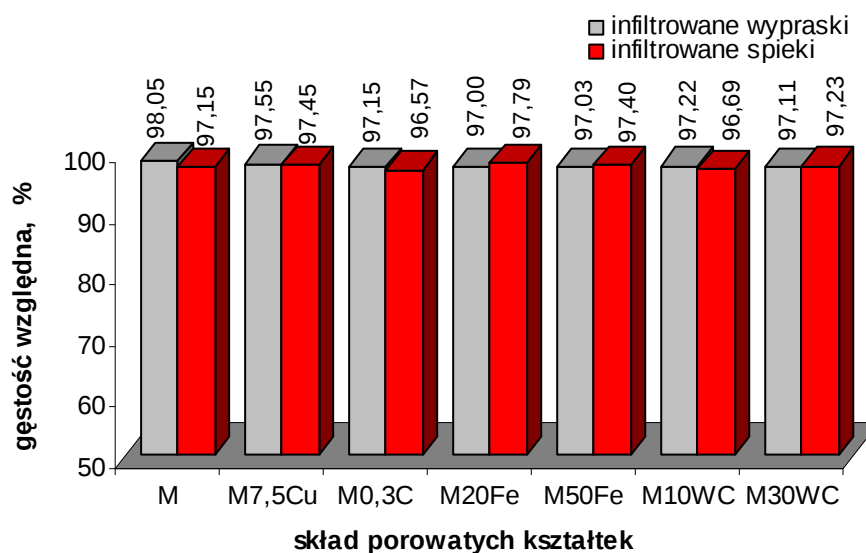
Zestawienie wyników obliczeń stopnia wypełnienia kapilar, gęstości, porowatości oraz zmian wymiarów infiltrowanych kompozytów przedstawiono w tabelach 9.1 i 9.2 oraz na rysunkach 9.1 ÷ 9.4.

Tabela 9.1 Wyniki badań stopnia wypełnienia kapilar, gęstości i porowatości infiltrowanych kompozytów

Skład mieszanki	Stopień wypełnienia kapilar %		Gęstość rzeczywista g/cm ³		Gęstość teoretyczna g/cm ³		Gęstość względna %		Porowatość %	
	$\bar{S}_w$	$\sigma_{\bar{S}_w}$	$\bar{\rho}$	$\sigma_{\bar{\rho}}$	$\bar{\rho}_t$	$\sigma_{\bar{\rho}_t}$	$\bar{\rho}_w$	$\sigma_{\bar{\rho}_w}$	$\bar{P}$	$\sigma_{\bar{P}}$
infiltrowane wypraski										
M	78,13	0,78	8,00	0,02	8,31	0,003	98,05	0,12	1,95	0,12
M7,5Cu	76,78	1,20	8,02	0,03	8,34	0,001	97,55	0,33	2,45	0,33
M0,3C	75,95	1,43	7,97	0,01	8,24	0,01	97,15	0,43	2,95	0,43
M20Fe	77,58	0,48	7,86	0,02	8,24	0,001	97,00	0,22	3,00	0,22
M50Fe	79,45	1,08	7,84	0,02	8,15	0,002	97,03	0,39	2,97	0,39
M10WC	75,63	1,50	8,37	0,05	8,63	0,003	97,22	0,40	2,78	0,40
M30WC	79,72	1,28	9,18	0,06	9,40	0,002	97,11	0,24	2,89	0,24
infiltrowane spieki										
M	79,04	0,85	7,98	0,06	8,32	0,002	97,15	0,45	2,85	0,45
M7,5Cu	77,20	0,63	8,01	0,01	8,34	0,001	97,45	0,18	2,55	0,18
M0,3C	77,72	1,37	7,94	0,03	8,24	0,006	96,57	0,66	3,43	0,66
M20Fe	77,50	1,27	7,92	0,01	8,24	0,002	97,79	0,14	2,21	0,14
M50Fe	78,17	1,40	7,89	0,05	8,14	0,003	97,40	0,48	2,60	0,48
M10WC	75,92	0,98	8,34	0,03	8,63	0,004	96,69	0,21	3,11	0,21
M30WC	71,39	1,22	9,22	0,05	9,44	0,002	97,23	0,27	2,77	0,27



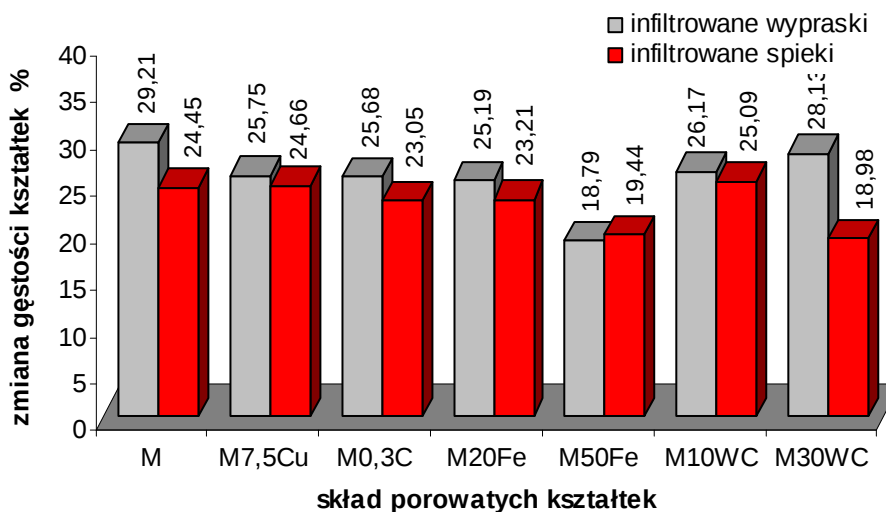
Rys. 9.1 Stopień wypełnienia kapilar S_w w wypraskach i spiekach



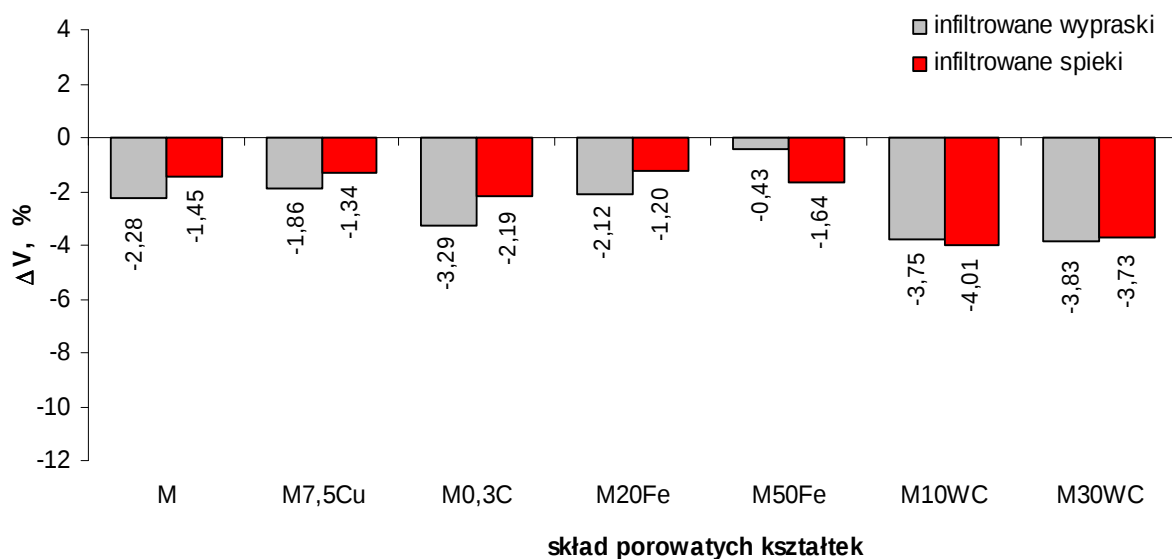
Rys. 9.2 Gęstość względna kompozytów po infiltracji

Tabela 9.2 Wyniki badań zmian gęstości względnej, objętości oraz zawartości miedzi w infiltrowanych kompozytach

Skład mieszanki	Zmiana gęstości kompozytów w wyniku infiltracji %		Zmiana objętości kompozytów w wyniku infiltracji %		Zawartość miedzi w infiltrowanych kompozytach	
	$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_p}\right)$	$\sigma_{\Delta\rho}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_p}\right)$	$\sigma_{\Delta V}$	% masowy	$\sigma_{\%}$
infiltrowane kompozyty z wyprasek						
M	29,21	0,70	-2,28	0,22	20,80	0,29
M7,5Cu	25,75	0,68	-1,86	0,38	26,46	0,17
M0,3C	25,68	0,67	-3,29	0,69	20,10	0,34
M20Fe	25,19	0,35	-2,12	0,42	18,39	0,19
M50Fe	18,79	0,74	-0,43	0,37	16,34	0,28
M10WC	26,17	0,75	-3,75	0,67	18,10	0,40
M30WC	28,13	0,37	-3,83	0,43	18,40	0,31
infiltrowane kompozyty ze spieków						
M	24,45	0,78	-1,45	0,45	19,90	0,14
M7,5Cu	24,66	0,72	-1,34	0,24	26,20	0,15
M0,3C	23,05	0,39	-2,19	0,25	18,90	0,45
M20Fe	23,21	0,27	-1,20	0,14	17,85	0,33
M50Fe	19,44	0,95	-1,64	0,60	16,20	0,19
M10WC	25,09	0,73	-4,01	0,37	17,30	0,21
M30WC	18,98	0,50	-3,73	0,33	12,70	0,40

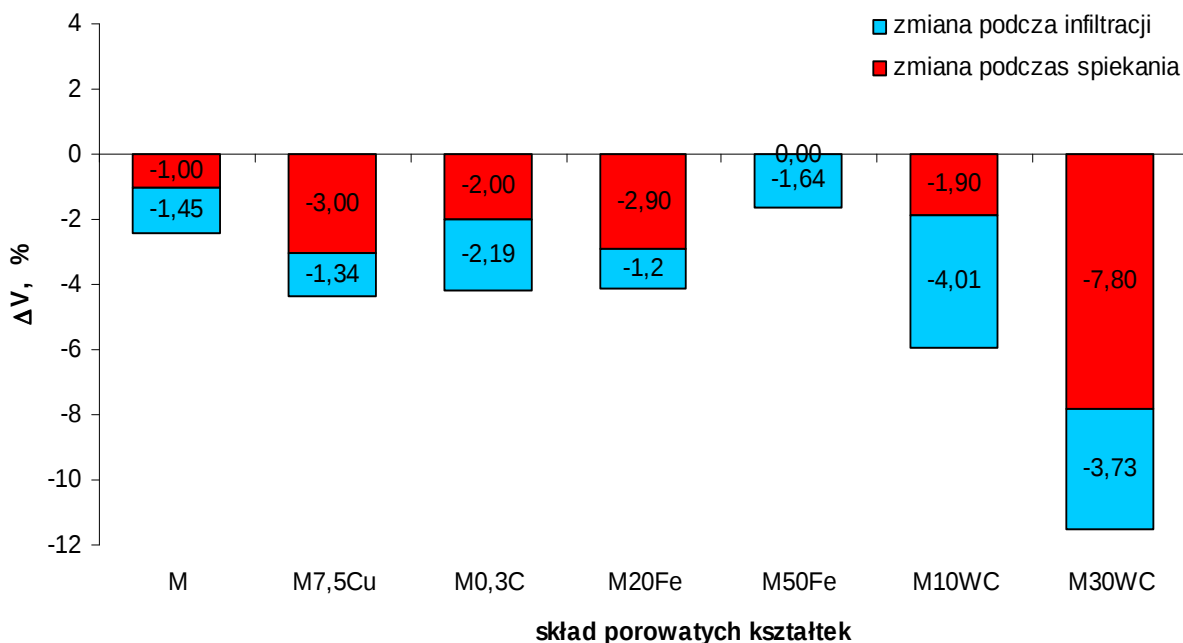


Rys. 9.3 Przyrost gęstości względnej kształtek poddanych infiltracji



Rys. 9.4 Zmiany objętości kształtek podczas infiltracji

Wyznaczono także zmiany objętości kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji spieków, uwzględniając jednocześnie sumaryczne zmiany objętości w wyniku spiekania i infiltracji. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 9.5.



Rys. 9.5 Sumaryczne zmiany objętości kompozytów wytwarzanych przez infiltrację porowatych spieków

Stopień wypełnienia kapilar kompozytów miedzią w procesie infiltracji mieści się w przedziale $70 \div 80\%$ (tabela 9.1). Różnice stopnia wypełnienia kapilar należy rozpatrywać indywidualnie dla poszczególnych grup kompozytów. Wyniki obliczeń stopnia wypełnienia kapilar są zaniżone w porównaniu do rzeczywistego stopnia wypełnienia kapilar. Wynika to ze sposobu obliczania S_w , który nie uwzględnia zmian objętości w czasie infiltracji i rozpuszczania miedzi w osnowie stali szybkoctnącej.

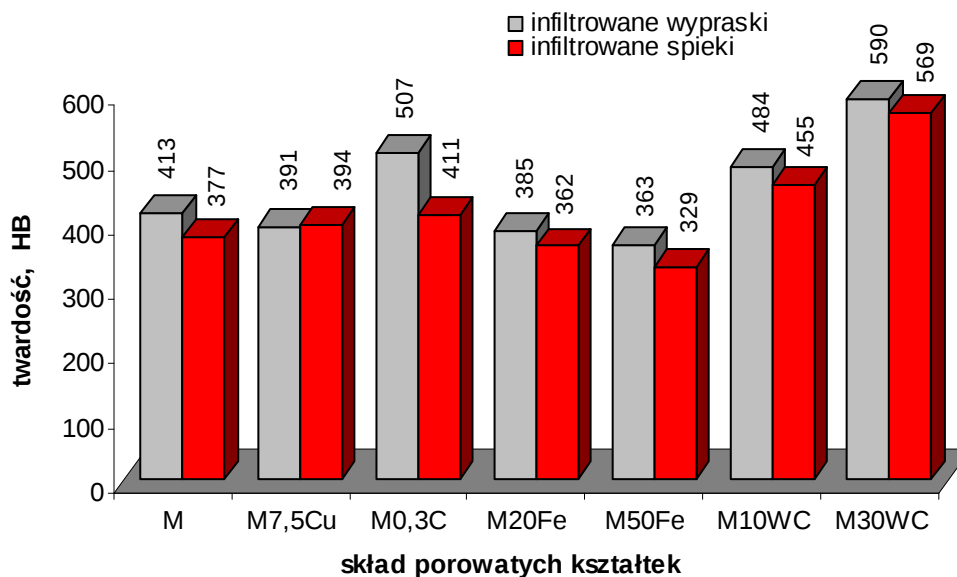
Techniką infiltrowania miedzią porowatych wyprasek i spieków ze stali szybkoctnącej M3 oraz stali szybkoctnącej M3 z dodatkami stopowymi w postaci innych proszków można uzyskać kompozyty o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej, sięgającej $96,5\% \div 98,0\%$ (tabela 9.1 i rys. 9.1). Różnice gęstości względnej kompozytów, otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek lub spieków, są nieznaczne i zazwyczaj nie przekraczają 0,5%. Porównując dane sumaryczne kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do porowatych spieków i infiltracji miedzi do porowatych wyprasek można stwierdzić, że mniejsze zmiany wymiarów osiąga się w przypadku zastosowania procesu technologicznego polegającego na infiltrowaniu miedzią wyprasek.

9.2 Twardość infiltrowanych kompozytów

Twardość infiltrowanych kompozytów badano metodą Brinella, zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 7.1.2, na co najmniej 5 kształtkach prostopadłościennych, na dwóch przeciwległych powierzchniach. Średnie wartości twardości obliczono po wykonaniu 8 pomiarów na każdej z próbek infiltrowanych, po 4 po obu stronach próbki. Średnie wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 9.3 i na rysunku 9.6.

Tabela 9.3 Wyniki pomiarów twardości infiltrowanych kompozytów

Skład mieszanki	Infiltrowane wypraski		Infiltrowane spieki	
	$\overline{HB}$	$\sigma_{\overline{HB}}$	$\overline{HB}$	$\sigma_{\overline{HB}}$
M	413	24	377	51,5
M7,5Cu	391	21	394	37,2
M0,3C	507	33	411	38,0
M20Fe	385	26	362	24,0
M50Fe	363	19	329	13,9
M10WC	484	42	455	27,8
M30WC	590	38	569	31,8



Rys. 9.6 Twardość infiltrowanych kompozytów

Zmiany twardości kompozytów przedstawione w tabeli 9.3 oraz na rys. 9.6 pozwalają stwierdzić, że wyższą twardość mają kompozyty otrzymane przez infiltrację wyprasek, zarówno te otrzymane z kształtek ze stali szybko tnącej M jak i te, z kształtek z dodatkami żelaza, węgla wolframu oraz grafitu. Twardość infiltrowanych kompozytów zależy od rodzaju i zawartości zastosowanego dodatku stopowego.

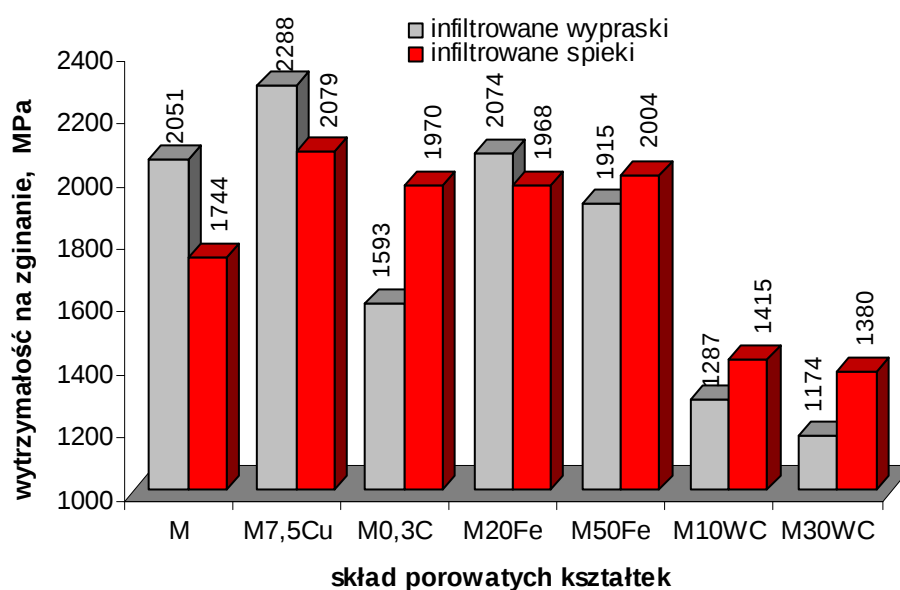
9.3 Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Średnie wyniki pomiarów i obliczeń uzyskane z co najmniej pięciu niezależnych badań wytrzymałości na zginanie przedstawiono w tabeli 9.4 i na rysunku 9.7.

Statyczną próbę wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów prowadzono w oparciu o metodykę pomiaru opisaną w podrozdziale 7.1.2.

Tabela 9.4 Wyniki statycznej próby wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów

Skład mieszanek	Infiltrowane wypraski			Infiltrowane spieki		
	F, N	R _g , MPa	σ_{R_g}	F, N	R _g , MPa	σ_{R_g}
M	5330	2051	50,2	4250	1744	36,2
M7,5Cu	5550	2288	27,3	4750	2079	29,0
M0,3C	4060	1593	33,2	4500	1970	19,7
M20Fe	5160	2074	28,6	4450	1968	17,4
M50Fe	4470	1915	41,0	4450	2004	28,3
M10WC	3490	1287	22,6	3528	1415	20,8
M30WC	3090	1174	31,8	2950	1380	24,7



Rys. 9.7 Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

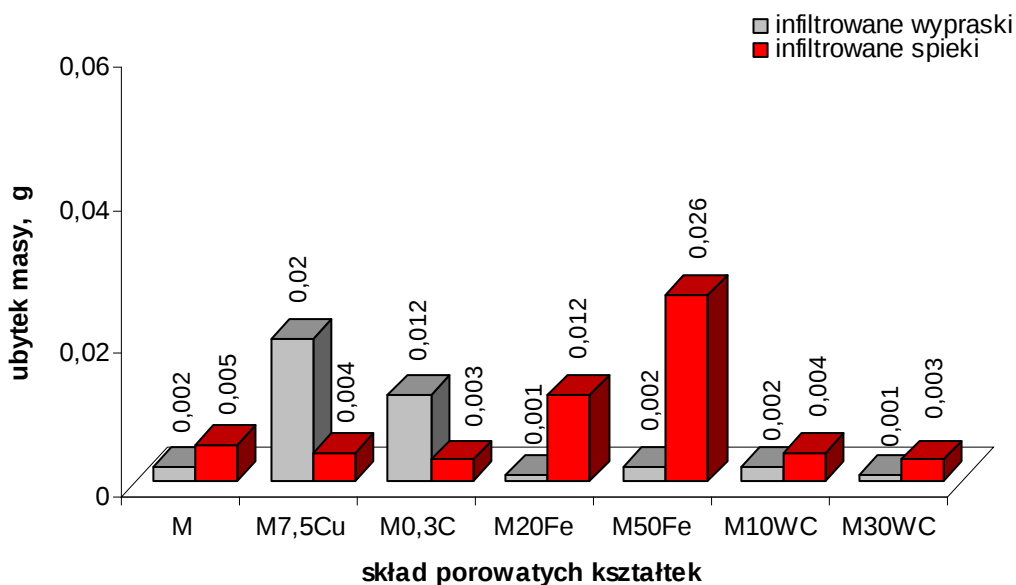
9.4 Odporność na zużycie cierne i współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów

Badania odporności na zużycie cierne oraz współczynnika tarcia przeprowadzono zgodnie z metodyką badań opisaną w podrozdziale 7.1.2.

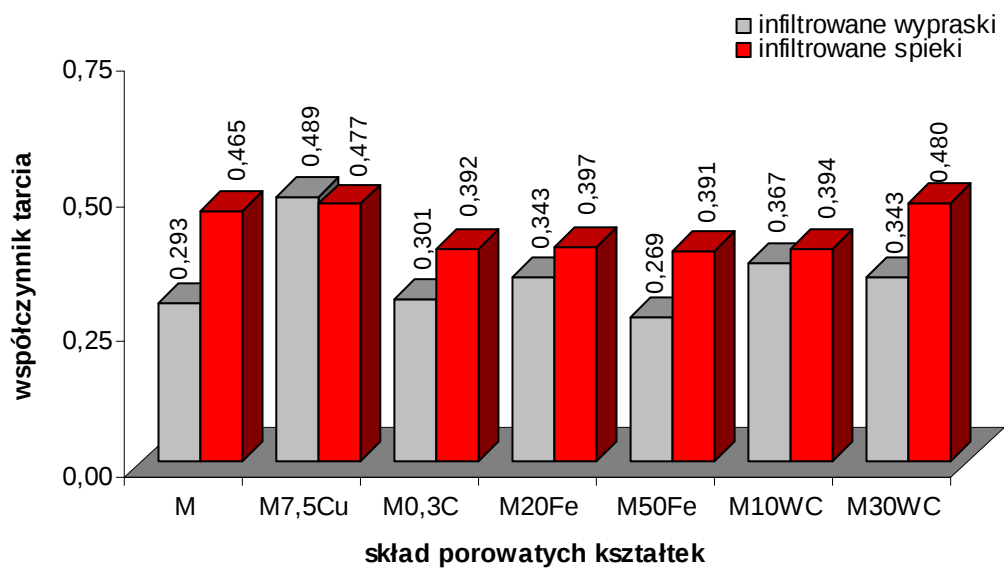
Wyniki pomiarów odporności na zużycie cierne oraz współczynnika tarcia przedstawiono w tabeli 9.5 oraz na rysunkach 9.8 i 9.9.

Tabela 9.5 Wyniki badań odporności na zużycie cierne i współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów

Skład mieszanki	Infiltrowane kompozyty z wyprasek		Infiltrowane kompozyty ze spieków	
	Ubytek masy, g	Współczynnik tarcia	Ubytek masy, g	Współczynnik tarcia
M	0,002	0,293	0,005	0,465
M7,5Cu	0,020	0,489	0,004	0,477
M0,3C	0,012	0,301	0,003	0,392
M20Fe	0,001	0,343	0,012	0,397
M50Fe	0,002	0,269	0,026	0,391
M10WC	0,002	0,367	0,004	0,394
M30WC	0,001	0,343	0,003	0,480

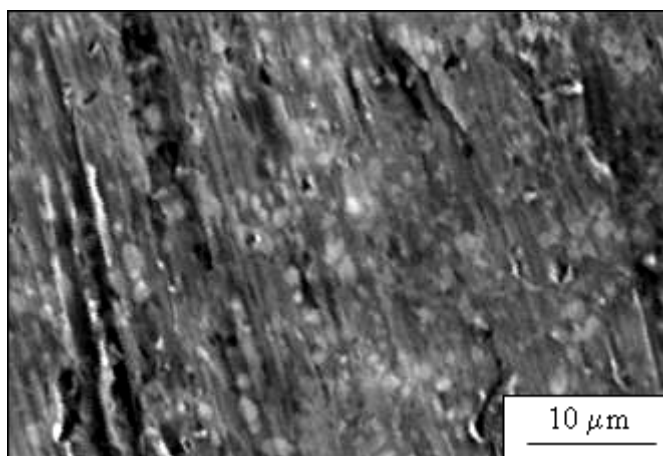


Rys. 9.8 Odporność na zużycie cierne infiltrowanych kompozytów

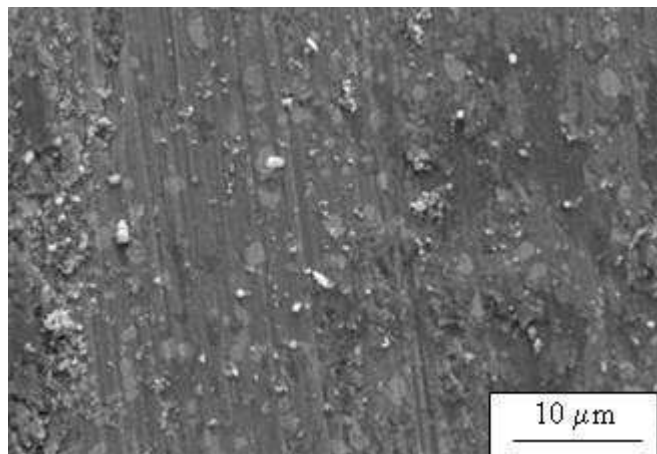


Rys. 9.9 Współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów

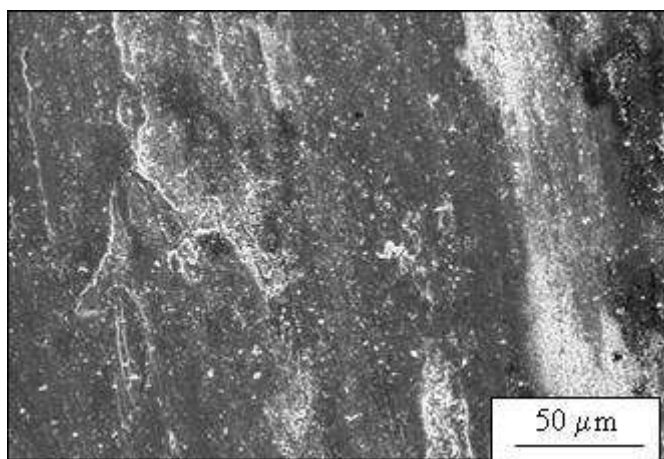
Powierzchnię po testach odporności na zużycie cierne infiltrowanych spieków obserwowano przy pomocy mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500N. Charakterystyczne przykłady powierzchni przedstawiono na rys. 9.10 – 9.13.



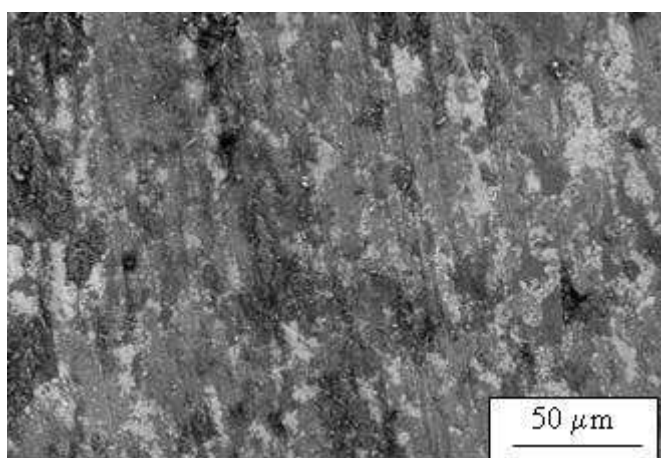
Rys. 9.10 Powierzchnia infiltrowanego kompozytu ze spieku M po badaniu odporności na zużycie cierne, SEM



Rys. 9.11 Powierzchnia infiltrowanego kompozytu ze spieku M7,5Cu po badaniu odporności na zużycie cieme, SEM



Rys. 9.12 Powierzchnia infiltrowanego kompozytu ze spieku M50Fe po badaniu odporności na zużycie cieme, SEM



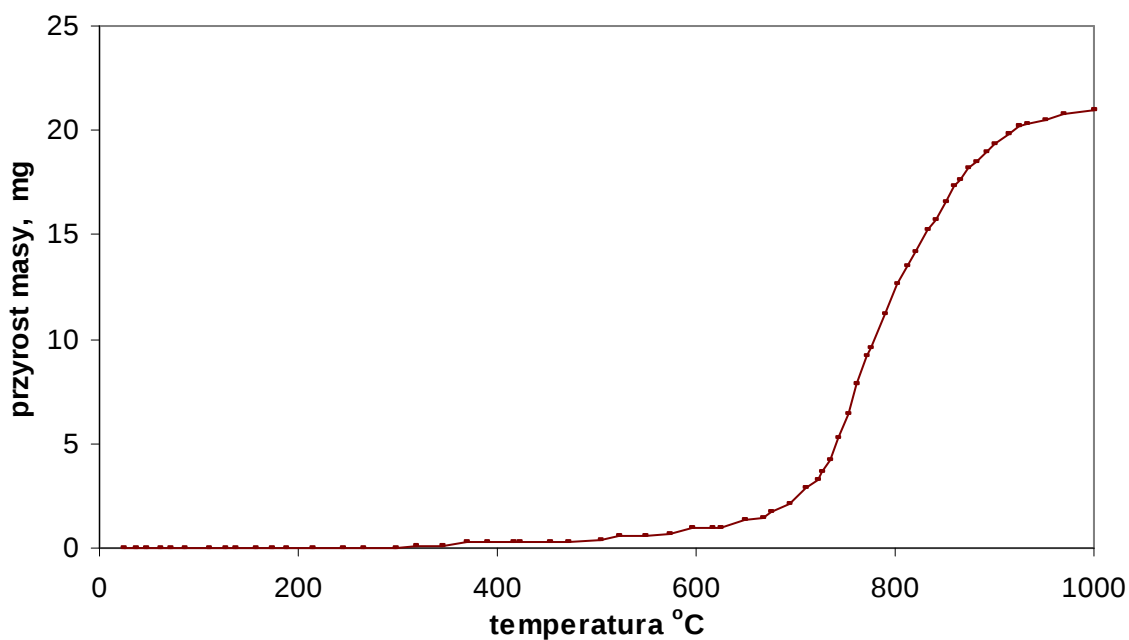
Rys. 9.13 Powierzchnia infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC po badaniu odporności na zużycie cieme, SEM

9.5 Wyniki badań odporności na utlenianie w podwyższonych temperaturach i analiza fazowa produktów utleniania

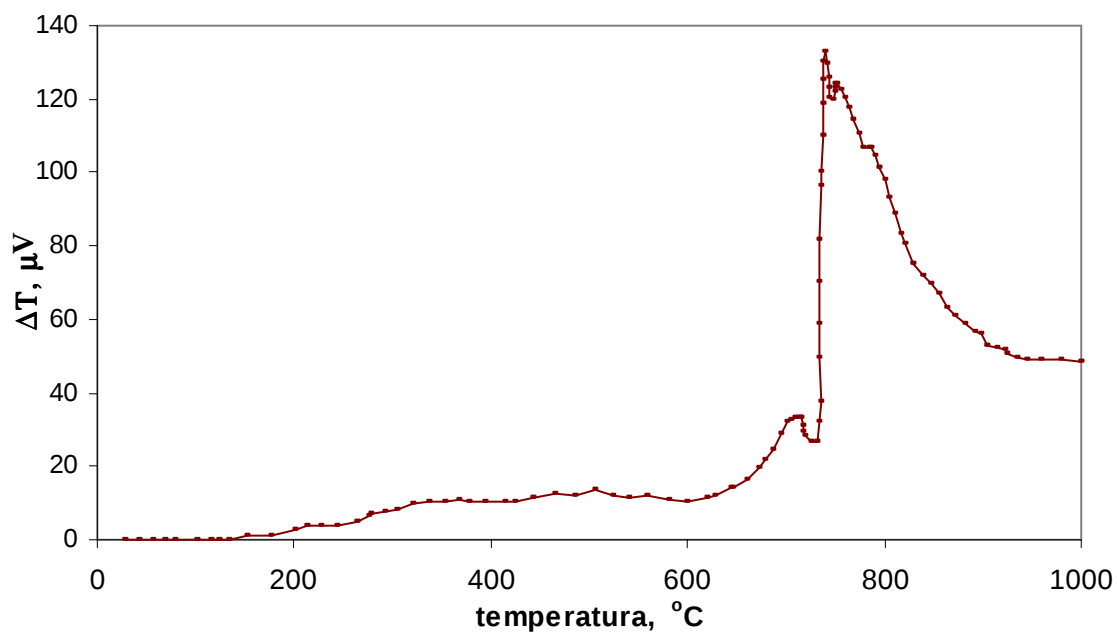
Proces utleniania w atmosferze powietrza infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej badano za pomocą analizatora firmy METTLER zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 7.1.2. Wykresy zamieszczone w pracy sporządzono po odczytaniu współrzędnych punktów z oryginalnych krzywych.

Wyniki analiz procesu utleniania infiltrowanych wyprasek ze stali szybkoctnącej przedstawiono na rysunkach 9.14 i 9.15.

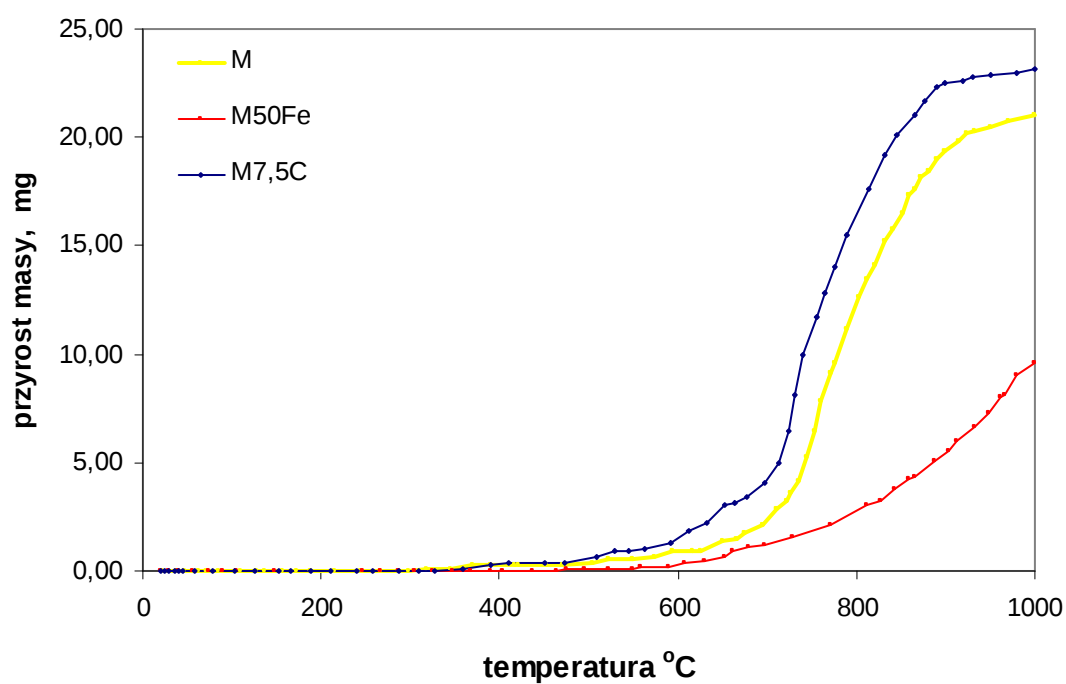
Przeprowadzono także analizy procesu utleniania infiltrowanych wyprasek ze stali szybkoctnącej z dodatkiem 7,5% miedzi oraz 50% żelaza. Zestawienie krzywych TG i DTA przedstawiono na rysunkach 9.16 i 9.17.



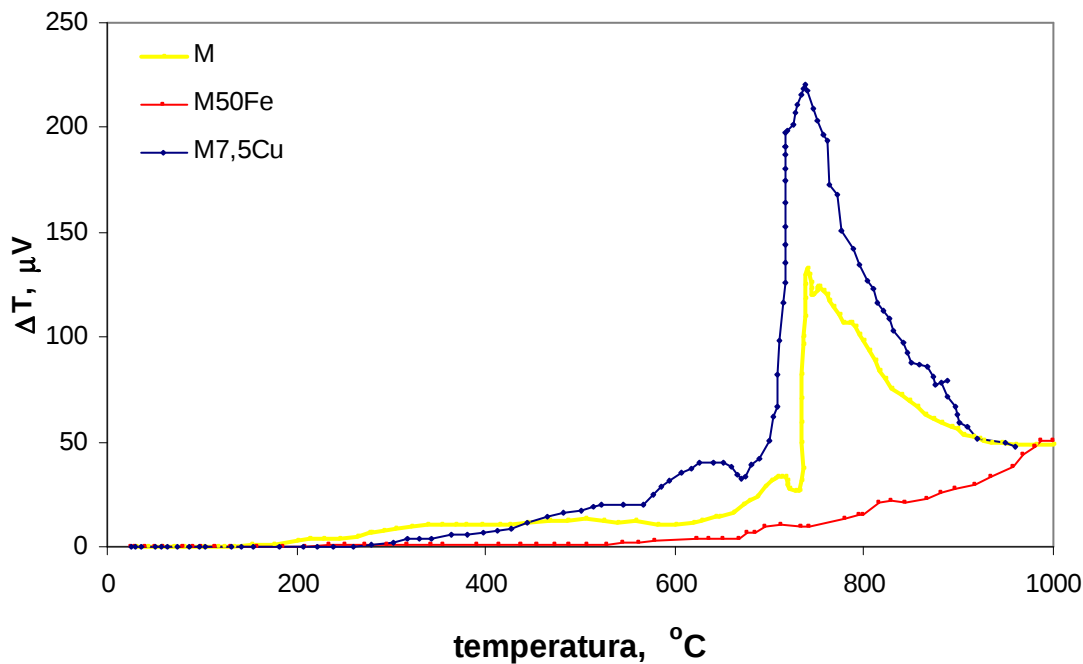
Rys.9.14 Krzywa TG proszku z infiltrowanego kompozytu z wypraski M



Rys.9.15 Krzywa DTA proszku z infiltrowanego kompozytu z wypraski M

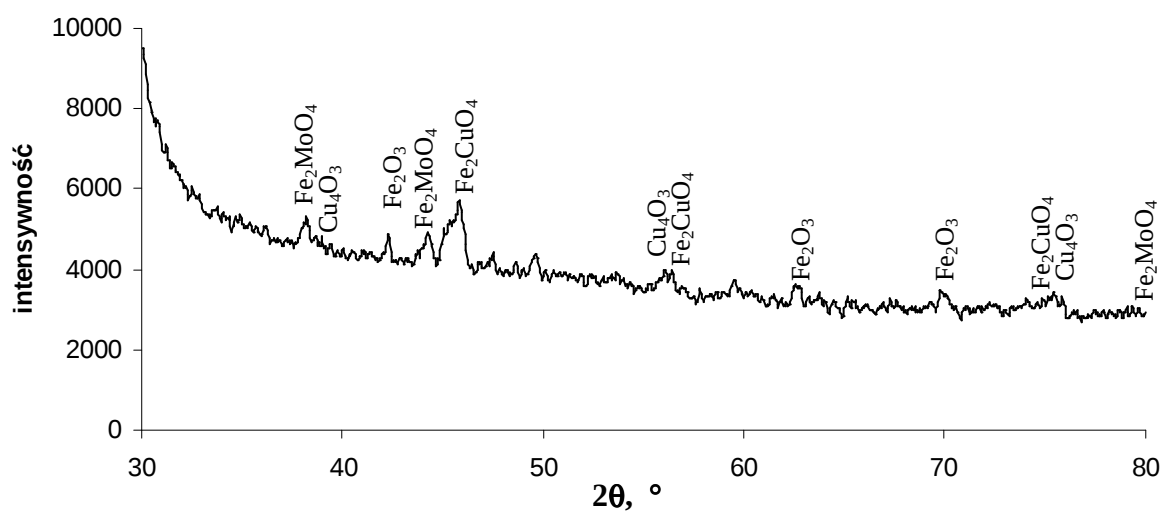


Rys. 9.16 Krzywe TG proszków z infiltrowanych kompozytów z wyprasek M oraz M7,5Cu i M50Fe



Rys. 9.17 Krzywe DTA proszków z infiltrowanych kompozytów z wyprasek M oraz M7,5Cu i M50Fe

Uzyskane produkty utleniania z poszczególnych rodzajów kompozytów poddano rentgenowskiej analizie fazowej, w celu zidentyfikowania powstających w czasie analiz tlenków. Na rysunku 9.18 przedstawiono wynik rentgenowskiej analizy fazowej proszku z infiltrowanej wypraski ze stali szybkotnącej M po utlenianiu.



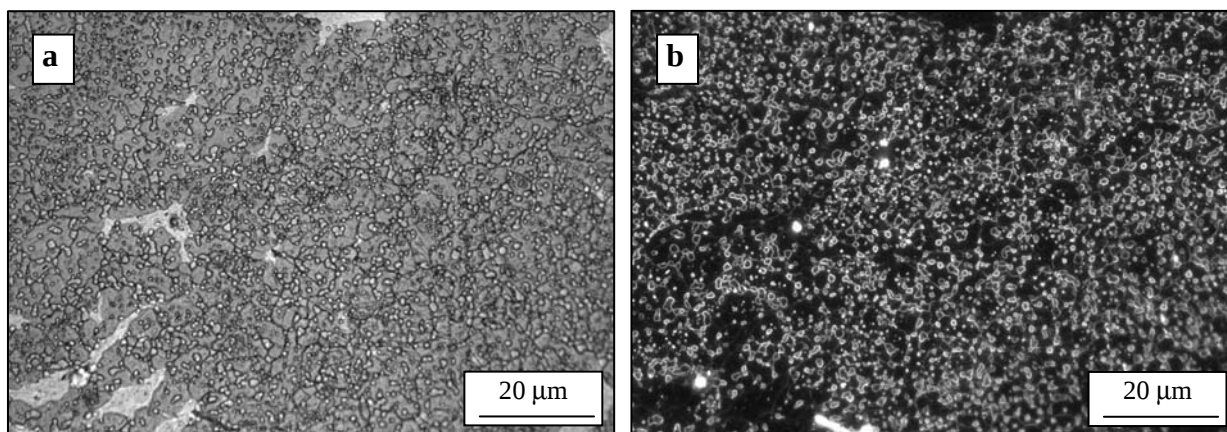
Rys.9.18 Rentgenowska analiza fazowa proszku z infiltrowanej wypraski ze stali szybkotnącej M poddanej utlenianiu

9.6 Badania mikroskopowe i rentgenowska analiza fazowa

Badanie mikrostruktur infiltrowanych kompozytów prowadzono na zglądach metalograficznych, przygotowanych zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 7.1.3. Badania przełomów infiltrowanych kompozytów wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego.

9.6.1 Badania struktury za pomocą mikroskopu świetlnego

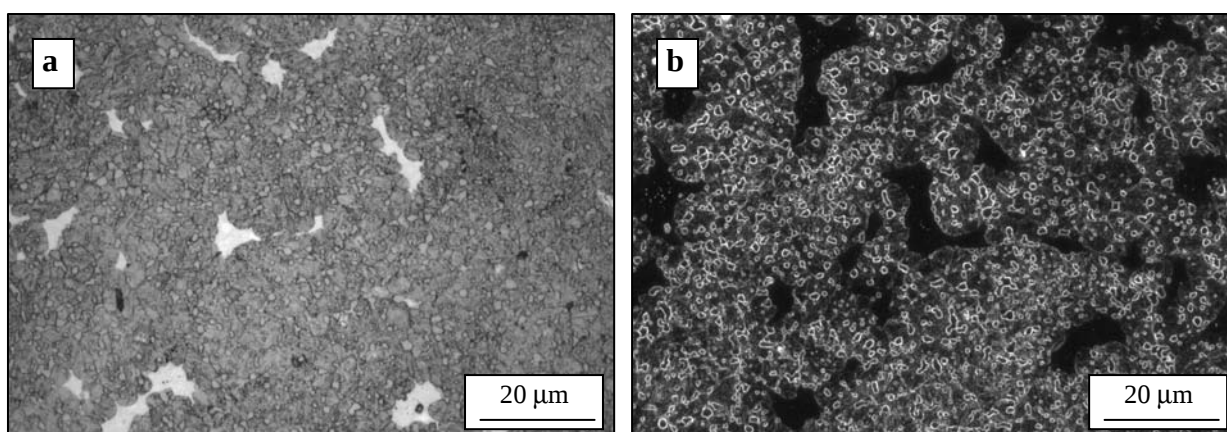
Wybrane charakterystyczne przykłady mikrostruktur infiltrowanych kompozytów przedstawiono na rys. 9.19 – 9.32.



Rys. 9.19 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M:

a) jasne pole widzenia,

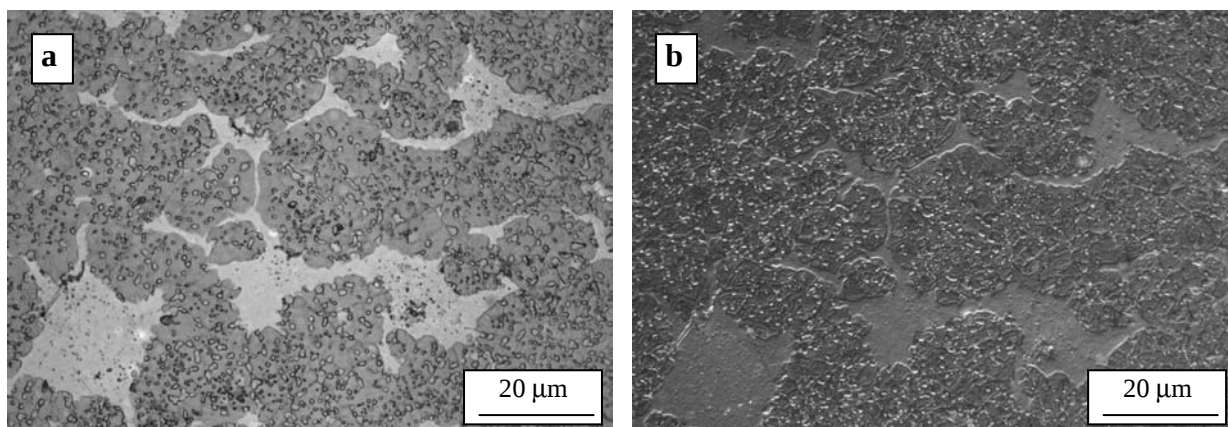
b) ciemne pole widzenia



Rys. 9.20 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M:

a) jasne pole widzenia,

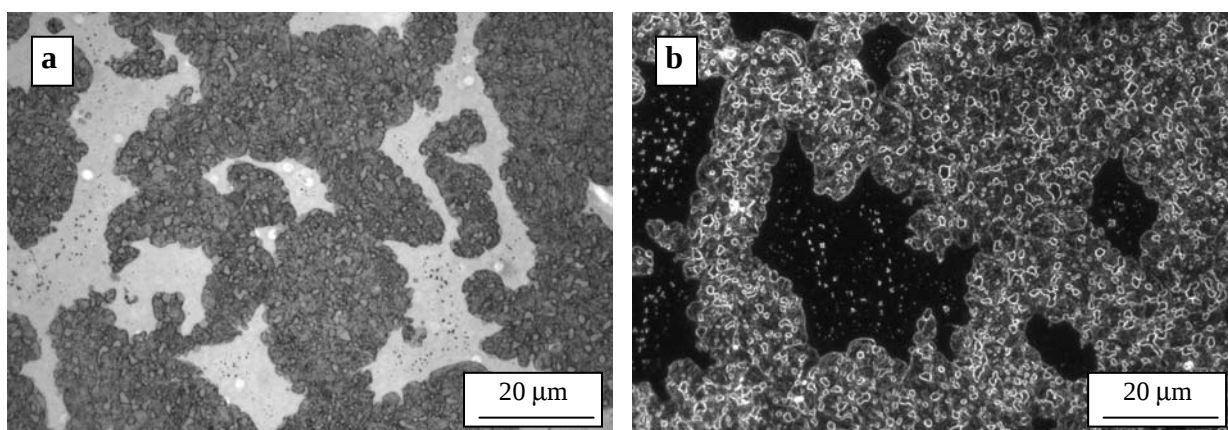
b) ciemne pole widzenia



Rys. 9.21 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M7,5Cu:

a) jasne pole widzenia,

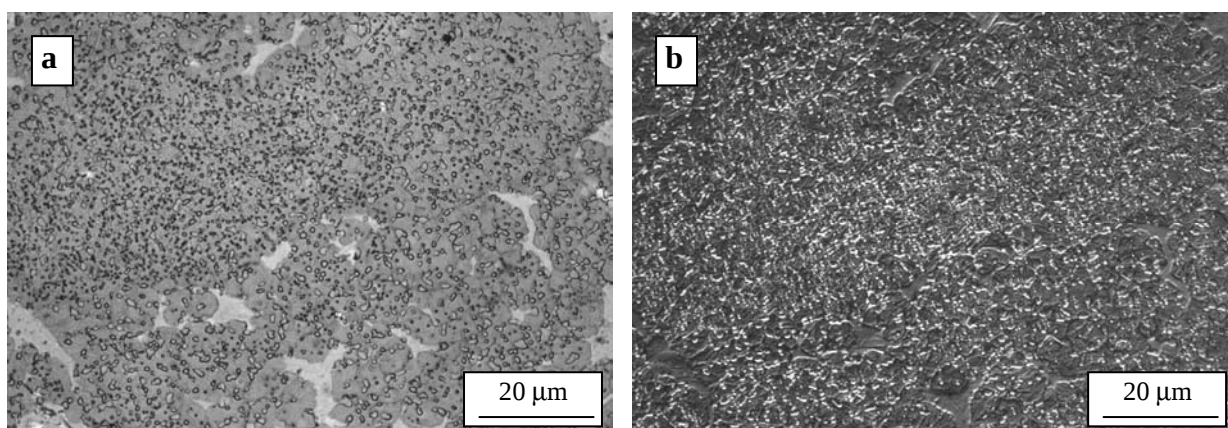
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.22 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M7,5Cu:

a) jasne pole widzenia,

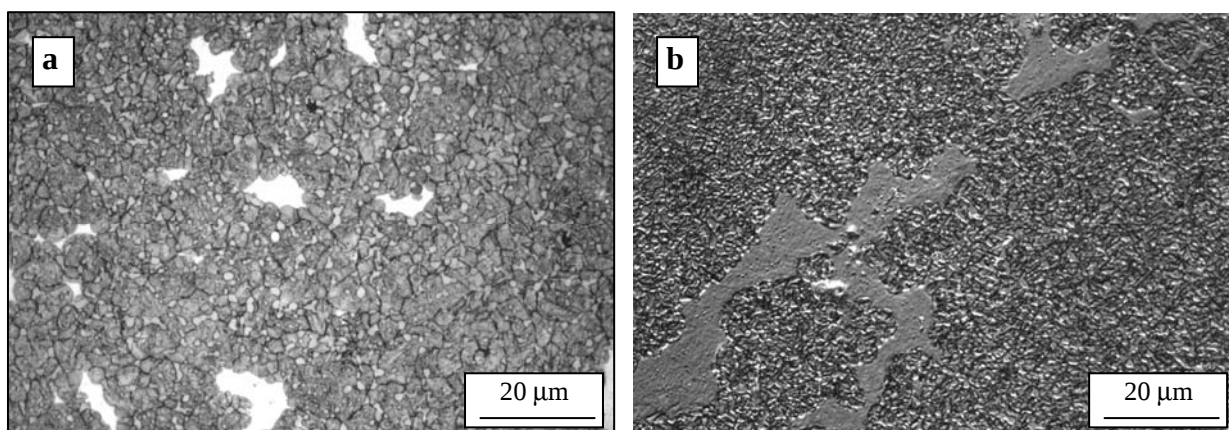
b) ciemne pole widzenia



Rys. 9.23 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M0,3 C:

a) jasne pole widzenia,

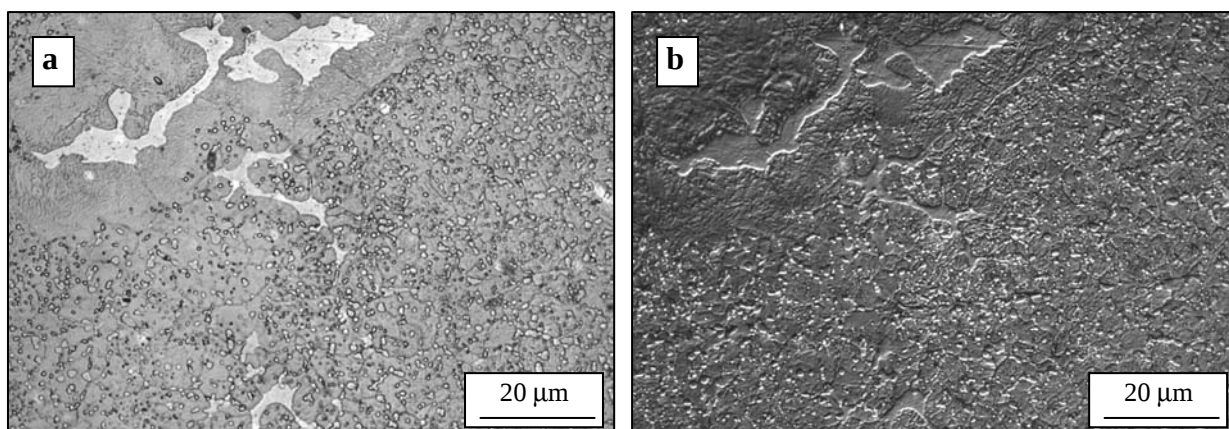
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.24 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M0,3C:

a) jasne pole widzenia,

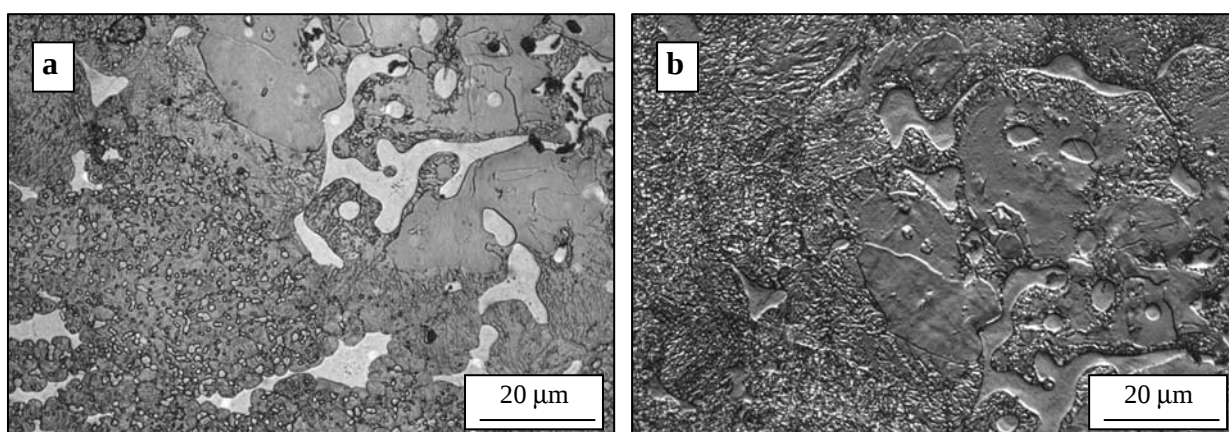
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.25 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M20Fe:

a) jasne pole widzenia,

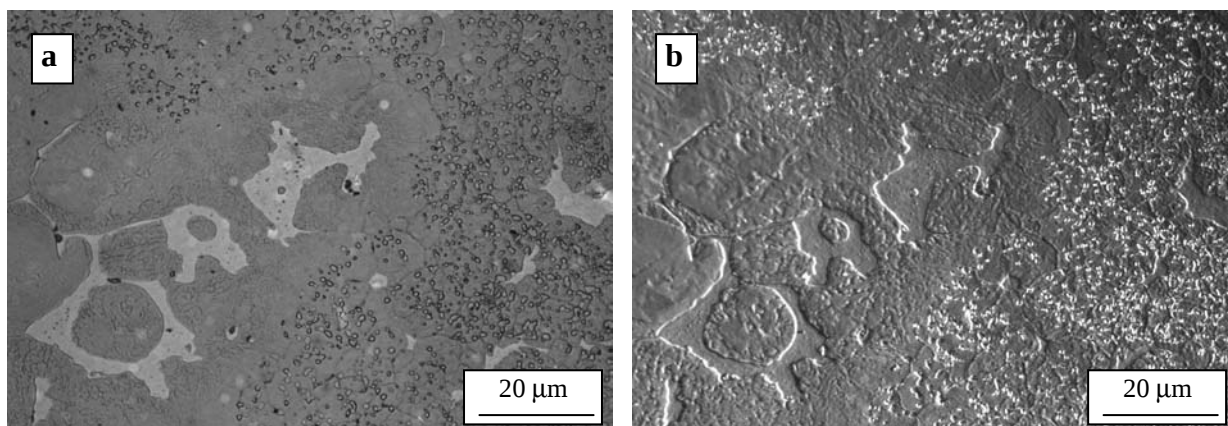
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.26 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M20Fe:

a) jasne pole widzenia,

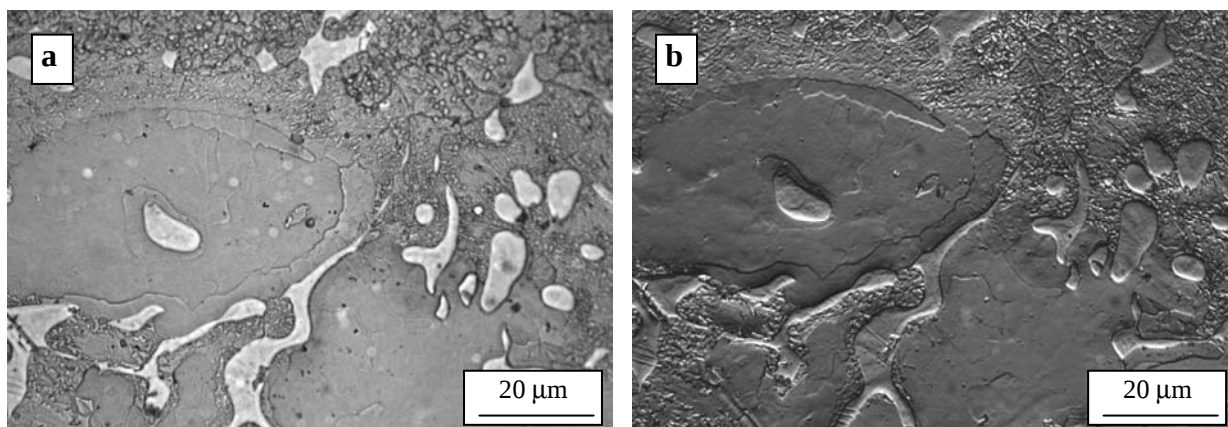
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.27 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M50Fe:

a) jasne pole widzenia,

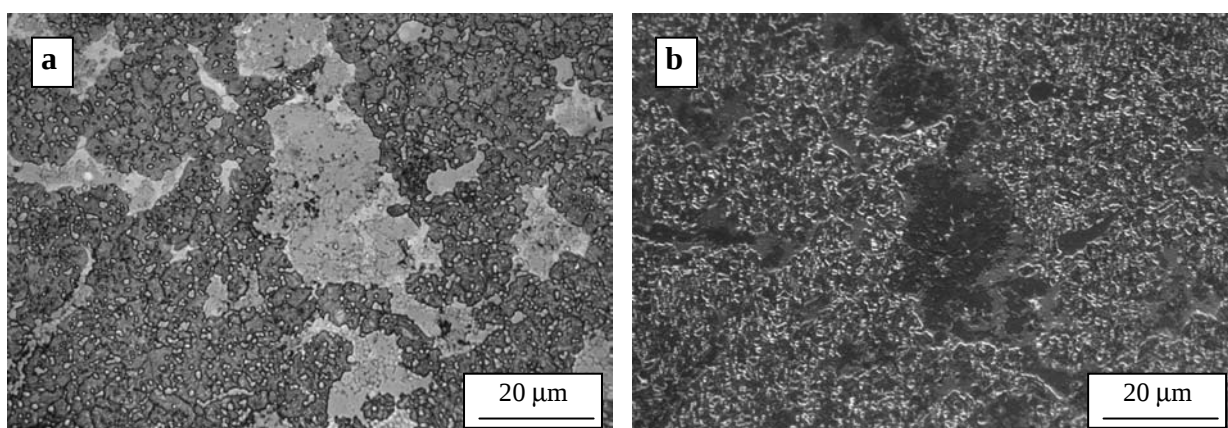
b) kontrast Nomarskiego



Rys.9.28 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M50Fe:

a) jasne pole widzenia,

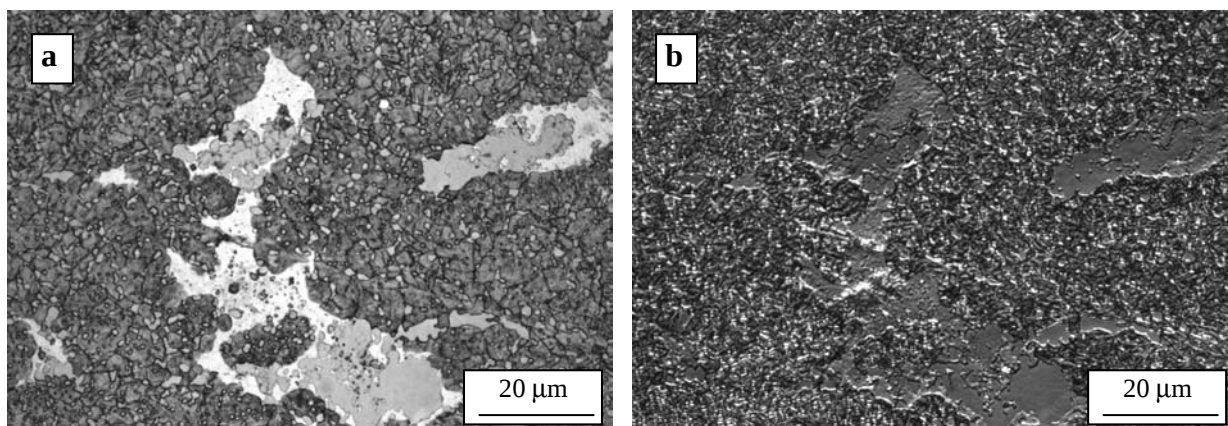
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.29 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M10WC:

a) jasne pole widzenia,

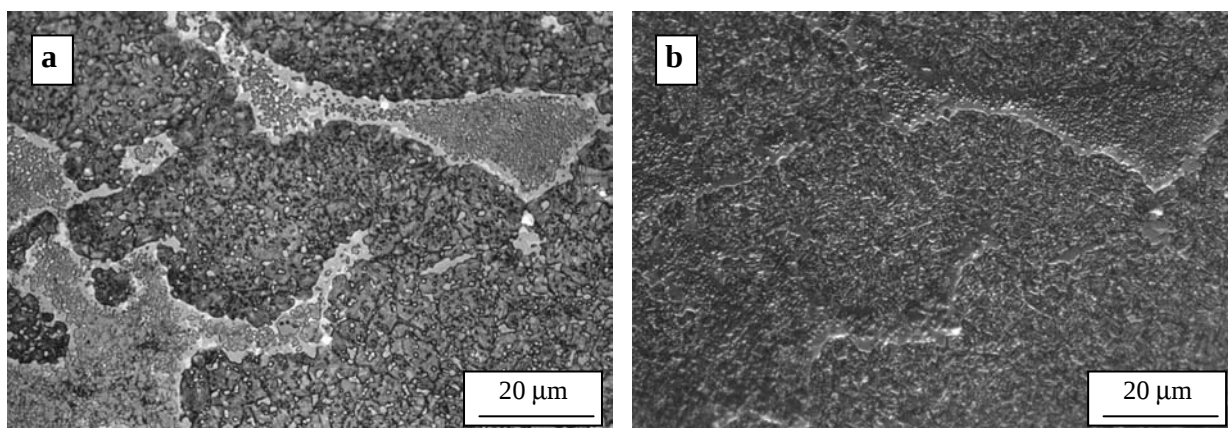
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.30 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M10WC:

a) jasne pole widzenia,

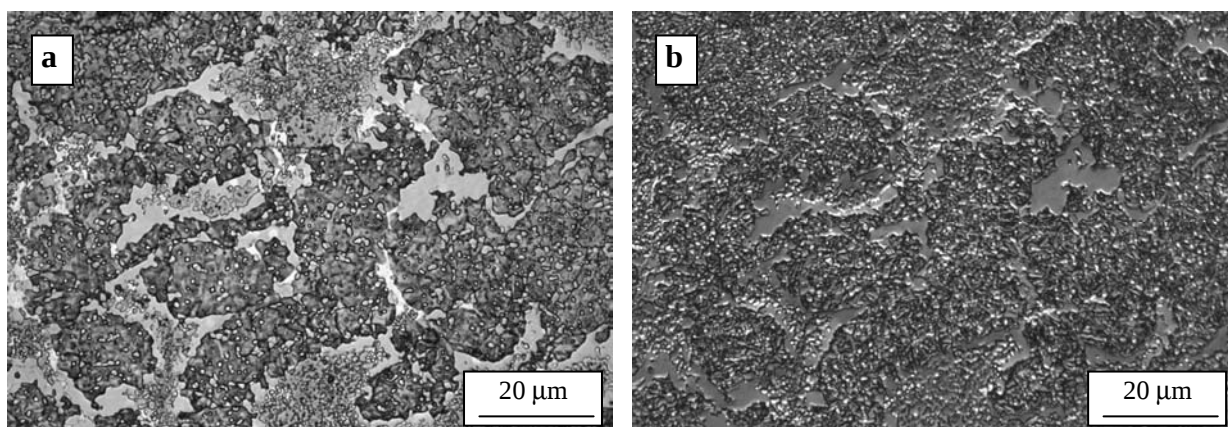
b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.31 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek M30WC:

a) jasne pole widzenia,

b) kontrast Nomarskiego



Rys. 9.32 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów ze spieków M30WC:

a) jasne pole widzenia,

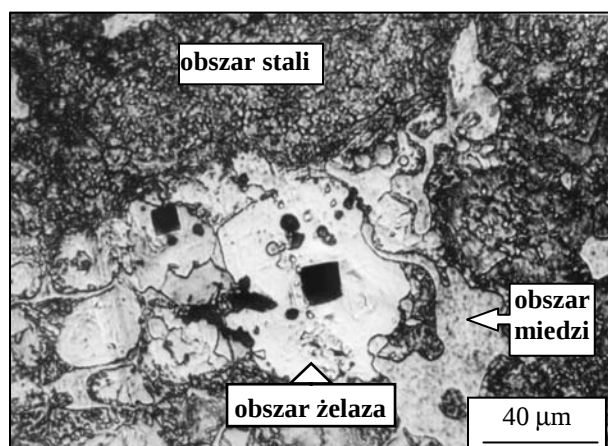
b) kontrast Nomarskiego

9.6.2 Mikrotwardość infiltrowanych miedzią kompozytów M50Fe

Ze względu na porównywalność wyników odporności na zużycie ciernie infiltrowanych kompozytów M50Fe do infiltrowanych kompozytów ze stali szybko tnącej wykonano pomiary mikrotwardości poszczególnych składników strukturalnych kompozytów M50Fe. Badania mikrotwardości wykonano zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 7.1.2. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 9.5. Na rysunku 9.33 zamieszczono przykładowe mikrofotografie mikrostruktury infiltrowanego spieku M50Fe po wykonaniu pomiarów mikrotwardości.

Tabela 9.5 Mikrotwardość poszczególnych składników strukturalnych infiltrowanych kompozytów ze spieku M50Fe według rys 9.33

Pomiar	$\mu\text{HV}_{0,065}$	$\sigma_{\mu\text{HV}}$
Obszar żelaza		
Obszar przy granicy żelazo – stal szybko tnąca	304	17
Środek cząstki żelaza	140	8
Obszar przy granicy żelazo – miedź	166	7
Obszar stali szybko tnącej		
Obszar przy granicy stal szybko tnąca – żelazo	756	21
Środek dużej cząstki stali szybko tnącej	860	19
Środek małej cząstki stali szybko tnącej	838	25
Obszar przy granicy stal szybko tnąca – miedź	790	16
Obszar miedzi		
Środek cząstki miedzi	141	4
Obszar przy granicy miedź – żelazo	147	5
Obszar przy granicy miedź – stal szybko tnąca	156	3

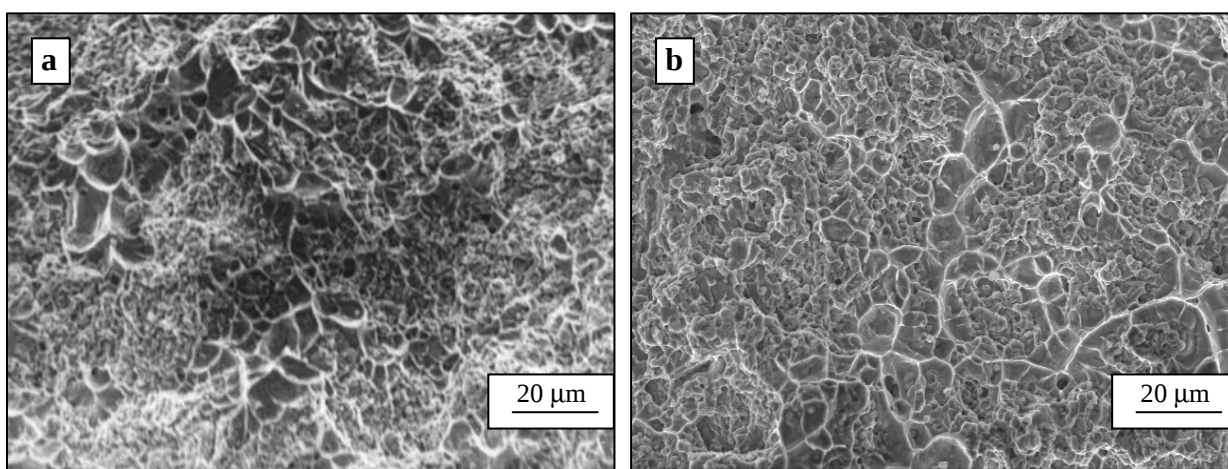


Rys. 9.33 Mikrostruktura infiltrowanego miedzią kompozytu ze spieku M50Fe ze śladami odcisków po pomiarze mikrotwardości

9.6.3 Badania mikrostruktury za pomocą mikroskopu skaningowego i mikroanalizatora rentgenowskiego

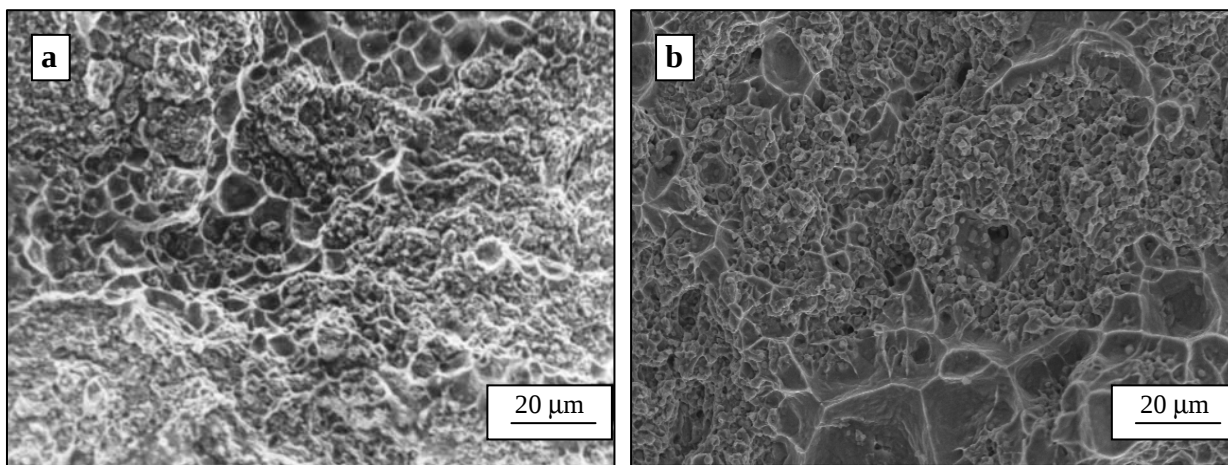
Obserwacje powierzchni zglądów metalograficznych i przełomów próbek wykonano przy użyciu mikroskopów skaningowych Hitachi S-3500N i Novoscan 30. W celu określenia stopnia niejednorodności składu chemicznego badanych kompozytów, przeprowadzono również mikroanalizę rentgenowską za pomocą energodispersyjnego mikroanalizatora Ortec oraz mikrosondy Cameca.

Na rys. 9.34 – 9.39 zamieszczono mikrofotografie przełomów infiltrowanych kompozytów.



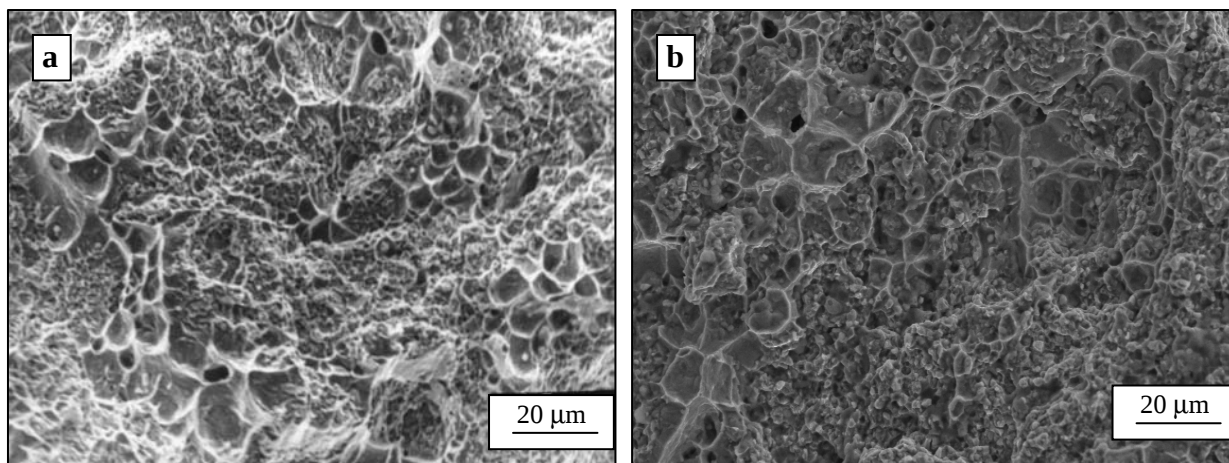
Rys. 9.34 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM



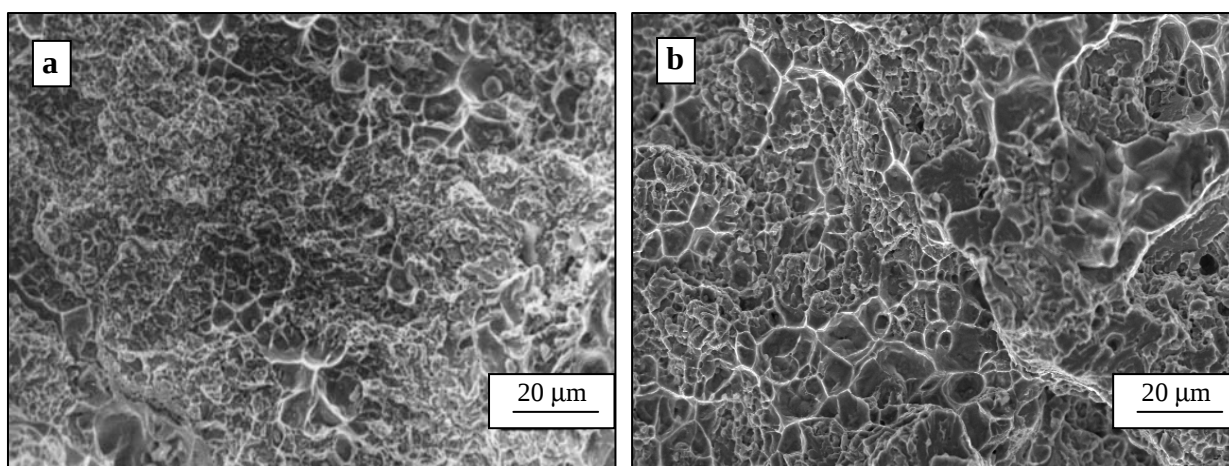
Rys. 9.35 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM



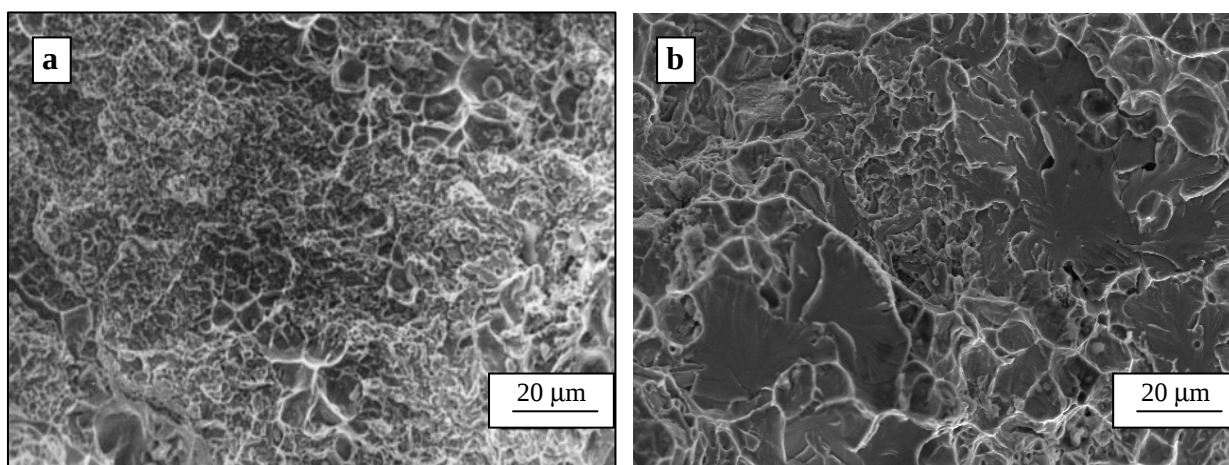
Rys. 9.36 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M0,3C:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM



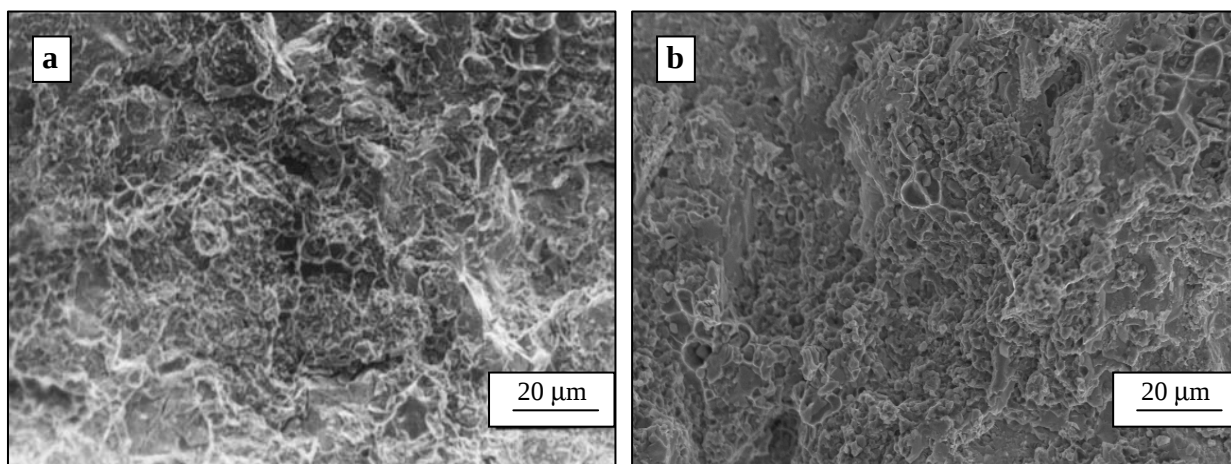
Rys. 9.37 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M20Fe:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM



Rys. 9.38 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M50Fe:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM

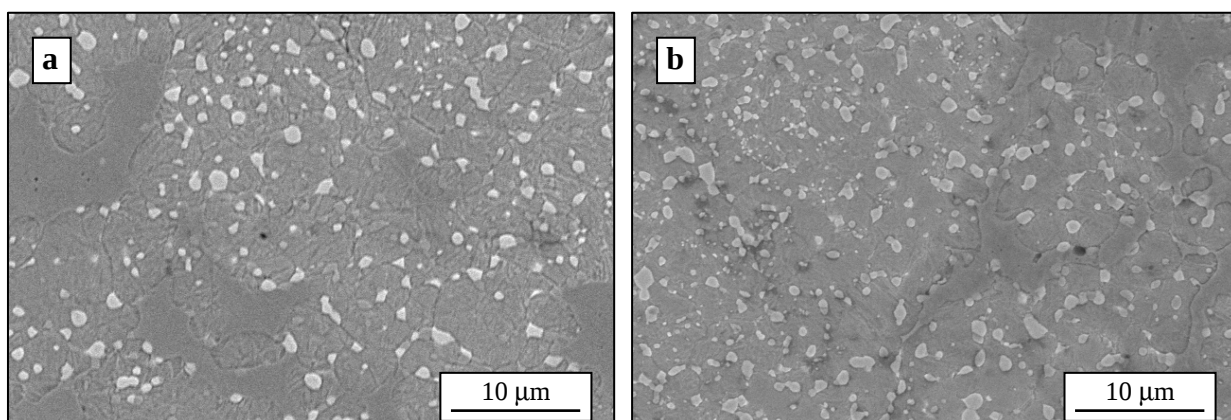


Rys. 9.39 Przełomy infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M30WC:

a) infiltrowany kompozyt z wypraski, b) infiltrowany kompozyt ze spieku, SEM

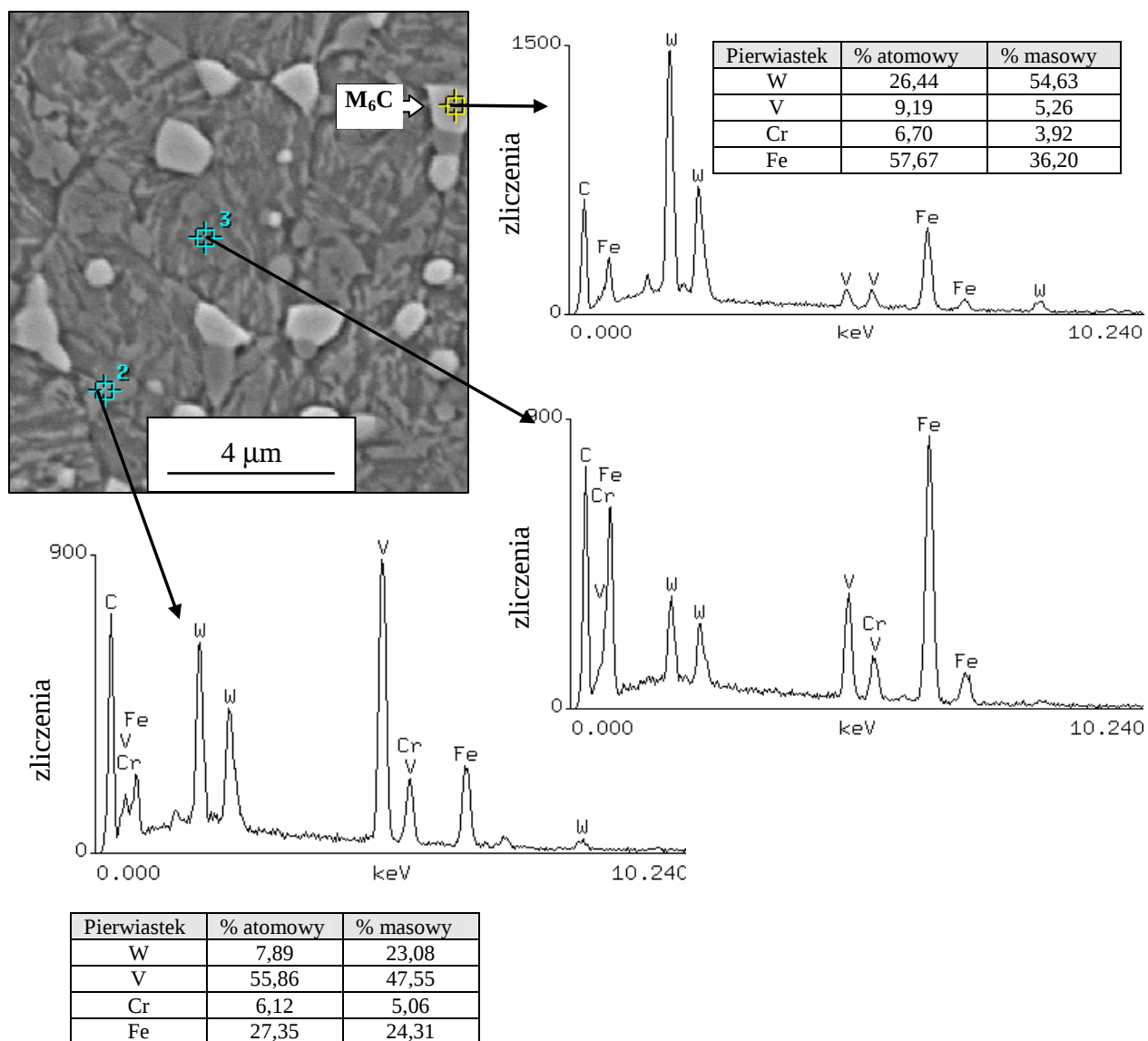
Badania mikrostruktury infiltrowanych kompozytów przeprowadzone za pomocą mikroskopu skaningowego obejmowały kompozyty ze stali szybkotnącej, stali szybkotnącej z dodatkiem 50% żelaza oraz ze stali szybkotnącej z dodatkiem 30% węgla wolframu.

Charakterystyczne przykłady struktur wybranych kompozytów oraz wyniki analiz rozmieszczenia pierwiastków przedstawiono na rys. 9.40– 9.48.



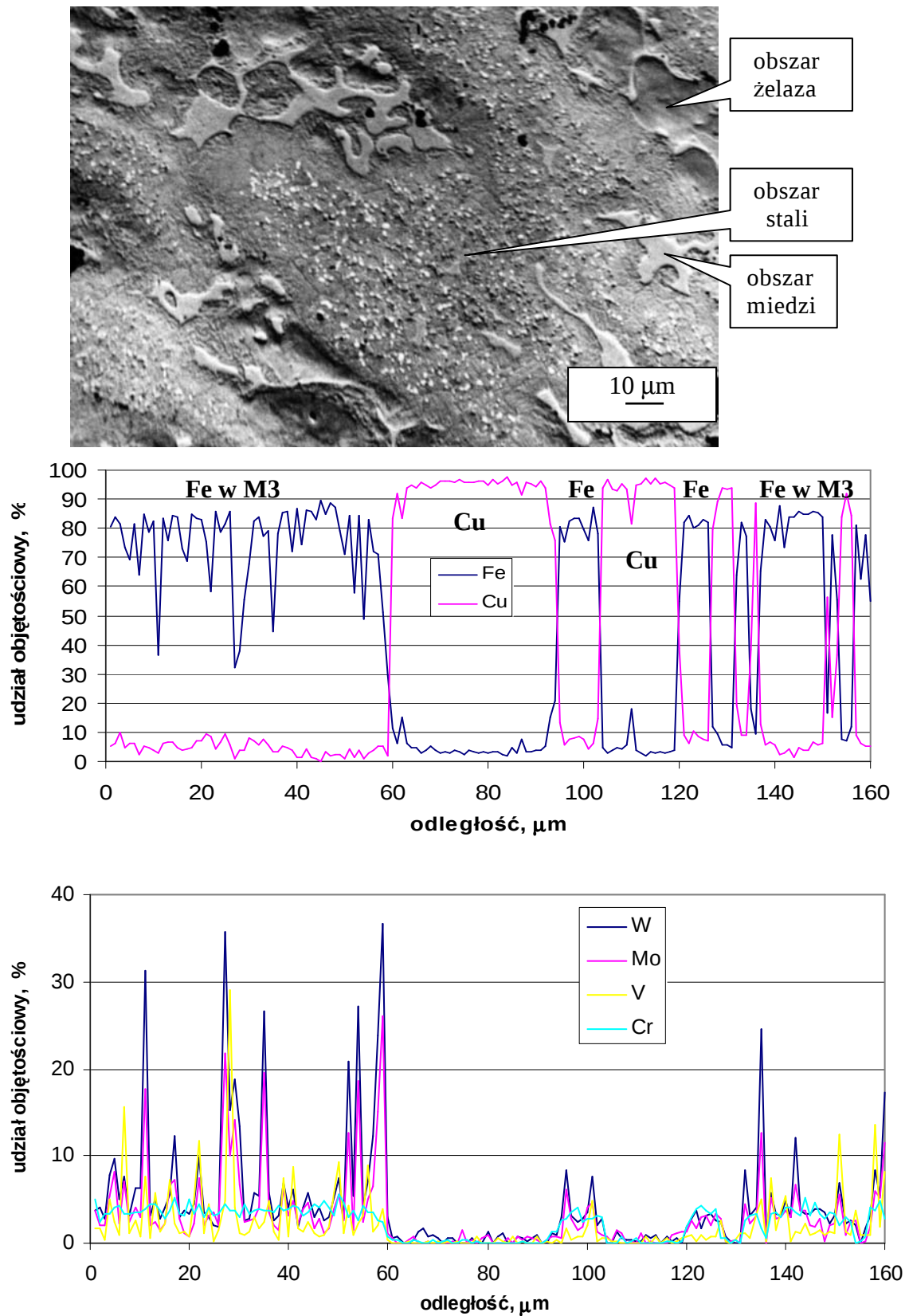
Rys. 9.40 Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M:

a) infiltrowana wypraska, b) infiltrowany spiek, SEM

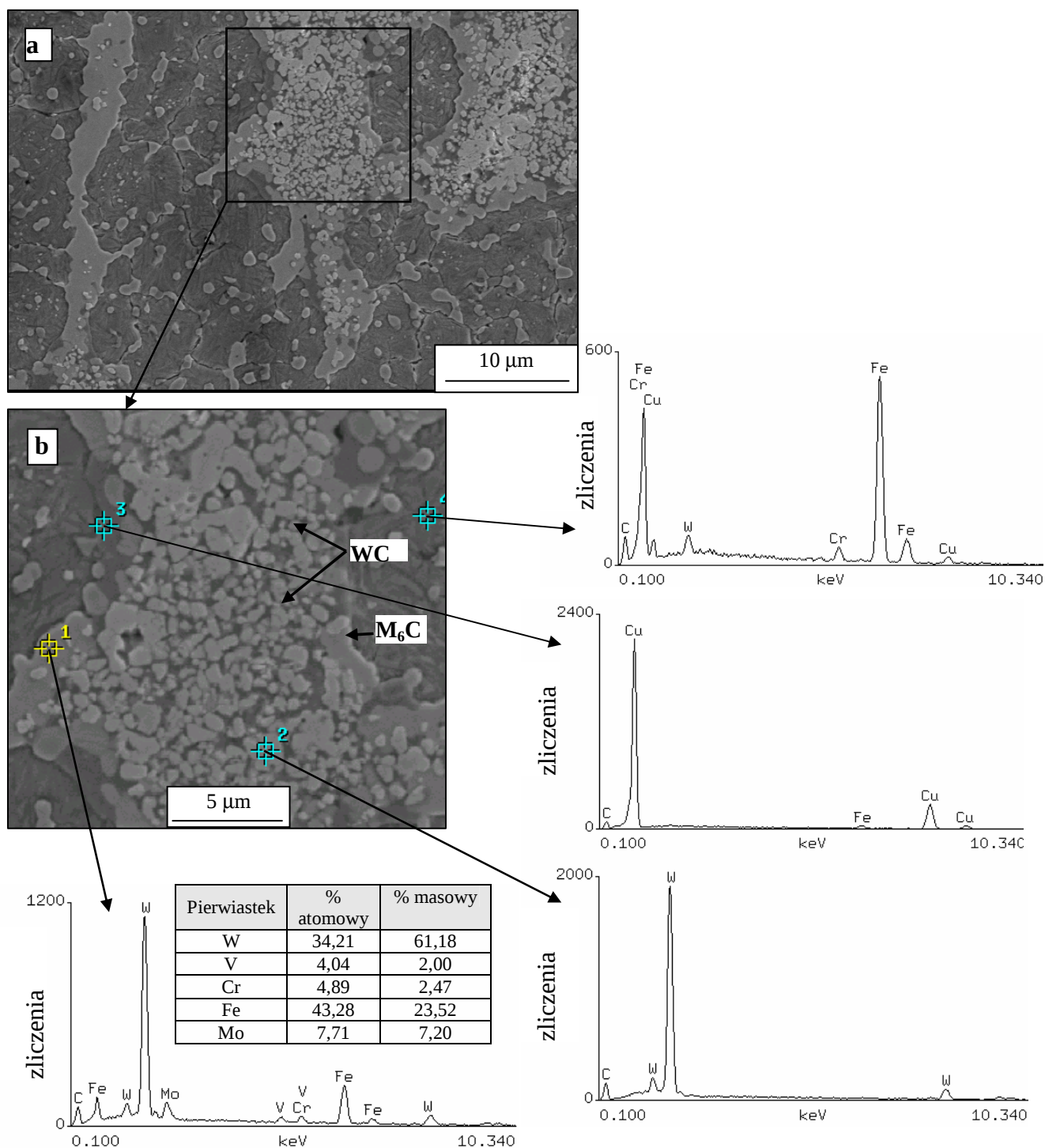


Rys. 9.41 Mikrostruktura obszaru osnowy infiltrowanego kompozytu ze spieku M oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej:

1 – węglik typu M₆C, 2 – węglik typu MC, 3 – obszar osnowy stali szybkotnącej

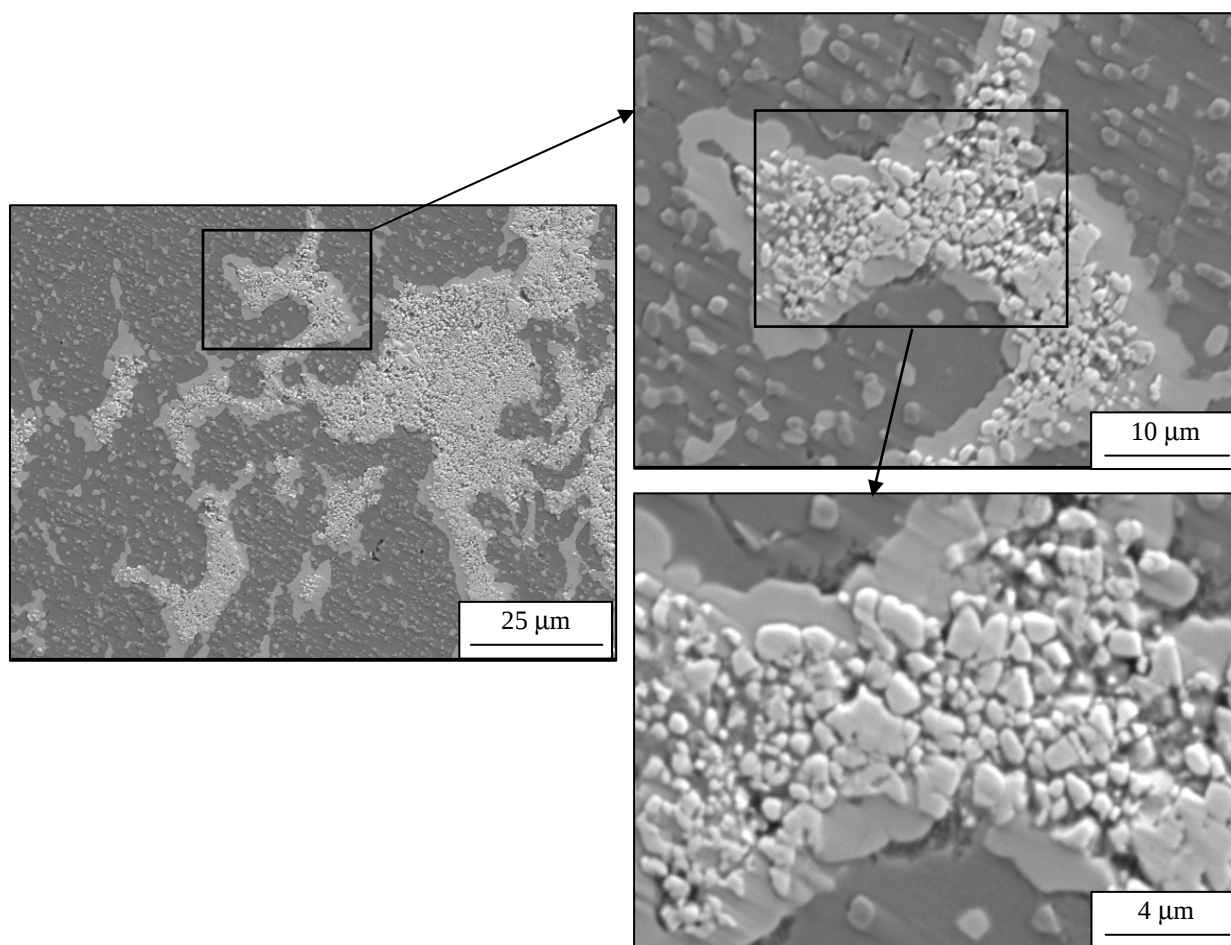


Rys. 9.42 Mikrostruktura obszaru osnowy infiltrowanego kompozytu ze spieku M50Fe oraz wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej

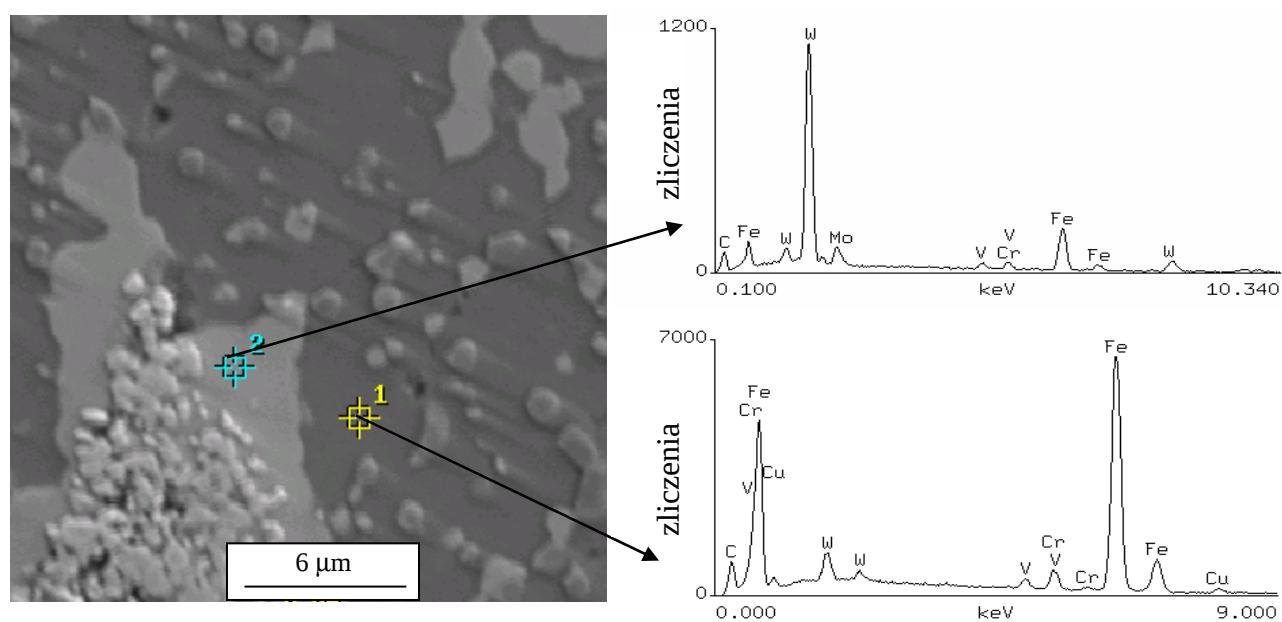


Rys. 9.43 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu z wypraski M30WC oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej:

1 – obszar węgla typu M₆C, 2 – węgiel wolframu WC, 3 – obszar miedzi, 4 – obszar osnowy stali szybkotnącej

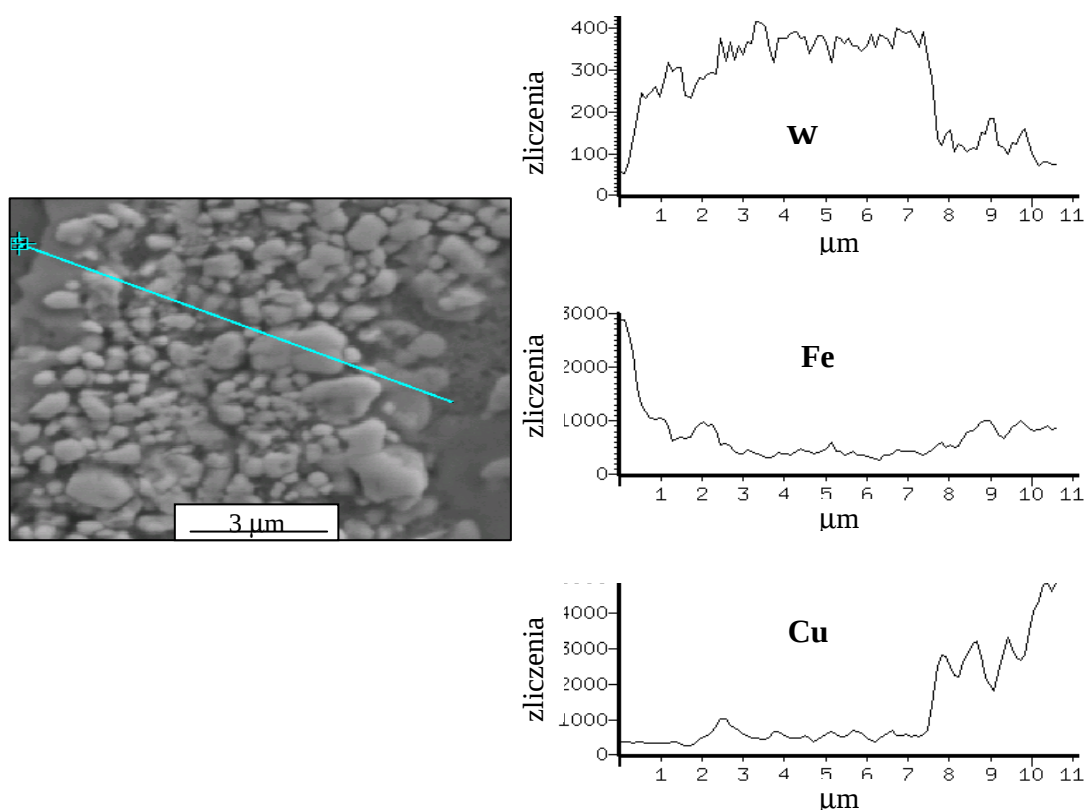


Rys.9.44 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC, SEM

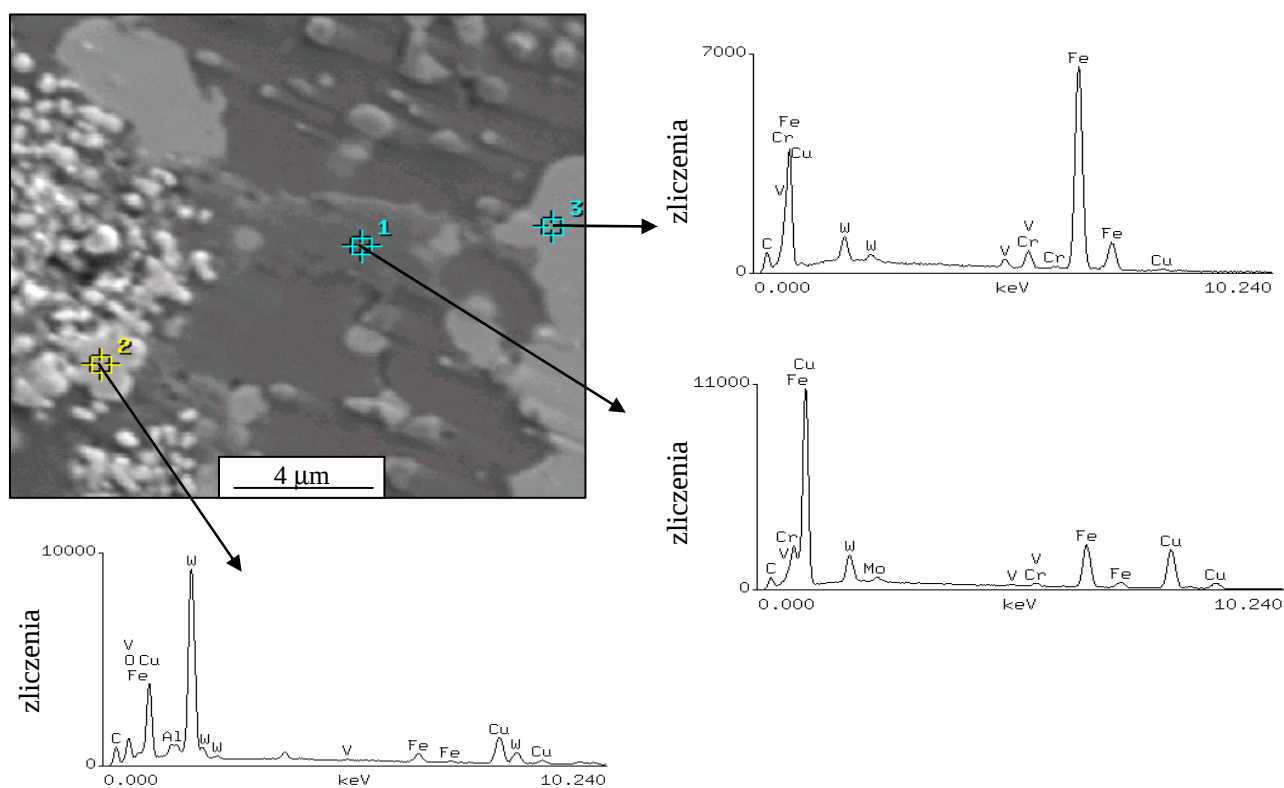


Rys. 9.45 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej:

1 – obszar osnowy stali szybko tnącej, 2 – obszar węgliku typu M_6C

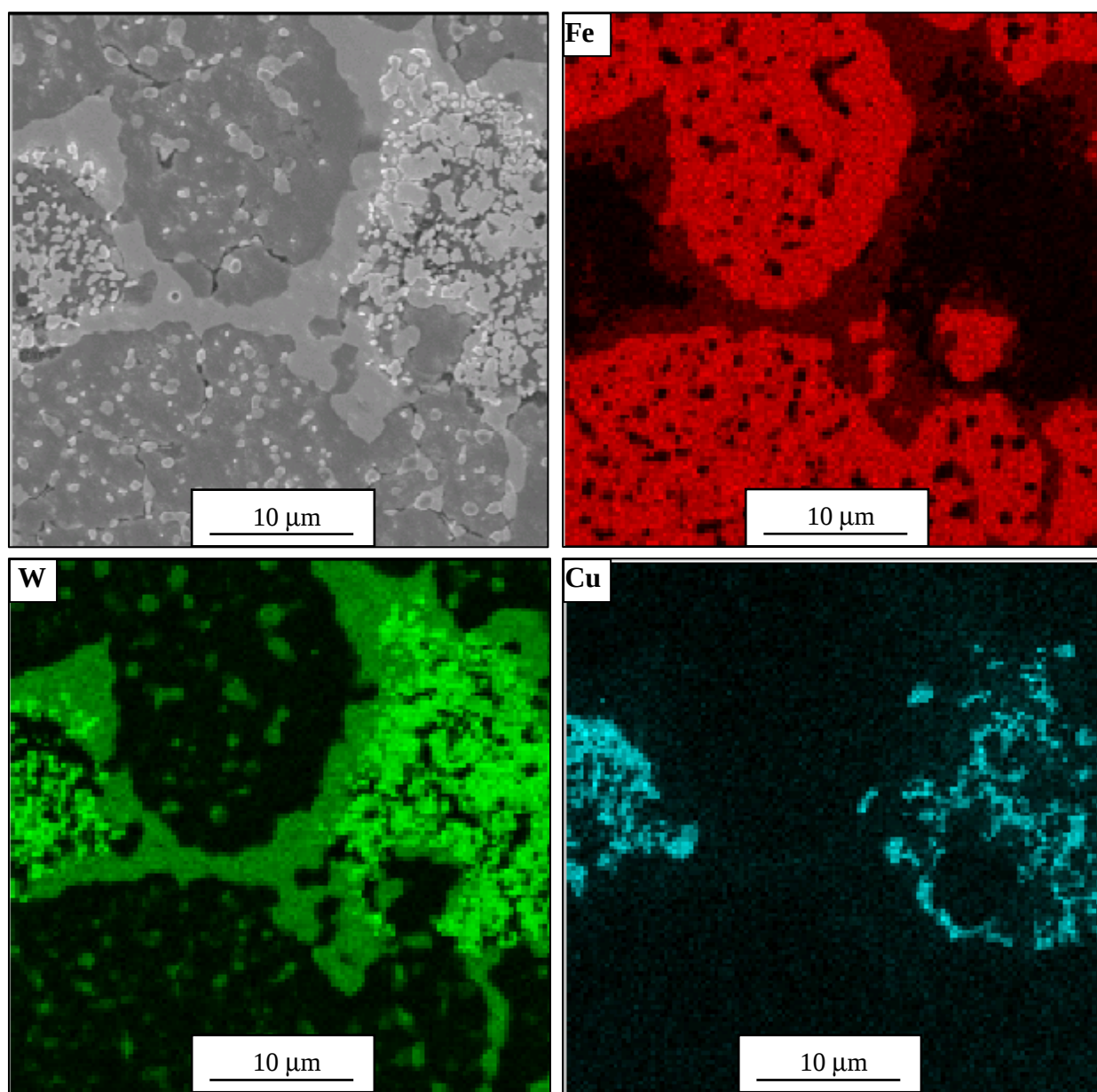


Rys. 9.46 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC oraz wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków: W, Fe, Cu



Rys. 9.47 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC oraz wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej obszaru z miedzią:

1 – obszar miedzi, 2 – węgiel wolframu WC, 3 – obszar węglika typu M_6C

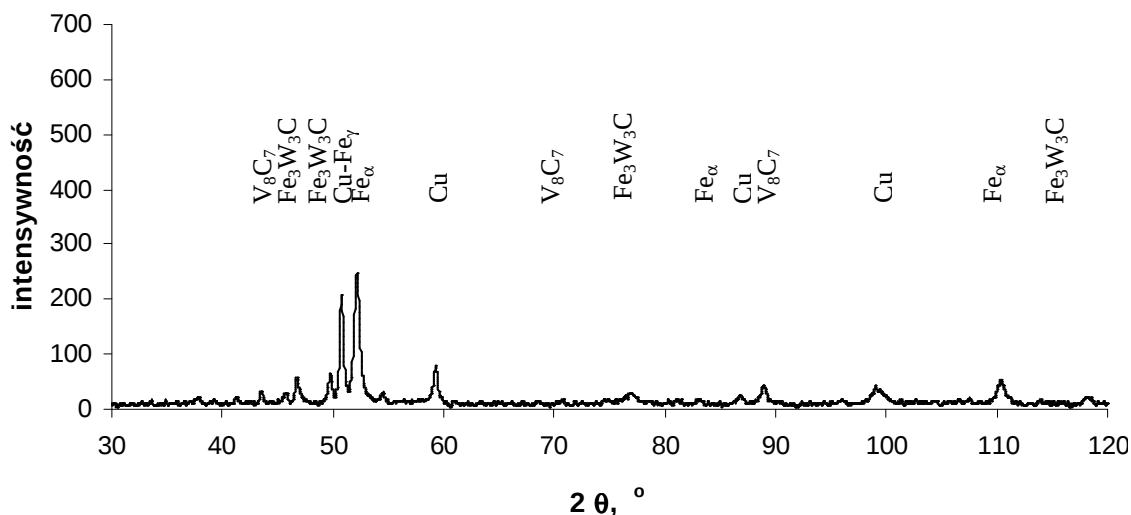


Rys. 9.48 Mikrostruktura infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków: Fe, W i Cu

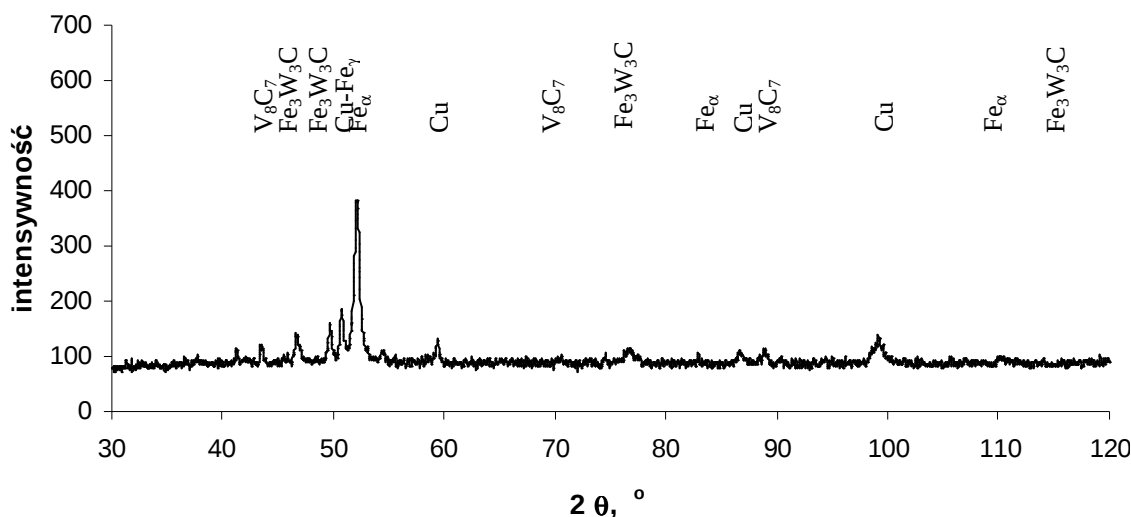
9.6.4 Rentgenowska analiza fazowa

Kompozyty poddano analizie fazowej zgodnie z metodyką badań opisaną w podrozdziale 7.1.3. Rentgenowską analizę fazową wykonano dla wybranych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej, ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w kompozytach wytwarzanych przez infiltrację miedzi do wyprasek lub spieków.

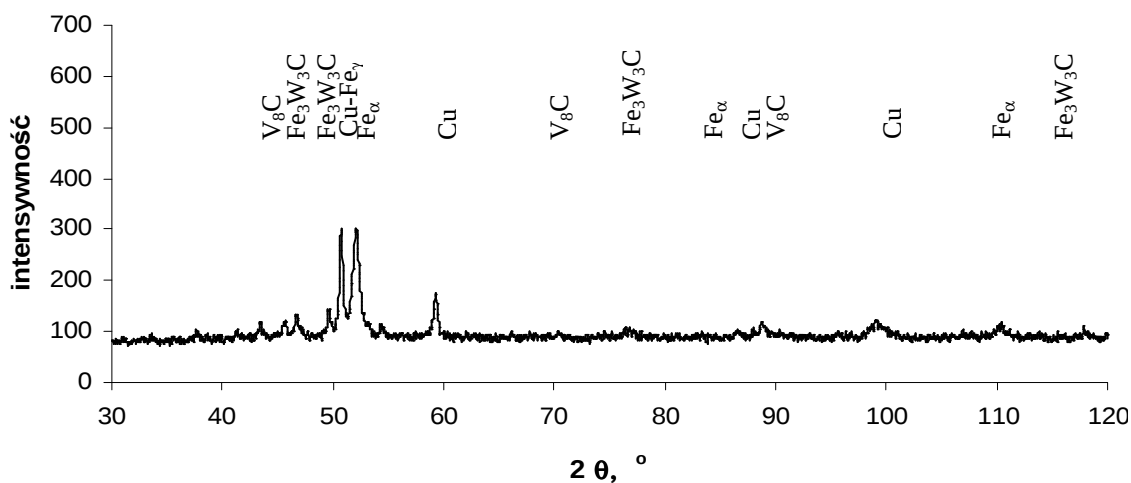
Na rysunkach 9.49 – 9.56 przedstawiono wyniki rentgenowskich analiz fazowych wybranych kompozytów.



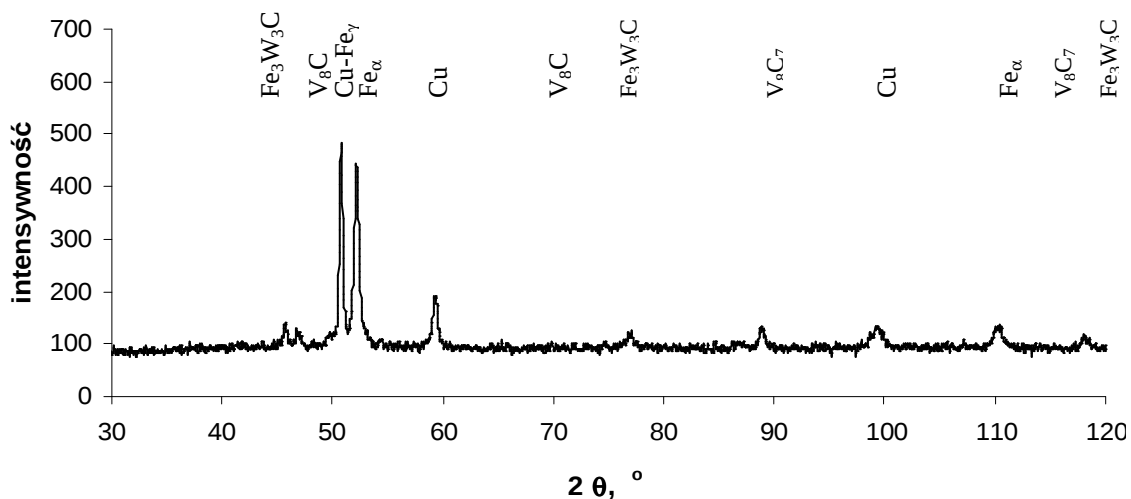
Rys 9.49 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu z wypraski M



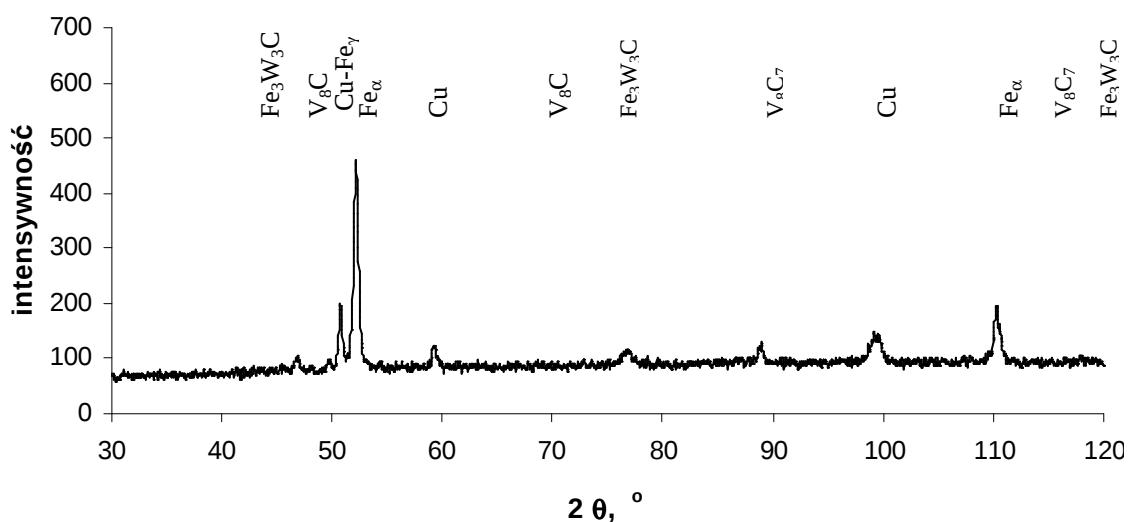
Rys 9.50 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu ze spieku M



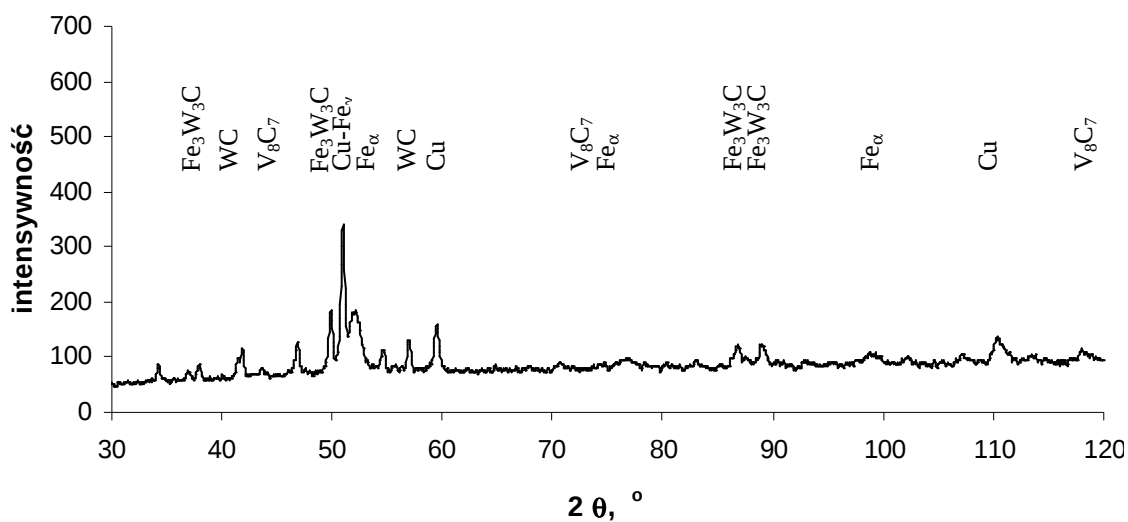
Rys 9.51 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu ze spieku M0,3C



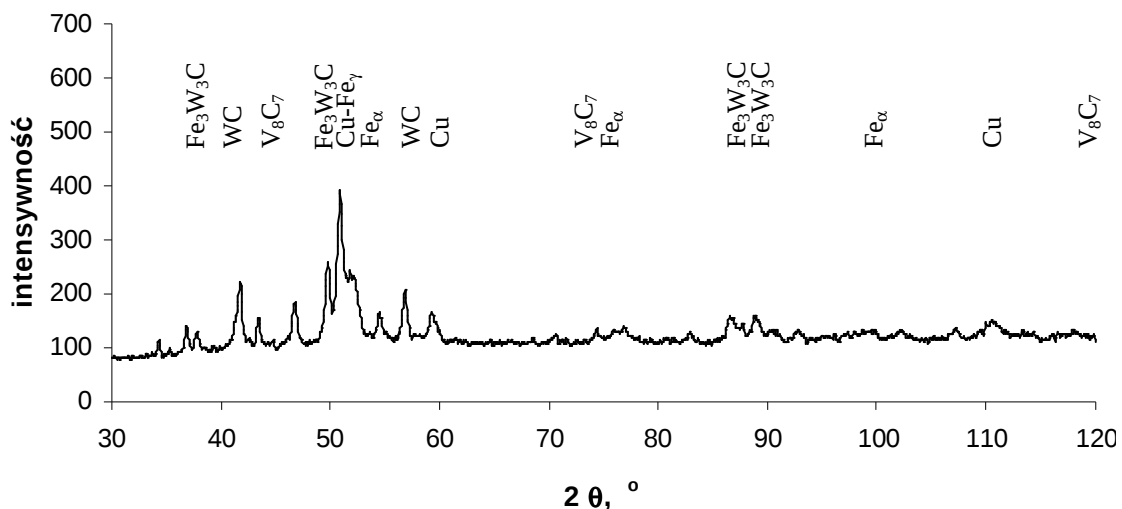
Rys 9.52 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu z wypraski M50Fe



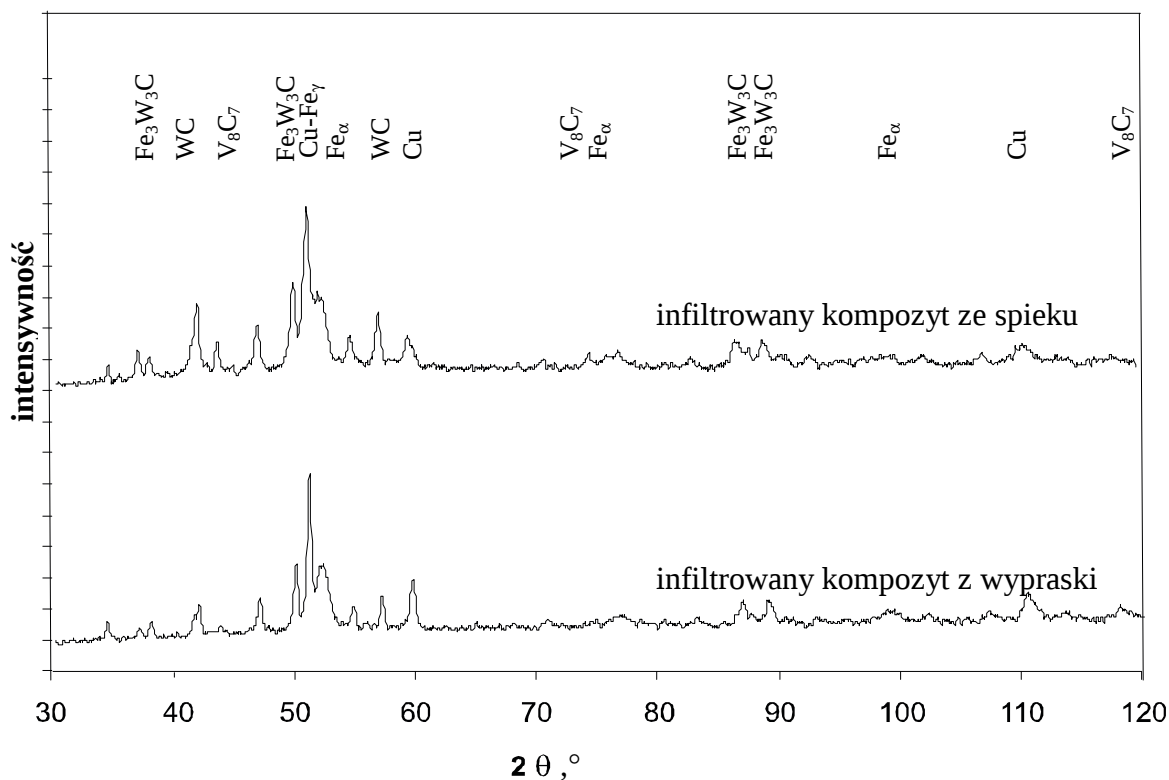
Rys 9.53 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu ze spieku M50Fe



Rys 9.54 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu z wypraski M30WC



Rys 9.55 Rentgenowska analiza fazowa infiltrowanego kompozytu ze spieku M30WC



Rys9.56 Zestawienie krzywych intensywności promieniowania infiltrowanych kompozytów z wypraski i spieku M30WC

Z analizy wynika, że osnowa wszystkich grup infiltrowanych kompozytów składa się z martenzytu oznaczonego jako Fe_{α} i austenitu szczątkowego oznaczonego jako Fe_{γ} oraz miedzi. Natomiast liczba i rodzaj wydzieli w osnowie stali szybko tnącej zależy od rodzaju kompozytu, liczby i zawartości składników.

10. ANALIZA WYNIKÓW

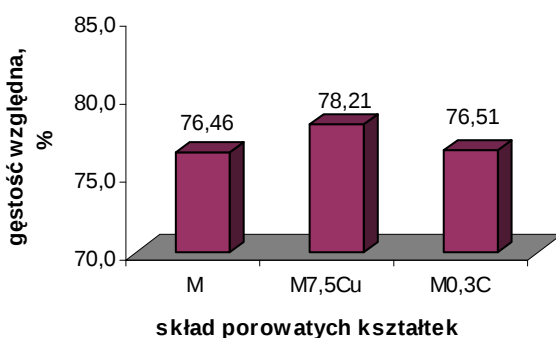
Podstawowym celem pracy jest kształtowanie struktury i własności 3 grup infiltrowanych miedzią kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej z uwzględnieniem szerokiego zakresu zmiennych czynników związanych ze zmianą składu chemicznego oraz parametrów wytwarzania. Projektowanie składu chemicznego i kształtowanie struktury kompozytów realizowano przez zmianę: liczby składników wyjściowych, udziału składników wyjściowych oraz zastosowanie porowatych wyprasek lub porowatych spieków do infiltracji. W przypadku zastosowania procesu infiltracji do wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej najistotniejszym zagadnieniem jest stopień wypełnienia kapilar przez infiltrującą ciecz. Parametr ten decyduje o końcowych własnościach kompozytu oraz o możliwości zastosowania danego materiału w technice.

10.1 Własności porowatych kształtek

10.1.1 Własności porowatych wyprasek

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 8.1 oraz na rys. 8.1 określono wpływ poszczególnych dodatków do proszku stali szybkoctnącej gatunku M3/2 w postaci proszków: Cu, grafitu, Fe i WC na gęstość względną i porowatość wyprasek.

Wpływ dodatków Cu i C na gęstość względną wyprasek przedstawiono na rysunku 10.1.

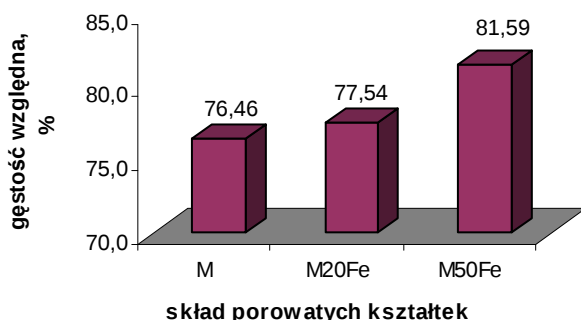


Rys 10.1 Wpływ dodatku miedzi i grafitu na gęstość względną wyprasek ze stali szybkoctnącej

Gęstość względną wyprasek ze stali szybkoctnącej M o kształcie prostopadłościennym wynosi 76,46%. Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybkoctnącej M 7,5% proszku miedzi powoduje zwiększenie zgęszczalności tych mieszanek względem

zagęszczalności proszku M3. Miedź jako materiał znacznie bardziej plastyczny ułatwia zagęszczenie wyprasek. Dodatek grafitu nieznacznie wpływa na zwiększenie gęstości względnej wyprasek w porównaniu do wyprasek ze stali szybko tnącej M, grafit ułatwia zagęszczanie wyprasek, gdyż działa podczas prasowania jak środek poślizgowy.

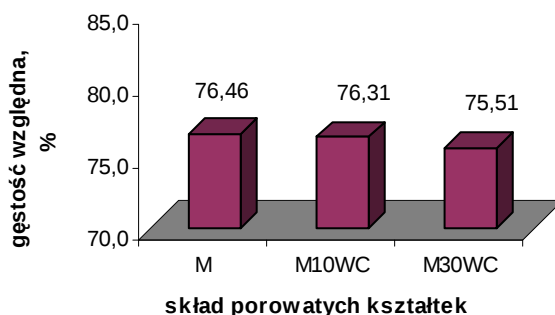
Wpływ dodatku Fe na gęstość względną wyprasek przedstawiono na rysunku 10.2.



Rys 10.2 Wpływ dodatku żelaza na gęstość względną wyprasek ze stali szybko tnącej

Dodatek 20 i 50% proszku żelaza do stali szybko tnącej, ze względu na większą plastyczność proszku żelaza oraz nieregularny kształt cząstek, powoduje w zależności od zawartości żelaza zwiększenie gęstości względnej wyprasek prasowanych pod ciśnieniem 800 MPa.

Wpływ dodatku węgla wolframu WC na gęstość względną wyprasek przedstawiono na rysunku 10.3.



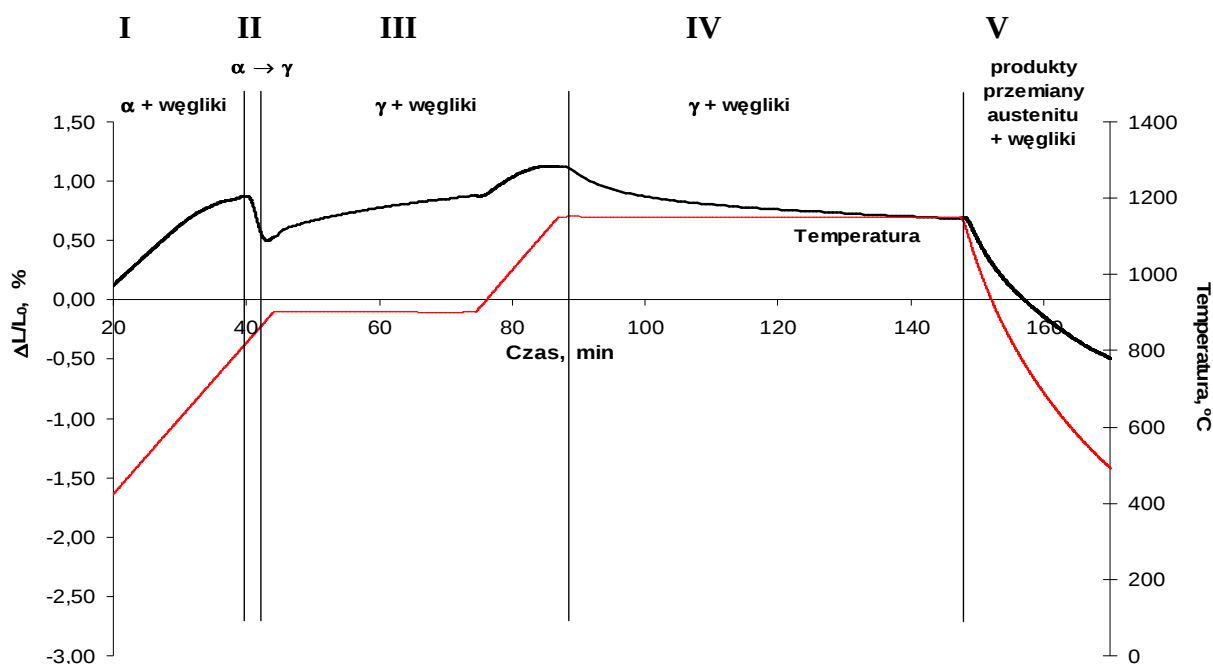
Rys 10.3 Wpływ dodatku węgla wolframu WC na gęstość względną wyprasek ze stali szybko tnącej

Dodatek 10% lub 30% bardzo twardego i drobnoziarnistego węgla wolframu WC powoduje nieznaczne obniżenie gęstości względnej wyprasek, tym większe im większy dodatek węgla WC.

10.1.2 Analiza dylatometryczna procesu spiekania

W celu określenia parametrów spiekania nie powodujących znacznych zmian gęstości względnej i wymiarów porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji przeprowadzono analizę dylatometryczną procesu spiekania.

Na rysunku 10.4 przedstawiono analizę dylatometrycznej krzywej spiekania kształtek ze stali szybkoctnącej M.



Rys 10.4 Dylatometryczna krzywa zmian długości kształtki z proszku M, w zależności od temperatury i czasu spiekania

Na dylatometrycznej krzywej zmian długości kształtki z proszku M (rys. 10.4) można wyróżnić pięć stadiów procesu spiekania:

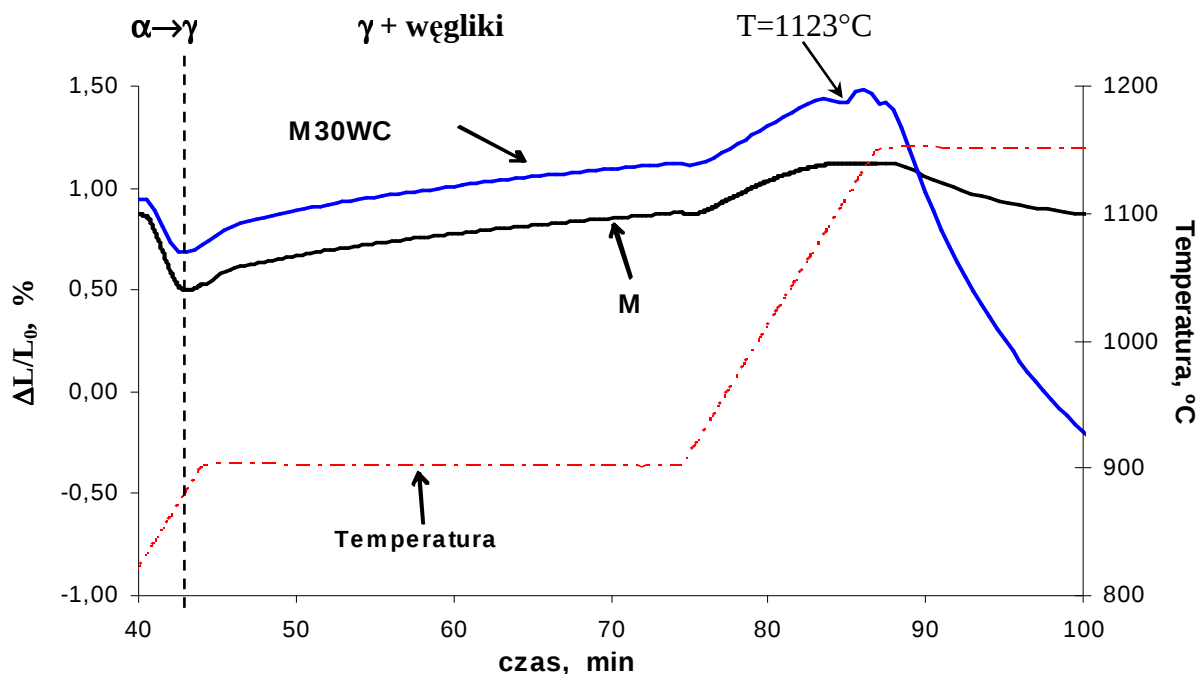
- I. w stadium pierwszym zmiany długości próbek z poszczególnych proszków wynikają głównie z ich rozszerzalności cieplnej,
- II. w stadium drugim spiekania skurcz próbek jest głównie spowodowany przemianą ferrytu w austenit,
- III. w stadium trzecim w miarę przedłużania czasu wygrzewania izotermicznego w temperaturze 900°C i wzrostu temperatury do 1150°C występuje przyrost długości próbek spowodowany rozszerzalnością cieplną oraz rozpuszczaniem się węglików typu M_6C w osnowie stali szybkoctnącej [3, 8],
- IV. w stadium czwartym występuje skurcz próbek spowodowany spiekaniem w stanie stałym,

V. w stadium piątym, podczas chłodzenia próbek zachodzi przemiana austenitu, występuje skurcz próbek spowodowany powstaniem produktów tej przemiany oraz procesem chłodzenia.

Dodatek 7,5 % miedzi do proszku stali szybko tnącej powoduje w stadium trzecim spiekania przyrost długości kształtki ze względu na wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym miedzi i niektórych składników osnowy stali szybko tnącej (rys. 8.3). Skurcz kształtek z dodatkiem miedzi w stadium czwartym spiekania wywołany jest spiekaniem z udziałem fazy ciekłej powstałej przez stopienie się miedzi w temperaturze 1083°C.

Wprowadzenie 0,3% proszku grafitu do proszku stali szybko tnącej powoduje znaczny skurcz spiekanych kształtek spowodowany spiekaniem z udziałem fazy ciekłej, powstałej w wyniku oddziaływania grafitu ze stalą szybko tnącą (rys. 8.4).

Dodatek 30% węgla wolframu WC do proszku stali szybko tnącej powoduje istotne zmiany wymiarów i gęstości względnej kształtek w porównaniu do kształtek ze stali szybko tnącej. Pozwala to przypuszczać, że w spiekanej kształtce pojawia się faza ciekła, powodująca zagęszczenie. Powiększony fragment krzywej dylatometrycznej spieków M i M30WC przedstawiono na rys. 10.5.



Rys 10.5 Dylatometryczne krzywe zmian długości $\Delta L/L_0$ kształtek z proszków M oraz M30WC w zależności od temperatury i czasu spiekania w zakresie temperatur $850^\circ\text{C} \div 1150^\circ\text{C}$

Spadek długości próbek we wstępnym okresie nagrzewania wynika jest cechą stosowanego dylatometru. Analizując krzywe dylatometryczne procesu spiekania wyprasek z mieszanek proszku M30WC (rys. 8.5 i 10.5), stwierdzono występowanie dodatkowego pików na krzywej zmian długości tych kształtek, w porównaniu do krzywej spiekania dla stali M. Charakter zmian wymiarów kształtki wskazuje na pojawienie się w spiekany układzie fazy ciekłej. Temperatura początku przyrostu długości kształtki wynosi 1123°C (rys. 10.5). Rentgenowska analiza fazowa (rys. 8.11) oraz badania struktury spieków przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego (rys. 8.9) wykazały, że na powierzchni cząstek stali, w wyniku reakcji dodatku węgla WC z osnową stali szybkołączącej oraz rozpuszczania się węgla WC, powstaje węgiel typu M_6C o złożonym składzie chemicznym $Fe_3W_3C-Fe_4W_2C$ (rys. 8.9 i 8.11). Według opracowań literaturowych [3, 8] dodatek WC do kompozytów na osnowie stali szybkołączących nie powoduje powstania węgla typu W_2C , jednocześnie w pracach tych wykazano, że żelazo oraz pierwiastki stopowe zawarte w stali, takie jak Mo, Co, W i Cr mają wpływ na rozpuszczanie się węgla WC [8]. Najsilniejszy wpływ na szybkość reakcji osnowy stali szybkołączącej z węglem wolframu WC oraz rozpuszczanie się węgla WC wywiera molibden, który w czasie spiekania kształtek ze stali szybkołączącej z dodatkiem proszku węgla wolframu WC dyfunduje w kierunku powierzchni międzyfazowej węgiel wolframu WC ze stałą szybkołączącą. Powstały w wyniku reakcji i rozpuszczania węgiel typu M_6C nie stanowi bariery dyfuzyjnej dla wolframu i molibdenu, natomiast hamuje dyfuzję chromu [8].

Analiza dylatometryczna procesu spiekania porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji pozwoliła ustalić temperaturę spiekania w próżni na 1150°C. Stosowana temperatura spiekania pozwala uzyskać porowate kształtki, odznaczające się porowatością całkowitą większą od 15%, co umożliwia zastosowanie ich do wytwarzania kompozytów na osnowie stali szybkołączącej metodą infiltracji.

10.1.3 Własności porowatych spieków

Spiekanie porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji prowadzono w temperaturze 1150°C przez jedną godzinę w atmosferze próżni. Zastosowana temperatura spiekania była niższa od optymalnej temperatury spiekania dla stali szybkołączącej gatunku M3/2 o około 100°C [20]. Przyrost gęstości względnej poszczególnych kształtek w czasie spiekania wynosił od około 1 do 6 % (tabela 8.2, rys. 8.6).

Zgodnie z przyjętymi założeniami spiekanie powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości względnej kształtek ze stali szybko tnącej M. Przyrost gęstości względnej kształtek z dodatkiem 7,5% miedzi w wyniku spiekania w temperaturze 1150°C wynosi około 1 %. Według danych literaturowych równowagowa rozpuszczalność miedzi w osnowie stali szybko tnącej w temperaturze 1150°C wynosi około 6% [20]. Wynika z tego, że w warunkach spiekania udział fazy ciekłej potrzebnej do zagęszczenia kształtek jest zbyt mały i nie powoduje istotnej aktywacji procesów powodujących zwiększenie gęstości spieków.

Według danych literaturowych dodatek 0,3 % grafitu powoduje obniżenie temperatury spiekania o ponad 100°C, czyli do temperatury ok. 1150°C. Spiekanie kształtek ze stali szybko tnącej z dodatkiem 0,3%C nie powoduje istotnych zmian gęstości w czasie spiekania w przeciwieństwie do spiekania kształtek w dylatometrze, co może wynikać ze zużycia części dodatku węgla do redukcji tlenków oraz różnicy ciśnienia próżni w komorze pieca VFC 025 i w dylatometrze.

Dodatek 20% i 50% żelaza do proszku stali szybko tnącej nie powoduje znaczących zmian gęstości oraz wymiarów kształtek w czasie spiekania. Spiekanie zachodzi w stanie stałym. W czasie spiekania występuje dyfuzja węgla i pierwiastków stopowych ze stali do żelaza, co potwierdzają pomiary mikrotwardości zamieszczone w tabeli 9.5 oraz wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej, zamieszczone na rys. 9.42.

Dodatek 10% i 30% węgla wolframu WC do proszku stali szybko tnącej powoduje aktywację procesu spiekania kształtek M10WC oraz M30WC oraz istotne zmiany ich wymiarów. Spiekanie kształtek M30WC powoduje zwiększenie gęstości względnej z 75,5% do 81,5%. W czasie spiekania występuje rozpuszczanie oraz reakcja dodatku węgla wolframu WC z osnową stali szybko tnącej, co powoduje występowanie przejściowej fazy ciekłej, odpowiedzialnej za zagęszczenie spieków M30WC.

10.2 Morfologia kapilar porowatych kształtek

Kapilary w porowatych wypraskach i spiekach z proszków stanowią labirynt kanalików o złożonym kształcie oraz zmiennej geometrii przekroju na całej ich długości.

Wypraski

Z obserwacji przełomów wyprasek wynika, że są one pozbawione mostków formujących się podczas prasowania, które utrudniają przebieg infiltracji. Głównym czynnikiem decydującym o wielkości i morfologii kapilar w wypraskach jest szeroki zakres

wielkości cząstek oraz nieregularny kształt stosowanego proszku stali szybko tnącej gatunku M3/2 oraz wielkość ich porowatości (rys. 8.12 a). Cząstki proszku stali M3/2 (rys. 7.2) odznaczają się nieregularnym kształtem oraz gładką powierzchnią, są prawie pozbawione chropowatości. Dodatek 7,5% miedzi, w większym stopniu, niż grafit wpływa na zwiększenie gęstości wyprasek prasowanych pod ciśnieniem 800MPa. Podobnie jak w przypadku dodatku grafitu, dodatek miedzi przyczynia się do zmniejszenia wielkości kapilar (rys. 8.13a), a ponadto, cząstki proszku miedzi lokują się w przestrzeniach między cząstkami proszku stali powodując dodatkowe zmiany morfologii kapilar, od mniej złożonej w wypraskach M i M0,3C (rys. 8.14a) do bardziej złożonej w wypraskach z mieszanek M7,5Cu (rys. 8.13a). Dodatek do proszku stali szybko tnącej 0,3% grafitu nie wpływa istotnie na zmianę morfologii kapilar wyprasek M0,3C (rys. 8.14a). Grafit powoduje jednak niewielkie zwiększenie gęstości wyprasek, co może powodować zmniejszenie wielkości kapilar.

Dodatek 20% i 50% żelaza gatunku NC 100.24, który odznacza się nieregularnym kształtem cząstek oraz zbliżonym rozkładem wielkości cząstek w porównaniu do proszku stali szybko tnącej, nie wpływa znacząco na zmianę morfologii kapilar wyprasek M20Fe i M50Fe (rys. 8.15a i 8.16a). Dodatek żelaza do stali szybko tnącej M3 powoduje zwiększenie gęstości kształtek w czasie prasowania, co ma wpływ na zmniejszenie wielkości kapilar.

Dodatek 10% i 30% węgla wolframu WC powoduje zmniejszenie wymiarów kapilar wyprasek M10WC oraz M30WC (rys. 8.17a i 8.18a), co wynika z równomiernego rozmieszczenia dodatku proszku węgla wolframu w przestrzeniach między cząstkami proszku stali szybko tnącej oraz zwiększenie chropowatości powierzchni kapilar i ich krętości. Kapilary w tych kształtkach są rozmieszczone bardziej równomiernie w porównaniu do kształtek bez dodatku węgla wolframu, charakteryzują się też mniejszym zróżnicowaniem ich wielkości.

Spieki

Spiekanie wyprasek w temperaturze 1150°C wywołuje bardzo istotne zmiany morfologii kapilar w kształtkach ze stali M, na powierzchni cząstek proszku wydzielili się drobne węgliki, powodując znaczne zwiększenie chropowatości powierzchni kapilar (rys. 8.12b).

W kształtkach spiekanych z mieszanek proszków stali z dodatkiem 7,5% miedzi występują duże zmiany morfologii kapilar (rys. 8.13b) wywołane stopieniem się miedzi, jej rozplływaniem się po powierzchni cząstek proszku stali szybko tnącej i przebiegiem procesu rozpuszczania i wydzielania.

Na przełomach kształtek z mieszanek proszków M0,3C widoczne są zerwane złącza pomiędzy cząstkami proszku stali (rys. 8.14b), które powstały pod wpływem aktywacji procesu spiekania za pomocą dodatku grafitu. Morfologia kapilar porowatych spieków z dodatkiem grafitu M0,3C nie różni się istotnie od morfologii kapilar wyprasek (rys. 8.14).

Spiekanie kształtek z dodatkiem 20 i 50% żelaza powoduje zwiększenie ilości złącz pomiędzy cząstkami żelaza i stali. Morfologia kapilar porowatych spieków z dodatkiem żelaza M20Fe i M50Fe nie różni się istotnie od morfologii kapilar wyprasek (rys. 8.15b i 8.16b).

Spiekanie kształtek ze stali M z dodatkiem 10% i 30% węgla WC powoduje zmniejszenie chropowatości i zróżnicowania wielkości ich kapilar w porównaniu do wyprasek z mieszanek tych proszków (rys. 8.17b i 8.18b). Cząstki proszku stali szybkoognącej w spiekach z dodatkiem 30% WC pokryte są warstwą węgla M_6C z rozmieszczonymi wewnątrz nierozpuszczonymi węglkami WC (rys. 8.18b).

10.3 Wybrane własności fizyczne i mechaniczne infiltrowanych kompozytów

10.3.1 Stopień wypełnienia kapilar, gęstość i porowatość kompozytów

Efektywność infiltracji oceniano na podstawie badań stopnia wypełnienia kapilar, porowatości i gęstości kompozytów.

Objętości kompozytów początkowo wyznaczono metodą geometryczną i metodą Archimedes'a dla co najmniej 15 kształtek. W związku z tym, że nie obserwowano różnic wyników oznaczania objętości pomiędzy obydwojema metodami pomiarów, do wyznaczania objętości kształtek stosowano metodę geometryczną.

Stopień wypełnienia kapilar miedzią po procesie infiltracji, obliczony wg wzoru (19), mieści się w przedziale $70 \div 80\%$ (tabela 9.1 i rys. 9.1). Stopień wypełnienia kapilar należy rozpatrywać indywidualnie dla poszczególnych grup kompozytów.

W przypadku kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek lub spieków ze stali M3, stopień wypełnienia kapilar infiltrowanego spieku jest większy o ok. 1% od infiltrowanej wypraski. Różnica na korzyść infiltrowanych spieków może wynikać z redukcji tlenków na powierzchni cząstek stali w czasie spiekania, co powoduje odsłonięcie czystych metalicznych powierzchni lepiej zwilżalnych przez ciekłą miedź, ułatwiających przebieg infiltracji. Chropowatość powierzchni cząstek stali szybko tnącej może wpływać także na zwiększenie ciśnienia kapilarnego w czasie infiltracji w wyniku zmniejszenia promienia kapilar. Dodatek 7,5% Cu do porowatych kształtek M7,5Cu nie wpływa korzystnie na zwiększenie stopnia wypełnienia kapilar, który jest zbliżony do stopnia wypełnienia kapilar w kompozytach otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek lub spieków ze stali M3. Są prawdopodobne dwa powody tego zjawiska:

1. zwiększenie wymiarów i zmniejszenie chropowatości kapilar pod wpływem ciekłej miedzi w procesie spiekania kształtek, a w wypraskach - podczas nagrzewania do infiltracji,
2. nieznaczne zmniejszenie porowatości kształtek w czasie prasowania pod ciśnieniem 800MPa, pod wpływem dodatku proszku miedzi.

Dodatek do stali 0,3% węgla w postaci grafitu powoduje zmniejszenie stopnia wypełnienia kapilar w wypraskach. Węgiel w czasie nagrzewania wyprasek do temperatury infiltracji częściowo zostaje zużyty na redukcję tlenków, natomiast pozostała część, jeśli nie

rozpuści się w stali, może powodować pogorszenie zwilżalności. Grafit natomiast powoduje zwiększenie stopnia wypełnienia kapilar w spiekach. W czasie spiekania kształtek do infiltracji częściowo zostaje on zużyty na redukcję tlenków na powierzchni cząstek proszku stali szybko tnącej, a pozostały dyfunduje do stali wzbogacając ją w węgiel.

Dodatek 20% żelaza do proszku stali szybko tnącej powoduje nieznaczne obniżenie stopnia wypełnienia kapilar, natomiast dodatek 50% żelaza wpływa na zwiększenie stopnia wypełnienia kapilar wyprasek i spieków. Skrajny kąt zwilżania pomiędzy żelazem a miedzią w temperaturze infiltracji 1150°C jest bliski zeru [67]. Stopień wypełnienia kapilar infiltrowanych kompozytów z dodatkiem żelaza jest nieznacznie większy w przypadku infiltrowanych wyprasek.

Nieznacznie mniejszy stopień wypełnienia kapilar osiągnięto podczas infiltracji wyprasek jak i spieków ze stali szybko tnącej z dodatkiem 10% WC. Dodatek 30% węgliku wolframu WC do stali szybko tnącej nie spowodował obniżenia stopnia wypełnienia kapilar. Skrajny kąt zwilżania węgliku wolframu przez miedź wynosi około 50°, co oznacza że jest przez nią zwilżany. Dodatek 30% węgliku WC w porowatych wypraskach rozmieszcza się w przestrzeniach między cząstkami stali powodując powstanie wąskich kapilar (rys. 8.18a) i zwiększenie ciśnienia kapilarnego, a przez to zwiększenie stopnia wypełnienia kapilar. Węglik WC powoduje równocześnie aktywację procesu spiekania stali i zwiększenie gęstości spieków (rys. 8.5 i 8.6, tabela 8.2), co prawdopodobnie jest przyczyną mniejszego stopnia wypełnienia kapilar w infiltrowanych kompozytach z kształtek spiekanych w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek.

Metodą infiltracji miedzi do porowatych wyprasek i spieków ze stali szybko tnącej M3 oraz stali szybko tnącej M3 z dodatkami Cu, C, Fe oraz węgliku wolframu WC można uzyskać kompozyty o gęstości zbliżonej do gęstości teoretycznej, sięgającej 96,5% ÷ 98,0% (tabela 9.1 i rys. 9.2). Różnice gęstości względnej kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek lub spieków są nieznaczne i zazwyczaj nie przekraczają 0,5%.

W czasie infiltracji rejestrowano zmiany objętości kompozytów. Zmiany wymiarów kształtek w trakcie infiltracji mieszczą się w przedziale 0,4 ÷ 4%. Analizując dane przedstawione w tabeli 9.1 i na rys. 9.2 można stwierdzić, że mniejsze zmiany wymiarów powoduje infiltracja miedzią wyprasek w porównaniu ze zmianami przy infiltracji spieków. Wyjątkiem są infiltrowane spieki z dodatkiem 50% żelaza. Kompozyty z infiltrowanych wyprasek M, M10WC, M7,5Cu oraz M0,3C odznaczają się większą gęstością względną od kompozytów z infiltrowanych spieków, a w przypadku kompozytów z porowatych kształtek

M20Fe, M50Fe oraz M30WC większą gęstością odznaczają się infiltrowane kompozyty ze spieków. Największe zmiany wymiarów występują w trakcie infiltracji miedzi do porowatych wyprasek i spieków z dodatkiem 10% i 30% węgla wolframu. Zjawisko to można tłumaczyć, podobnie jak w przypadku spiekania kształtek M10WC i M30WC reakcją na styku osnowa stali – węgiel wolframu oraz rozpuszczaniem dodatku węgla wolframu. Przedstawione na rysunku 9.5, summaryczne dane dotyczące zmian objętości kształtek w wyniku spiekania i infiltracji pokazują, że w przypadku kompozytów z dodatkiem 30% WC, zmiany wymiarów kształtek w całym procesie technologicznym mogą sięgać nawet około 12%.

10.3.2 Twardość infiltrowanych kompozytów

Analizując przedstawione w tabeli 9.3 i na rys 9.6 wyniki pomiarów twardości metodą Brinella można stwierdzić, że większą twardość mają kompozyty otrzymane w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek, co wynika ze zużycia części węgla zwartego w stali szybko tnącej do redukcji tlenków na powierzchni cząstek w czasie procesu spiekania. Dodatek elementarnego proszku miedzi powoduje zmniejszenie twardości infiltrowanych wyprasek, co jest związane ze zwiększeniem zawartości miedzi w kompozycie. Twardość infiltrowanych spieków z mieszanek proszków M7,5Cu nie ulega obniżeniu w wyniku zastosowania procesu spiekania przed infiltracją i jest większa od twardości infiltrowanych kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do porowatych spieków ze stali M3. Dodatek 0,3% grafitu powoduje zwiększenie twardości kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek o blisko 100 HB w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek ze stali M. Część dodatku węgla zostaje zużyta do redukcji tlenków w czasie nagrzewania kształtki do temperatury infiltracji, przez co nie występuje zubożenie osnowy stali w węgiel, a pozostała część grafitu wzbogaca osnowę stali szybko tnącej w węgiel, co w konsekwencji powoduje tak znaczące zwiększenie twardości. Infiltrowane kompozyty ze spieków z dodatkiem 0,3% grafitu także odznaczają się wyższą twardością w porównaniu do infiltrowanych kompozytów ze spieków M.

Dodatek 20% i 50% żelaza do stali powoduje obniżenie twardości infiltrowanych kompozytów wykonanych z wyprasek i spieków, tym większe im większa jest zawartość żelaza. Obniżenie twardości wynika ze znacznie niższej twardości żelaza, od twardości stali szybko tnącej. Pomiary mikrotwardości cząstek żelaza oraz cząstek stali szybko tnącej wykazały dyfuzję węgla i pierwiastków stopowych ze stali do ziarn żelaza (tabela 9.5), która

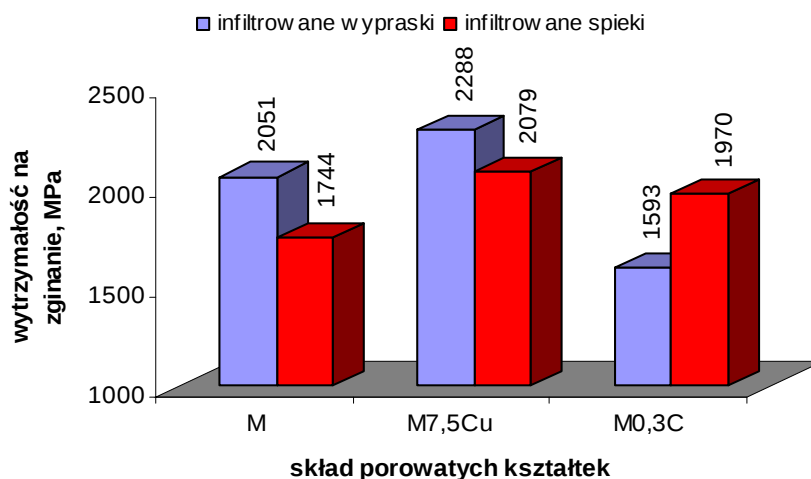
powoduje wzrost twardości żelaza przy granicy kontaktowej stal szybko tnąca – żelazo oraz nieznaczne zmniejszenie mikrotwardości cząstek stali.

Dodatek 10% lub 30% węgla wolframu powoduje istotne zwiększenie twardości infiltrowanych kompozytów M10WC i M30WC. Zwiększenie twardości kompozytów M10WC i M30WC wynika z wyższej twardości węgla wolframu oraz powstania dodatkowych węglików typu M_6C w wyniku reakcji dodatku węgla WC z osnową stali oraz rozpuszczania węgla wolframu WC. W przypadku kompozytów z dodatkiem węgla WC, obserwowano mniejsze zmiany twardości infiltrowanych spieków, w porównaniu do zmian twardości infiltrowanych wyprasek. Można to tłumaczyć tym, że część węgla uwolnionego w wyniku rozpuszczania węgla WC zostaje zużyty do redukcji tlenków w czasie spiekania, zmniejszając zubożenie osnowy stali w węgiel.

10.3.3 Wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Zakres wpływu procesu spiekania porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów należy rozpatrywać oddzielnie dla poszczególnych grup kompozytów w zależności, od zastosowanych dodatków stopowych.

Wpływ dodatku 7,5% Cu i 0,3% C na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, M7,5Cu oraz M0,3C przedstawiono na rysunku 10.6.

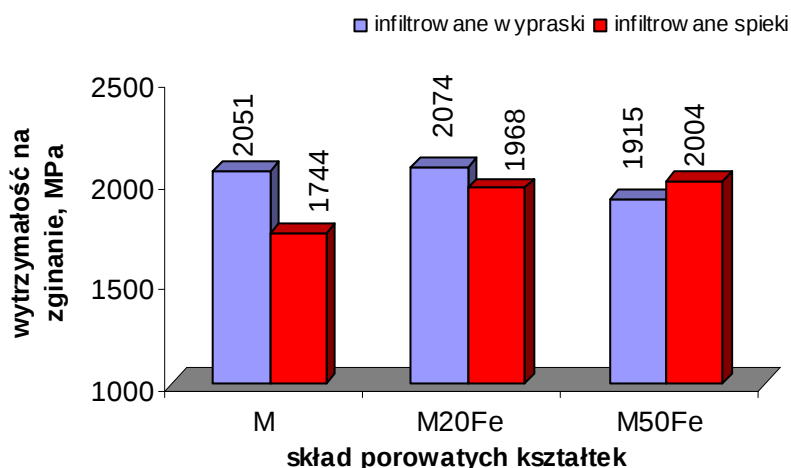


Rys 10.6 Wpływ dodatku miedzi i grafitu na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Wytrzymałość na zginanie kompozytów ze stali szybko tnącej M3 otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek wynosi 2051 MPa, jest znacznie większa od wytrzymałości infiltrowanych kompozytów ze spieków z tej stali (rys. 10.6). Powodem tego

jest zmniejszenie zawartości węgla w osnowie stali, który zostaje zużyty w czasie spiekania do redukcji tlenków oraz niższą o ok. 1% gęstością względną tych kompozytów. Dodatek 7,5% miedzi korzystnie wpływa na wytrzymałość na zginanie kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek i spieków, co wynika ze zwiększenia zawartości miedzi w kompozytach do około 26%. W przypadku infiltrowanych kompozytów z wyprasek M7,5Cu uzyskano średnie wyniki wytrzymałości na zginanie ok. 2300 MPa, czyli o ponad 200 MPa więcej od infiltrowanych kompozytów z wyprasek ze stali szybko tnącej M. Dodatek 0,3% grafitu znacznie obniża wytrzymałość na zginanie kompozytów z infiltrowanych wyprasek M0,3C, natomiast zwiększa wytrzymałość infiltrowanych kompozytów ze spieków M0,3C w porównaniu do infiltrowanych kompozytów ze spieków M. Niski stopień wypełnienia kapilar w infiltrowanych kompozytach z wyprasek M0,3C oraz stosunkowo niska wytrzymałość na zginanie tych kompozytów może wskazywać, że część grafitu pozostała w kształtkach w postaci oddzielnych cząstek grafitu. Proszek grafitu przedstawiony na rys. 7.9 charakteryzuje się płatkowym kształtem o ostrych krawędziach, mogącym stanowić karb, gdzie zarodkują pęknięcia w czasie próby zginania, obniżając wytrzymałość na zginanie. Zwiększenie wytrzymałości na zginanie infiltrowanych spieków M0,3C może wynikać z wzbogacenia osnowy stali szybko tnącej w węgiel w obszarach przy granicach cząstek oraz zużycia części dodatku grafitu do redukcji tlenków w czasie spiekania.

Wpływ dodatku 20% i 50% żelaza na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, M20Fe oraz M50Fe przedstawiono na rysunku 10.7.

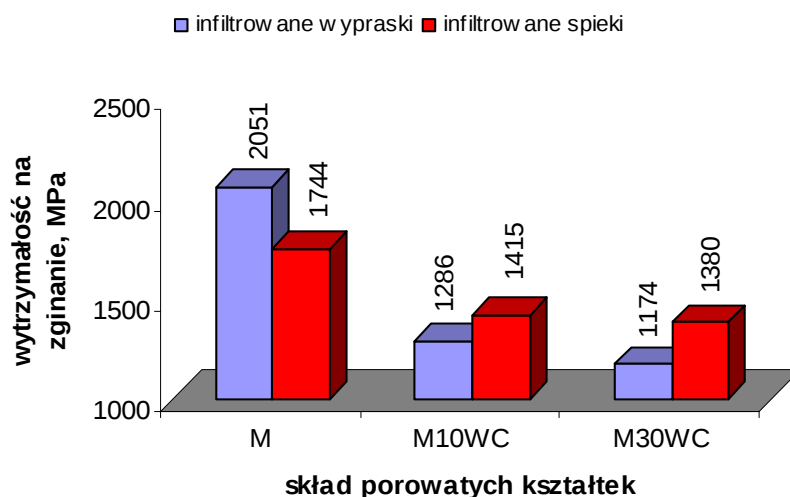


Rys 10.7 Wpływ dodatku żelaza na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Dodatek 20% i 50% żelaza nie powoduje obniżenia wytrzymałości na zginanie infiltrowanych wyprasek. Spiekanie porowatych kształtek z dodatkiem 20% żelaza przed

procesem infiltracji powoduje obniżenie wytrzymałości na zginanie kompozytów. Wytrzymałość na zginanie kompozytów z dodatkiem 50% żelaza zwiększa się w wyniku zastosowania spiekania do wytwarzania porowatych kształtek do infiltracji, co może być spowodowane dyfuzją węgla i pierwiastków stopowych ze stali szybkoctnącej do żelaza i dużą plastycznością żelaza w porównaniu do stali szybkoctnącej. Obserwacja przełomów spieków stali z dodatkiem 50% żelaza wykazała powstanie złączy między cząstkami proszku żelaza (rys. 8.14b).

Wpływ dodatku 10% i 30% węgla wolframu WC na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, M10WC oraz M30WC przedstawiono na rysunku 10.8.



Rys 10.8 Wpływ dodatku węgla wolframu WC na wytrzymałość na zginanie infiltrowanych kompozytów

Dodatek 10% i 30% węgla wolframu WC powoduje znaczne obniżenie wytrzymałości na zginanie kompozytów otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do porowatych wyprasek i spieków w porównaniu do infiltrowanych kompozytów ze stali M3. Zastosowanie procesu spiekania porowatych kształtek do infiltracji powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów M10WC i M30WC w porównaniu do kompozytów z infiltrowanych wyprasek. Także zwiększenie zawartości WC powoduje obniżenie wytrzymałości na zginanie.

10.3.4 Odporność na zużycie cierne i współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów

Pomiar odporności na zużycie cierne oraz współczynnika tarcia pozwala na klasyfikację infiltrowanych kompozytów pod względem wielkości zużycia. Pomiary prowadzono przy zastosowaniu testera typu T05 opracowanego i produkowanego przez Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu. Właściwe pomiary odporności na zużycie cierne oraz współczynnika tarcia poprzedził szereg prób znalezienia optymalnych warunków tarcia, polegających na ustaleniu drogi tarcia oraz siły nacisku. Testy przeprowadzono na Wydziale Mechanicznym Politechniki Krakowskiej w pracowni Pana prof. Jana Kaziora.

Odporność na zużycie cierne jest charakteryzowana przez ubytek masy poszczególnych kompozytów. Analizując wyniki przedstawione w tabeli 9.5 i na rys. 9.8 można stwierdzić, że poza kompozytami M7,5Cu i M0,3C większą odpornością na zużycie cierne charakteryzują się infiltrowane kompozyty z wyprasek. Ubytek masy podczas testu infiltrowanych kompozytów ze spieków jest w wielu przypadkach ponad dwukrotnie większy niż w przypadku infiltrowanych kompozytów z wyprasek.

Dodatek 7,5% proszku miedzi do proszku stali szybko tnącej w określonych warunkach tarcia powoduje około dziesięciokrotne zwiększenie ubytku masy infiltrowanych wyprasek oraz znaczne zwiększenie współczynnika tarcia w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek z proszku samej stali szybko tnącej M, co wynika ze zwiększonego udziału miedzi w infiltrowanych wypraskach oraz obecności w mikrostrukturze infiltrowanych kompozytów dużych obszarów miedzi. Odporność na zużycie cierne oraz współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów ze spieków M7,5Cu jest zbliżony do tych własności infiltrowanych kompozytów ze spieków ze stali M. Dodatek 0,3% grafitu powoduje zmniejszenie odporności na zużycie cierne kompozytów z infiltrowanych wyprasek M0,3C, ubytek masy w porównaniu do infiltrowanych wyprasek ze stali M3 jest większy sześciokrotnie (rys. 9.8). Może to wynikać z obecności cząstek grafitu, odznaczającego się dobrymi własnościami ślizgowymi, w strukturze infiltrowanych kompozytów z wyprasek M0,3C. W przypadku infiltrowanych kompozytów ze spieków M0,3C obserwowano zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie oraz nieznaczne zwiększenie współczynnika tarcia, które może wynikać ze wzbogacenia osnowy stali szybko tnącej w węgiel.

Dodatek 20% lub 50% żelaza nie powoduje obniżenia odporności na zużycie cierne infiltrowanych kompozytów z wyprasek w określonych warunkach procesu tarcia. Spiekanie kształtek przeznaczonych do infiltracji powoduje około dziesięciokrotne zwiększenie ubytku masy infiltrowanych kompozytów z tych kształtek. Kompozyty te odznaczają się także

wyższym współczynnikiem tarcia. Zmniejszenie odporności na zużycie cierne infiltrowanych spieków z dodatkiem żelaza można wiązać ze zmniejszeniem twardości tych kompozytów oraz zubożeniem osnowy stali szybkotnącej w węgiel i pierwiastki stopowe, które dyfundowały do cząstek żelaza w czasie spiekania, powodując wzrost twardości żelaza tylko przy granicach żelazo – stal.

Największą odpornością na zużycie cierne charakteryzują się infiltrowane kompozyty z dodatkiem 10% lub 30% węgliku wolframu. Spiekanie porowatych kształtek M10WC i M30WC przed infiltracją wpływa nieznacznie, w porównaniu do innych grup kompozytów, na zwiększenie ubytku masy infiltrowanych kompozytów z tych spieków. Zwiększenie odporności na ścieranie połączone jest ze zwiększeniem współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów M10WC oraz M30WC, co jest wynikiem obecności w strukturze twardego i odpornego na ścieranie węgliku WC. Rozpuszczanie węgliku WC oraz reakcja na styku węgliku wolframu i osnowy stali szybkotnącej w czasie spiekania powoduje tylko nieznaczne zmniejszenie odporności na zużycie cierne oraz zwiększenie współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów.

Obserwacje powierzchni podlegających kontaktowi tribologicznemu infiltrowanych kompozytów ze spieków M, M7,5Cu M50Fe oraz M30WC (rys. 9.10÷9.13) pozwalają zauważyć różnice w mechanizmie ich zużycia. Na powierzchni badanych kompozytów poddanej tarcia można zaobserwować cząstki węglików, które uległy wykruszeniu w wyniku kontaktu tribologicznego. Cząstki te działają jako ścierniwo, zwiększając współczynnik tarcia badanych kompozytów. W przypadku infiltrowanego kompozytu M (rys. 9.10) można zidentyfikować dwa mechanizmy, którymi zachodzi zużycie ścierne: mikroskrawanie oraz rysowanie. W przypadku infiltrowanych kompozytów ze spieków M najintensywniej zachodziło rysowanie, czyli tworzenie rys poprzez odsuwanie materiału na boki. Dodatek miedzi do stali szybkotnącej (rys. 9.11) powoduje zwiększenie znaczenia mikroskrawania w zużyciu tribologicznym tego kompozytu, czego potwierdzeniem jest także największy współczynnik tarcia spośród wszystkich badanych kompozytów. W przypadku infiltrowanych kompozytów ze spieków M50Fe (rys. 9.12) na powierzchni kontaktu tribologicznego można zaobserwować płynięcie materiału próbki, głównie żelaza, w kierunku szlifowania, co może sugerować adhezyjny mechanizm zużycia. Cząstki stali szybkotnącej w tych kompozytach podlegają ścieraniu przez rysowanie i mikroskrawanie. Na powierzchni infiltrowanych kompozytów ze spieków M30WC poddanej próbie odporności na zużycie cierne (rys. 9.13), oprócz zużycia ciernego przez rysowanie i mikroskrawanie można zaobserwować charakterystyczne „białe plamy” w których powstaje biała warstwa [82].

10.3.5 Odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach

Analizy procesu utleniania metodą termogravimetryczną, za pomocą analizatora METTLER przeprowadzono dla wybranych grup infiltrowanych kompozytów: M, M50Fe oraz M7,5Cu. W zakresie temperatur 20°÷500°C nie obserwowano istotnych przyrostów masy utlenianych próbek proszków z infiltrowanych kompozytów. Proces utleniania infiltrowanych kompozytów z wyprasek M, M50Fe i M7,5Cu rozpoczyna się temperaturze około 500°C. W infiltrowanych kompozytach M7,5Cu występuje najszybszy przyrost masy podczas nagrzewania w zakresie temperatur 700°÷900°C (rys. 9.17 – krzywa DTA) w wyniku tworzenia się tlenku miedzi Cu_4O_3 . Nagrzewanie proszku z infiltrowanego kompozytu M7,5Cu powyżej temperatury 900°C nie powoduje już istotnego przyrostu masy. Analiza procesu utleniania infiltrowanych kompozytów z wyprasek M7,5Cu wykazała niekorzystny wpływ zwiększonej zawartości miedzi na odporność tych kompozytów na utlenianie w podwyższonych temperaturach.

Dodatek 50% żelaza do stali szybkotnącej korzystnie wpływa na odporność na utlenianie infiltrowanego kompozytu z wypraski M50Fe. Proces utleniania tych kompozytów rejestrowany prze przyrost masy proszku z infiltrowanego kompozytu z wypraski M50Fe przebiega najwolniej w porównaniu do kompozytów M i M7,5Cu. Na krzywej DTA podczas nagrzewania powyżej temperatury 500°C nie występuje pik, charakterystyczny dla procesu utleniania pozostałych infiltrowanych kompozytów z wyprasek M i M7,5Cu.

Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej produktów utleniania kompozytu z infiltrowanej wypraski ze stali szybkotnącej M (rys. 9.18), że podczas utleniania w zakresie temperatur 20°C÷1000°C tworzą się tlenki Fe_2O_3 , Fe_2MoO_4 , Fe_2CuO_4 oraz Cu_4O_3 .

10.4 Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów

Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów wynika ściśle ze stosowanej technologii ich wytwarzania oraz rodzaju i udziału zastosowanych dodatków miedzi, grafitu, żelaza oraz węgla wolframu WC. W przypadku niniejszej pracy stosowano dwa sposoby wytwarzania porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji, czyli sposobem prasowania lub sposobem prasowania i spiekania. Strukturę kompozytów, podobnie jak i inne własności kompozytów, badano w stanie po chłodzeniu wraz z piecem.

Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M (rys 9.19 i 9.20) składa się z drobnych ziarn stali szybkoctnej, oraz miedzi która wypełniła obszary między byłymi cząstkami proszku stali. Struktura ziarn stali szybkoctnej poddanej infiltracji składa się z produktów bezdyfuzyjnej przemiany austenitu z wydzielonymi wewnątrz drobnoziarnistymi węglkami typu M_6C i MC. Z rentgenowskiej analizy fazowej infiltrowanych kompozytów z wyprasek (rys. 9.49) i spieków (rys. 9.50) M oraz pomiarów mikrotwardości osnowy stali szybkoctnej w infiltrowanych kompozytach ze spieków M50Fe (tabela 9.5) wynika, że osnowa stali szybkoctnej składa się z martenzytu oznaczonego jako Fe_α oraz austenitu szczątkowego oznaczonego jako Fe_γ . Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że węgliki typu M_6C to złożony węglik Fe_3W_3C zawierające w swoim składzie chemicznym oprócz żelaza i wolframu także wanad, chrom i molibden, natomiast węgliki typu MC to węglik V_8C_7 , zawierający rozpuszczony wolfram, żelazo i chrom. Węgliki są rozmieszczone równomiernie w osnowie stali szybkoctnej i charakteryzują się zaokrąglonym kształtem (rys. 9.40a i b). Spiekanie porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji powoduje nieznaczne zwiększenie wymiaru węglików, natomiast nie wpływa wyraźnie na ich kształt. Zwiększenie wielkości węglików, zwłaszcza typu M_6C jest wynikiem procesu ich koagulacji w czasie spiekania w temperaturze $1150^\circ C$ przez 1 godzinę. Skład chemiczny węglików typu M_6C , przedstawiony na rys. 9.41 odbiega nieznacznie od danych literaturowych odnośnie składu chemicznego tych węglików w spiekanych stalach szybkoctnych [38]. Obszary miedzi w infiltrowanych kompozytach ze spieków M odznaczają się zaokrąglonym kształtem w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek, gdyż proces spiekania powoduje wygładzenie powierzchni kapilar oraz ich zaokrąglenie [64]. Obserwacje mikroskopowe granicy międzyfazowej stal szybkoctna – miedź przy pomocy mikroskopu świetlnego (rys. 9.19 i 9.20) oraz mikroskopu skaningowego (rys. 9.40) nie wykazały obecności warstwy dyfuzyjnej. Potwierdzeniem barku dyfuzji miedzi

do stali i składników ze stali do miedzi jest przedstawiona rys. 9.41 mikroanaliza rentgenowska osnowy stali szybko tnącej.

Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu (rys. 9.21 i 9.22) podobnie jak w przypadku infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, składa się z ziarn stali szybko tnącej oraz miedzi. Struktura ziarn stali szybko tnącej poddanej infiltracji składa się z produktów bezdyfuzyjnej przemiany austenitu z wydzielonymi wewnątrz drobnoziarnistymi węglnikami typu M_6C i MC. Miedź w infiltrowanych kompozytach z wyprasek M7,5Cu występuje w postaci nierównomiernie rozmieszczonych dużych obszarów, które powstały po stopieniu się dodatku proszku miedzi oraz miedzi, która wypełnia kapilary między cząstkami stali szybko tnącej. Udział miedzi w tym kompozycie jest większy i wynosi około 26%, co wpływa korzystnie na ich wytrzymałość na zginanie. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów ze spieków M7,5Cu różni się nieznacznie od kompozytów z wyprasek. Miedź w tych kompozytach występuje w postaci dużych, odizolowanych obszarów, które powstały w wyniku stopienia się dodatku miedzi w czasie spiekania porowatych kształtek. Nie obserwowano procesu fragmentacji cząstek stali szybko tnącej podczas spiekani i infiltracji.

Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek M0,3C (rys. 9.23) nie różni się istotnie od mikrostruktury infiltrowanych kompozytów z wyprasek M i składa się z ziarn stali szybko tnącej oraz miedzi. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej infiltrowanych kompozytów ze spieków M0,3C (rys. 9.51) stwierdzono zmniejszenie pików od żelaza α oraz zwiększenie pików od żelaza γ , co może sugerować zwiększenie zawartości austenitu szczątkowego w mikrostrukturze tych kompozytów. Spiekanie porowatych kształtek M0,3C przeznaczonych do infiltracji powoduje nieznaczne zwiększenie wielkości węglików (rys. 9.24). Zastosowanie porowatych spieków do infiltracji powoduje zwiększenie wielkości obszarów miedzi w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek M0,3C (rys. 9.23) oraz M (rys. 9.20).

Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M20Fe oraz M50Fe (rys. 9.25÷9.28) składa się z ziarn stali szybko tnącej z rozmieszczonymi w niej węglnikami typu MC oraz M_6C , ziarn żelaza oraz miedzi. Obserwacja mikrostruktur tych kompozytów przy pomocy mikroskopu świetlnego oraz mikroskopu skaningowego (rys. 9.33 oraz 9.42) pozwala stwierdzić brak wyraźnej granicy międzyfazowej między ziarnami stali szybko tnącej i ziarnami żelaza. Dodatkowo stwierdzono zmniejszenie zawartości węglików, głównie typu M_6C w stali szybko tnącej przy granicy kontaktowej z ziarnami żelaza, zwłaszcza w infiltrowanych kompozytach ze spieków M20Fe oraz M50Fe. Do żelaza

dyfunduje węgiel z osnowy stali szybkoctnej oraz węgiel uwolniony w wyniku rozpuszczania się węglików typu M_6C . W temperaturze $1150^{\circ}C$ nie następuje rozpuszczanie węglików typu MC. W wyniku liniowej mikroanalizy rentgenowskiej infiltrowanego kompozytu ze spieku M50Fe przedstawionej na rys. 9.42 oraz pomiarów mikrotwardości zamieszczonych w tabeli 9.5, stwierdzono dyfuzję pierwiastków stopowych ze stali do żelaza. Dyfuzja pierwiastków stopowych ze stali szybkoctnej, takich jak W, V, Mo i Cr, do żelaza jest możliwa w przypadku, gdy następuje rozpuszczanie węglików typu M_6C i MC w osnowie stali szybkoctnej. Z termodynamicznego punktu widzenia w przypadku układu stal szybkoctna – żelazo, energia tworzenia poszczególnych typów węglików rośnie w stali szybkoctnej, natomiast zmniejsza się w żelazie, co umożliwia tworzenie się węglików w żelazie [81]. W obszarze cząstek żelaza w kompozytach otrzymanych w wyniku infiltracji miedzi do spieków M20Fe i M50Fe, przy granicy kontaktowej żelazo – stal szybkoctna, powstają nieliczne pory dyfuzyjne, co stwierdzono także w badaniach spieków żelazo – stal szybkoctna [83]. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów ze spieków z dodatkiem żelaza jest bardziej gruboziarnista od mikrostruktury infiltrowanych kompozytów z wyprasek, zarówno w obszarze stali szybkoctnej jak i byłych cząstek żelaza. Miedź jest rozmieszczona wokół cząstek żelaza i wewnątrz cząstek żelaza. Infiltracja miedzi do porowatych kształtek z wyprasek i spieków M20Fe i M50Fe powoduje częściową fragmentację cząstek żelaza. Ułatwia to gąbczasta struktura proszku żelaza NC 100.24 oraz dobra zwilżalność, gdyż dwuścienny kąt zwilżania żelaza przez miedź w temperaturze $1150^{\circ}C$ jest bliski zeru [29]. Proces fragmentacji żelaza nie powoduje istotnych zmian wymiarów kompozytów w trakcie infiltracji, co pozwala na ścisłą kontrolę wymiarów kształtek w czasie procesu wytwarzania. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że w infiltrowanych kompozytach ze spieków M50Fe (rys. 9.53) zmniejsza się intensywność pików od żelaza γ oraz od węglików typu M_6C w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek M50Fe (rys. 9.52).

Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M10WC oraz M30WC (rys. 9.29 i 9.31) składa się z ziarn stali szybkoctnej, węglika wolframu WC, miedzi oraz węglika typu M_6C , który powstaje w wyniku rozpuszczania dodatku węglika wolframu i reakcji z osnową stali szybkoctnej. Dodatek węglika wolframu jest rozmieszczony nierównomiernie w mikrostrukturze kompozytów, co może wynikać ze skłonności proszku węglika wolframu do tworzenia trwałych aglomeratów, które nie ulegają rozpadowi w czasie mieszania proszków. Część dodatku węglika wolframu rozpuszcza się

w czasie nagrzewania do temperatury infiltracji w zakresie temperatur $1123^{\circ}\text{C} \div 1150^{\circ}\text{C}$ (rys. 8.5 i 10.5) i reaguje z osnową stali szybkoctnącej tworząc węgliki typu M_6C o złożonym składzie chemicznym (rys. 9.43). Porównując wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej infiltrowanego kompozytu z wypraski M30WC (rys. 9.54) do infiltrowanego kompozytu z wypraski M można stwierdzić, że zwiększa się znacząco intensywność pików od węglika zidentyfikowanego jako $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ oraz występują piki od węglika wolframu WC. Przybliżony skład chemiczny węglików $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ przedstawiono na rys. 9.43. Mikrostruktura ziarn stali szybkoctnącej składa się z produktów bezdyfuzyjnej przemiany austenitu oraz rozmieszczonych równomiernie pierwotnych węglików typu MC oraz M_6C (rys. 9.43 i 9.54). Miedź infiltruje w przestrzenie między ziarnami stali szybkoctnącej oraz do kapilar w obszarze dodatku węglika.

Spiekanie porowatych kształtek M10WC oraz M30WC powoduje zwiększenie zawartości węglika $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ w mikrostrukturze infiltrowanych kompozytów ze spieków. Powstały w wyniku rozpuszczania dodatku węglika wolframu WC i reakcji z osnową stali szybkoctnącej węglik $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ otacza obszary cząstek węglika wolframu. Wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej węglika $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (rys. 9.43 punkt 1, rys. 9.45 punkt 2) potwierdziły, że węglik $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ma identyczny skład chemiczny w infiltrowanych kompozytach ze spieków i wyprasek M30WC. Porównując badania składu chemicznego osnowy stali szybkoctnącej w infiltrowanych kompozytach ze spieku M (rys. 9.41 punkt 3) oraz infiltrowanych kompozytów ze spieków M30WC (rys. 9.45 punkt 1) można stwierdzić, że następuje zmniejszenie zawartości pierwiastków stopowych w osnowie stali szybkoctnącej w kompozytach z dodatkiem 30%WC, które dyfundują w kierunku granicy kontaktowej stal szybkoctnąca-węglik wolframu WC. Wyniki te znajdują odzwierciedlenie w danych literaturowych, dotyczących spiekania stali szybkoctnących z dodatkami węglików [1, 2, 8]. Miedź infiltruje do kapilar w obszarach dodatku węglika wolframu WC, co potwierdzono za pomocą liniowej analizy rentgenowskiej (rys. 9.46) oraz mapy rozkładu pierwiastków w infiltrowanych kompozytach ze spieków M30WC (rys. 9.48).

Przeprowadzone badania faktograficzne umożliwiły ocenę wpływu struktury, parametrów wytwarzania oraz dodatków stopowych na charakter przełomów infiltrowanych kompozytów. W wyniku obserwacji przełomów wykonanych przy powiększeniu 1000x przedstawionych na rys. 9.34÷9.39, stwierdzono znaczące różnice w mechanizmach pęknięcia poszczególnych grup i rodzajów infiltrowanych kompozytów.

Rysunek 9.34 a i b przedstawia mikrofotografię przełomu infiltrowanych kompozytów wyprasek i spieków M. Są to przełomy ciągliwe, dołączkowe o zróżnicowanym rozwinięciu powierzchni. Charakter dołączków zależy od tego, czy pękanie przebiega przez ziarna stali szybkoctnej czy przez ziarna miedzi. Wpływ na charakter pękania przez ziarna stali szybkoctnej ma równomierne rozmieszczenie pierwotnych węglików typu MC i M_6C . Mikrofotografie przełomów infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu przedstawiono na rys. 9.35. Przełomy te wykazują charakter ciągliwy dołączkowy, ze zwiększonym udziałem pękania przez ziarna miedzi. Mikrofotografie przełomów infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M0,3C przedstawiono na rys. 9.36. Są to przełomy ciągliwe, dołączkowe o bardzo rozwiniętej powierzchni. Przełom infiltrowanego kompozytu ze spieku M0,3C (rys. 9.36b) posiada zbliżony charakter do infiltrowanego kompozytu ze spieku M (rys. 9.34b). Obserwacje przełomów infiltrowanych kompozytów z wyprasek M0,3C potwierdziły przypuszczenia dotyczące obecności cząstek grafitu w mikrostrukturze tych kompozytów. Cząstki grafitu, charakteryzujące się kształtem płatkowym o ostrych krawędziach, działających jak karb podczas pękania, powodują znaczne zmniejszenie wytrzymałości na zginanie tych kompozytów.

Przełomy infiltrowanych kompozytów ze stali szybkoctnej z dodatkiem 20% żelaza (rys 9.37 a i b) mają charakter mieszany: ciągliwy i kruchy. Przełom ma charakter ciągliwy w obszarze ziarn stali szybkoctnej i miedzi. Pękanie przebiega w sposób kruchy przez pierwotne ziarna żelaza, umocnione w wyniku dyfuzji węgla i pierwiastków stopowych ze stali szybkoctnej. Podobny charakter posiadają przełomy kompozytów z dodatkiem 50% żelaza (rys. 9.38 a i b), przy czym zwiększa się udział przełomu kruchego.

Przełomy infiltrowanych kompozytów ze stali szybkoctnej z dodatkiem 30% węgla wolframu WC przedstawiono na rys 9.39. Są to przełomy ciągliwe, o bardzo rozwiniętej powierzchni. Ciągliwy charakter przełomu występuje w obszarze cząstek stali szybkoctnej i w obszarze dodatku węgla wolframu i strefy reakcji na styku osnowy stali szybkoctnej z dodatkiem węgla wolframu. Na przełomach infiltrowanych kompozytów ze stali szybkoctnej z dodatkiem 30%WC (rys. 9.34) stwierdzono brak dołączków charakterystycznych dla pęknięcia przechodzącego przez ziarna miedzi. W infiltrowanych kompozytach ze spieków M30WC (rys. 9.39 b) można natomiast zaobserwować przebieg pęknięcia przez węgiel typu M_6C , które powstały w wyniku rozpuszczania i reakcji dodatku węgla wolframu z osnową stali szybkoctnej.

10.5 Podsumowanie

Badania realizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej dotyczą kształtowania mikrostruktury i własności 3 grup infiltrowanych kompozytów: stal szybkoctną gatunku M3/2 – miedź, stal szybkoctną M3/2 – żelazo – miedź oraz stal szybkoctną M3/2 – węgiel wolframu WC – miedź z uwzględnieniem 14 ich rodzajów, wynikających ze zmian zawartości składników w poszczególnych grupach oraz zastosowania do infiltracji porowatych wyprasek i porowatych spieków. Przeprowadzono szczegółowe badania własności stosowanych proszków, własności porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji oraz własności i mikrostruktury infiltrowanych kompozytów. Określono wpływ zawartości składników i parametrów wytwarzania na własności porowatych kształtek przeznaczonych do infiltracji oraz wpływ własności porowatych kształtek na przebieg infiltracji, mikrostrukturę i własności infiltrowanych kompozytów na podstawie stali szybkoctnej. Wybrane własności poszczególnych rodzajów infiltrowanych kompozytów na podstawie stali szybkoctnej przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1 Zestawienie wybranych własności charakteryzujących poszczególne kompozyty

Skład porowatych kształtek	Stan porowatych kształtek	Porowatość kształtek	Własności fizyczne i mechaniczne kompozytów						
			S_w	ρ_w	$\frac{\Delta V}{V}$	Twardość	R_g	Δm_t^*	μ^{**}
			%	%	%	HB	MPa	g	
M	wypraski	23,54	78,13	98,05	-2,28	413	2051	0,002	0,293
	spieki	23,03	79,04	97,15	-1,45	377	1744	0,005	0,465
M7,5Cu	wypraski	21,79	76,78	97,55	-1,86	391	2288	0,020	0,489
	spieki	20,62	77,20	97,45	-1,34	394	2079	0,004	0,477
M0,3C	wypraski	23,49	75,95	97,15	-3,29	507	1597	0,012	0,301
	spieki	21,72	77,72	96,57	-2,19	411	1970	0,004	0,392
M20Fe	wypraski	22,46	77,58	97,00	-2,12	385	2074	0,001	0,343
	spieki	20,63	77,50	97,79	-1,20	362	1968	0,012	0,397
M50Fe	wypraski	18,43	79,45	97,03	-0,43	363	1915	0,002	0,269
	spieki	18,37	78,17	97,40	-1,64	329	2004	0,026	0,391
M10WC	wypraski	23,69	75,63	97,22	-3,75	484	1287	0,002	0,367
	spieki	22,73	75,92	96,69	-4,01	455	1415	0,004	0,391
M30WC	wypraski	24,49	79,92	97,11	-3,83	590	1174	0,001	0,367
	spieki	18,50	71,39	97,23	-3,73	569	1380	0,003	0,394

* - ubytek masy w czasie testu odporności na zużycie cierne

** - współczynnik tarcia

Skład chemiczny infiltrowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 10.2.

Tabela 10.2 Skład chemiczny infiltrowanych kompozytów

Skład porowatych kształtek	Stan porowatych kształtek	Zawartość składników, % masowe		
Kompozyty stal szybkotnąca – miedź				
		stal szybkotnąca	miedź	
M	wyraski	79,20	20,80	
	spieki	81,10	19,90	
M7,5Cu	wyraski	74,40	26,60	
	spieki	74,80	26,20	
M0,3C	wyraski	79,90	20,10	
	spieki	81,10	18,90	
Kompozyty stal szybkotnąca – żelazo – miedź				
		stal szybkotnąca	żelazo	miedź
M20Fe	wyraski	65,30	16,30	18,40
	spieki	65,75	16,40	17,85
M50Fe	wyraski	41,85	41,85	16,30
	spieki	41,90	41,90	16,20
Kompozyty stal szybkotnąca – węgiel wolframu – miedź				
		stal szybkotnąca	węgiel wolframu	miedź
M10WC	wyraski	73,70	8,20	18,10
	spieki	74,40	8,30	17,30
M30WC	wyraski	57,10	24,50	18,40
	spieki	61,10	26,20	12,70

10.5.1 Kompozyty stal szybkotnąca – miedź

Kompozyty stal szybkotnąca gatunku M3/2 – miedź wytwarzano metodą infiltracji miedzi do porowatych wyrasek lub porowatych spieków M lub M7,5Cu oraz M0,3C. Kierunek i intensywność wpływu dodatku miedzi i dodatku grafitu na własności infiltrowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 10.3.

Tabela 10.3 Kierunek i intensywność wpływu dodatku miedzi i grafitu na własności infiltrowanych kompozytów stal szybko tnąca – miedź

Dodatek	Stan porowatych kształtek	Porowatość kształtek	Własności fizyczne i mechaniczne kompozytów						
			S_w	ρ_w	$\frac{\Delta V}{V}$	Twardość	R_g	Δm_t	μ
7,5% Cu	wypraski	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑↑	↑↑
	spieki	↓	↓	↓	—	↑	↑↑	↓	—
0,3% C	wypraski	↓	↓	↓	↑	↑↑	↓↓	↑↑	—
	spieki	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↓	↓

Gdzie:

- ↓↓ - silne zmniejszenie,
 ↓ - słabe zmniejszenie,
 — - brak wpływu,
 ↑↑ - silne zwiększenie,
 ↑ - słabe zwiększenie.

Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybko tnącej M3/2 proszków miedzi lub grafitu powoduje zwiększenie zgęszczalności tych mieszanek względem zgęszczalności kształtek z proszku stali szybko tnącej. Pod wpływem spiekania w temperaturze 1150°C w czasie 60 minut, gęstość wszystkich rodzajów spieków ulega zwiększeniu. Przyrost gęstości względnej poszczególnych rodzajów spieków M, M7,5Cu i M0,3C wynosi od 1 do 3 %. Wynika z tego, że dodatek miedzi lub grafitu w temperaturze spiekania 1150°C nie powoduje istotnej aktywacji procesów prowadzących do większego zagęszczenia spieków. Dodatek proszków miedzi i grafitu do proszku stali szybko tnącej powoduje nieznaczne zmniejszenie stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości względnej infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu i M0,3C w porównaniu do kompozytów M. Największą twardość mają kompozyty z infiltrowanych wyprasek i spieków M0,3C. Dodatek miedzi powoduje zwiększenie wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu. Odporność na zużycie cierne infiltrowanych kompozytów z wyprasek M7,5Cu i M0,3C, określona przez ubytek masy, jest znacznie mniejsza od infiltrowanych kompozytów z wyprasek M. Dodatek miedzi powoduje zwiększenie stopnia utlenienia infiltrowanych kompozytów w podwyższonych temperaturach. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, M7,5Cu oraz M0,3C składa się z ziarn stali szybko tnącej, z rozmieszczonymi wewnątrz węglkami typu M_6C i MC oraz obszarów miedzi.

10.5.2 Kompozyty stal szybko tnąca – żelazo – miedź

Kompozyty stal szybko tnąca gatunku M3/2 – żelazo – miedź wytwarzano metodą infiltracji miedzi do porowatych wyprasek lub porowatych spieków M20Fe oraz M50Fe. Kierunek i intensywność wpływu dodatku żelaza na własności infiltrowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 10.4.

Tabela 10.4 Kierunek i intensywność wpływu dodatku żelaza na własności infiltrowanych kompozytów stal szybko tnąca – żelazo – miedź

Dodatek	Stan porowatych kształtek	Porowatość kształtek	Własności fizyczne i mechaniczne kompozytów						
			S_w	ρ_w	$\frac{\Delta V}{V}$	Twardość	R_g	Δm_t	μ
20% Fe	wypraski	↓	↓	↓	—	↓	—	↓	↑
	spieki	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↓
50% Fe	wypraski	↓↓	↑	↓	↓↓	↓↓	↓	—	↓
	spieki	↓↓	↓	↓	↑	↓↓	↑	↑↑	↓

Dodatek żelaza stosowano w celu oddziaływania na własności oraz obniżenia kosztów wytwarzania infiltrowanych kompozytów na podstawie stali szybko tnącej ze względu na niższą cenę proszku żelaza od proszku stali szybko tnącej.

Dodatek proszku żelaza do proszku stali szybko tnącej powoduje zwiększenie zgęszczalności mieszanki, tym bardziej im większy jest dodatek żelaza. Gęstość kształtek M20Fe i M50Fe uległa nieznacznym zmianom podczas spiekania. Dodatek 50% Fe powoduje nieznaczne zwiększenie stopnia wypełnienia kapilar infiltrowanych kompozytów z wyprasek M50Fe w porównaniu do infiltrowanych kompozytów ze spieków M. Gęstość względna infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M20Fe i M50Fe jest nieznacznie mniejsza od gęstości względnej kompozytów z wyprasek i spieków M. Twardość infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M20Fe i M50Fe zmniejsza się ze wzrostem zawartości żelaza. Infiltrowane kompozyty z wyprasek mają mniejszą wytrzymałość na zginanie od kompozytów ze spieków M20Fe i M50Fe, które odznaczają się większą wytrzymałością na zginanie od infiltrowanych kompozytów ze spieków M. Dodatek żelaza korzystnie wpływa na zwiększenie odporności infiltrowanych kompozytów z wyprasek M50Fe na utlenianie w podwyższonych temperaturach. Ubytek masy infiltrowanych kompozytów z wyprasek M20Fe podczas testu odporności na zużycie cień jest nieznacznie mniejszy od ubytku masy infiltrowanych kompozytów z wyprasek M, natomiast ubytek masy infiltrowanych

kompozytów ze spieków M20Fe i M50Fe jest większy w porównaniu do infiltrowanych kompozytów ze spieków M. Mikrostruktura infiltrowanych miedzią kompozytów z wyprasek i spieków M20Fe oraz M50Fe składa się z ziarn stali szybkoctnącej z rozmieszczonymi w niej węglkami typu MC oraz M_6C , ziarn żelaza oraz miedzi. Analizując wyniki mikroanalizy rentgenowskiej oraz pomiary mikrotwardości obszarów byłych cząstek żelaza w infiltrowanych kompozytach stwierdzono dyfuzję pierwiastków stopowych oraz węgla ze stali do żelaza.

10.5.3 Kompozyty stal szybkoctnąca –węglik wolframu– miedź

Kompozyty stal szybkoctnąca gatunku M3/2 – żelazo – miedź wytwarzano metodą infiltracji miedzi do porowatych wyprasek lub porowatych spieków M10WC oraz M30WC. Kierunek i intensywność wpływu dodatku węglika wolframu na własności infiltrowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 10.5.

Tabela 10.5 Kierunek i intensywność wpływu dodatku węglika wolframu WC na własności infiltrowanych kompozytów stal szybkoctnąca –węglik wolframu – miedź

Dodatek	Stan porowatych kształtek	Porowatość kształtek	Własności fizyczne i mechaniczne kompozytów						
			S_w	ρ_w	$\frac{\Delta V}{V}$	Twardość	R_g	Δm_t	μ
10% WC	wypraski	↑	↓	↓	↑	↑	↓↓	—	↑
	spieki	↓	↓	↓	↑	↑↑	↓	↓	↓
30% WC	wypraski	↑	↑	↓	↑	↑↑	↓↓	↓	↑
	spieki	↓↓	↓↓	—	↑	↑↑	↓	↓	↓

Wprowadzenie metodą mieszania do proszku stali szybkoctnącej M3/2 proszku węglika wolframu powoduje nieznaczne zmniejszenie zgęszczalności mieszanek M10WC oraz M30WC względem zgęszczalności kształtek z proszku stali szybkoctnącej M. Dodatek węglika wolframu powoduje aktywację procesu spiekania kształtek M10WC oraz M30WC. Dodatek węglika wolframu WC powoduje nieznaczne zmniejszenie stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości względnej infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M10WC oraz M30WC w porównaniu do kompozytów M. Największą twardość mają infiltrowane kompozyty z wyprasek i spieków M30WC. Zwiększenie zawartości węglika wolframu powoduje zmniejszenie wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M10WC i M30WC oraz zwiększenie odporności na zużycie cierne tych kompozytów

w porównaniu do infiltrowanych kompozytów z wyprasek M. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M10WC oraz M30WC składa się z ziarn stali szybko tnącej, z rozmieszczonymi wewnątrz węglkami typu M_6C i MC , węglika wolframu WC , ziarn miedzi oraz węglika typu M_6C o złożonym składzie chemicznym, który powstaje w wyniku rozpuszczania dodatku węglika wolframu i reakcji z osnową ziarn stali szybko tnącej.

11 WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

Kompozyty stal szybkotnąca – miedź

1. Na gęstość względną oraz morfologię i wielkość kapilar porowatych wyprasek M wpływa kształt, wielkość cząstek stali szybkotnącej oraz stosowane ciśnienie prasowania.
2. Spiekanie porowatych kształtek M nie wywołuje istotnych zmian gęstości, natomiast powoduje zwiększenie chropowatości powierzchni kapilar.
3. Stopień wypełnienia kapilar w infiltrowanych kompozytach ze spieków M jest nieznacznie większy niż w kompozytach z wyprasek, natomiast lepsze własności mechaniczne i tribologiczne uzyskano w wyniku infiltracji miedzi do wyprasek z M.
4. Dodatek proszków miedzi i grafitu do proszku stali szybkotnącej powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości względnej oraz niewielkie zmiany morfologii i wielkości kapilar porowatych wyprasek przeznaczonych do infiltracji.
5. Proces spiekania kształtek M7,5Cu i M0,3C nie powoduje istotnych zmian ich gęstości względnej, natomiast wpływa na wygładzenie powierzchni kapilar, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ich promienia w porowatych spiekach.
6. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M, M7,5Cu i M0,3C składa się z ziarn stali szybkotnącej z rozmieszczonymi wewnątrz węglnikami typu MC i M₆C oraz miedzi. Dodatek 7,5% proszku miedzi do proszku stali szybkotnącej powoduje powstanie w kompozytach charakterystycznych dużych obszarów miedzi, które powstały w wyniku stopienia się proszku miedzi.
7. Dodatek 7,5% proszku miedzi do proszku stali szybkotnącej powoduje nieznaczne zmniejszenie twardości, zwiększenie wytrzymałości na zginanie infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M7,5Cu oraz niekorzystnie wpływa na odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach. Współczynnik tarcia infiltrowanych kompozytów M7,5Cu jest większy od współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów z M. Zastosowanie do wytwarzania infiltrowanych kompozytów ze spieków M0,3C powoduje zwiększenie twardości, wytrzymałości na zginanie oraz odporności na ścieranie tych kompozytów, odznaczają się one także mniejszym współczynnikiem tarcia.

Kompozyty stal szybko tnąca – żelazo – miedź

1. Dodatek proszku żelaza do proszku stali szybko tnącej powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości względnej oraz nieznacznie wpływa na morfologię i zmniejszenie wielkości kapilar.
2. Spiekanie powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości względnej kształtek M20Fe i M50Fe oraz nie wpływa istotnie na zmianę morfologii i wielkości kapilar.
3. Dodatek 20% proszku żelaza do proszku stali szybko tnącej powoduje niewielkie obniżenie stopnia wypełnienia kapilar w kompozytach z M20Fe, natomiast dodatek 50% proszku żelaza powoduje nieznaczne zwiększenie stopnia wypełniania kapilar w kompozytach M50Fe.
4. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej z dodatkiem żelaza składa się z ziarn stali szybko tnącej, miedzi oraz byłych cząstek żelaza. Stwierdzono dyfuzję pierwiastków stopowych ze stali oraz węgla do żelaza.
5. Wprowadzenie do proszku stali szybko tnącej dodatku proszku żelaza obniża koszty wytwarzania infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej. Dodatek 20% i 50% żelaza nieznacznie wpływa na zmniejszenie twardości, natomiast korzystnie wpływa na odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach. Dodatek żelaza nie powoduje obniżenia odporności na zużycie cierne infiltrowanych kompozytów z wyprasek M20Fe i M50Fe w określonych warunkach tarcia. Zwiększenie zawartości żelaza powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów.

Kompozyty stal szybko tnąca –węglik wolframu – miedź

1. Wprowadzenie metodą mieszania proszku węglik wolframu do proszku stali szybko tnącej powoduje zmniejszenie gęstości względnej wyprasek M10WC i M30WC oraz wywołuje istotne zmniejszenie wymiarów i morfologii kapilar.
2. Spiekanie kształtek M10WC, a zwłaszcza M30WC powoduje istotne zwiększenie gęstości względnej oraz zmianę morfologii kapilar w wyniku rozpuszczania i reakcji dodatku węglika wolframu z osnową stali szybko tnącej.
3. Dodatek węglika wolframu nie powoduje zmniejszenia stopnia wypełnienia kapilar oraz gęstości względnej infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M10WC i M30WC.

4. Mikrostruktura infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej z dodatkiem węgla wolframu składa się ziarn stali szybkoctnącej, ziarn miedzi, węgla wolframu oraz węgla typu M_6C , który powstaje w wyniku rozpuszczania dodatku węgla wolframu oraz reakcji z osnową stali szybkoctnącej.
5. Zwiększenie udziału węgla wolframu WC powoduje zwiększenie twardości infiltrowanych kompozytów, odporności na zużycie cienne oraz zmniejszenie wytrzymałości na zginanie kompozytów na osnowie stali szybkoctnącej z wyprasek i spieków M10WC oraz M30WC. Dodatek 30% węgla wolframu powoduje nieznaczne zwiększenie współczynnika tarcia infiltrowanych kompozytów z wyprasek i spieków M30WC.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano 3 grupy, a w tym 14 rodzajów infiltrowanych kompozytów o wysokich własnościach mechanicznych i trybologicznych. Otrzymane wyniki badań świadczą o słuszności postawionej tezy pracy oraz o właściwym określeniu celu i programu badań.

W oparciu o badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej i inne prace realizowane w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków zgłoszono i uzyskano 2 patenty:

1. J. Leżański: **Sposób wytwarzania infiltrowanych kompozytów** – zarejestrowany w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej pod nr PL 184130 B1
2. J. Leżański, M. Madej: **Infiltrowane kompozyty na osnowie stali szybkoctnącej** - zarejestrowany w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej pod nr PL 194003 B1

12. LITERATURA

1. J. M. Torralba, E. Gordo: *PM high speed steel matrix composites. State of the art*. Powder Metallurgy Progress, 2002, Vol. 2, No 1, s 1-9.
2. M. M. Oliveira: *High-speed steels and high-speed steels based composites*. International Journal of Materials and Product Technology, 2000, Vol. 15, No 3+5, s. 231-251.
3. J. D. Bolton, A. J. Gant: *Phase reactions and chemical stability of ceramic carbide and solid lubricant particulate additions within sintered high speed steel matrix*. Powder Metallurgy, 1993, Vol. 36, No 4. s. 267-274.
4. J. M. Torralba, L. E. G. Cambronero, J. M. Ruiz-Pietro, M. M das Neves: *Sinterability study of PM M2 and T15 high speed steels reinforced with tungsten and titanium carbides*. Powder Metallurgy, 1993, Vol. 36, No 1. s.55-65.
5. J. A. Jiménez, M. Carsi, G. Frommeyer, O. A. Ruano: *Microstructural and mechanical characterisation of composite materials consisting of M3/2 high speed steel reinforced with niobium carbides*. Powder Metallurgy, 2005, Vol. 48, No 4, s. 371-376.
6. J. D. Bolton, M. Youseffi: *Fracture toughness of sintered metal matrix composites based upon high speed steels enriched with hard ceramic carbides*. Powder Metallurgy, 1993, Vol. 36, No 2, s. 142-151.
7. W. Khreisat, L. Nyborg, P. Szotkovszki: *Effect of silicon, vanadium and nickel on microstructure of liquid phase sintered M3/2 grade high speed steel*. Powder Metallurgy, 2005, Vol. 48, No 1, s. 33-38.
8. D. Lou, J. Hellman, D. Luhulima, J. Liimatainen, V. K. Lindros: *Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites*. Materials Science and Engineering, 2003, A 340, s. 155-162.
9. P. K. Kar, G. S. Upadhaya: *Liquid phase sintering of TiN-enriched T15grade high speed steels and their mechanical properties*. Steel Research, 1991, no 8, s. 352-360.
10. R. A. Queeny: *Sinterability study of M2 and M3 high speed steels reinforced with Al₂O₃*. Advances in Powder Metallurgy, 1992, vol. 8, s. 89-95.
11. M. M. Oliveira, J.D. Bolton: *Sintering of M3/2 high speed steel modified by additions of copper phosphide and titanium based ceramics compounds*. Powder Metallurgy, 1995, vol. 38, no 2, s. 131-140.
12. J. Leżański, E. Dudrova, F. Monar, A. Ciał: *Wpływ dodatku węgla, miedzi i boru na przebieg spiekania stali szybko tnącej M2*. 1993, Hutnik, nr 2, s. 396-404 *on microstructure of liquid phase sintered M3/2 grade high speed steel*. Powder Metallurgy, 2005, Vol. 48, No 1, s. 33-38.
13. J. Leżański, E. Mamro: *Wpływ dodatku grafitu i parametrów wytwarzania na stopień zagęszczenia podczas spiekania stali szybko tnącej M35*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze 9 (1996), s. 303-306.

14. W. J. C. Price, M. M. Rebbeck, A. S. Wronski, S. A. Amen: *Effect of carbon additions on sintering to full density of BT1 grade high speed steel*. Powder Metallurgy, 1985, vol. 28, no 1, s. 1-6.
15. P. Maulik, W. J. C. Price: *Effect of carbon additions on sintering characteristics and microstructure of BT42 high speed steel*. Powder Metallurgy, 1987, vol. 30, no 4, s. 240-248.
16. P. Maulik, W. J. C. Price: *Effect of carbon, cobalt, and powder annealing on sintering characteristics of BM2 type high speed steel*. Powder Metallurgy, 1987, vol. 30, no 3, s. 165-174.
17. M. Madej, J. Leżański.: *Analiza własności spiekanych i infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej*. Kompozyty, R 4, 2004, nr 12, s. 409-413.
18. E. Dudrowa, M. Kabatova, R. Bures, F. Molnar: *Densification and microstructure formation of system based on HSS M2+Cu at direct vacuum sintering*. Powder Metallurgy, vol. 37, 1994, s. 991-994.
19. Leżański J.: *Spiekane kompozyty stal szybko tnąca-miedź*. NOWE MATERIAŁY – NOWE TECHNOLOGIE W PRZEMYŚLE OKRĘTOWYM I MASZYNOWYM, Konferencja Naukowo-Techniczna, Szczecin-Świnoujście 10-13 wrzesień 1998, s. 127-132.
20. J. D. Bolton, H. O. Baah: *Liquid phase sintering of various high speed steels with copper-phosphorus addition*. Powder Metallurgy, 1991, vol. 34, no 4, s. 273÷279.
21. J. D. Bolton, M. Jeadin, C. J. Tresy: *Mechanisms of sintering In high speed steels with copper phosphorus additions*. International Conference on Powder Metallurgy, London, 2-6 July 1990, vol 2, s. 265÷269.
22. L. A. Aguilera, J. L. Garin, V. P. Martinez: *Heat treatment of sintered high speed steels with CuP additions*. Advances in Materials Science, Vol 5, No 17, s. 203-211.
23. J. Lisboa, J. Marin, H. Contereras, J. Garin, V. P. Martinez: *Sintering behaviour in high speed steels with phosphorus alloying additions*. Powder Metallurgy, 1994, vol. 36, no 4, s. 995-997.
24. M. Santos, M. Oliveira, M. M. Rebbeck, A. S. Wronski: *Optimisation of processing parameters for direct vacuum sintering of a T15 high speed steel*. Powder Metallurgy, vol. 34, no 2, s. 93-100.
25. J. Leżański, A. Oleksy: *Wpływ miedzi fosforowej i węgla na strukturę i własności spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 47 nr 8, 2002, s. 399-402.
26. J. Leżański, M. Madej: *Kształtowanie struktury i własności spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej pod wpływem węgla WC oraz miedzi i fosforu*. Polska Metalurgia w latach 1998-2002. Komitet Metalurgii PAN Kraków 2002, t. 2, s. 350-355.
27. S. Jauregi, F. Fernandez, R.H. Palma, J. J. Urcola: *Influence of atmosphere on sintering of T15 and M2 steel powders*. Metallurgical Transactions, 1992, vol 23a, s. 389-399.
28. S. Tallachia, J. J. Urcola: *Increasing sintering gate and avoiding grain growth in high speed steels by sintering in nitrogen rich atmosphere*. Powder Metallurgy, 1993, vol. 36, no 4. s. 275-280.

29. G. Greetham: *Mechanically locked sintered valve seat inserts*. Metal Powder Report, Vol. 44, No 2, s. 34.
30. G. Greetham: *Development and performance of infiltrated and non-infiltrated valve seat insert materials and their performance*. Powder Metallurgy, 1990, Vol. 33, No 3, s. 112-124.
31. R. H. Palma: *Tempering response of copper alloy infiltrated T15 high speed steel*. The International Journal of Powder Metallurgy, 2001, Vol. 37, No 5, s. 29-35.
32. M. Igharo, J.V. Wood: *Effect on consolidation parameters on properties of sintered high speed steels*. Powder Metallurgy, 1990, Vol. 33 No 1, s. 70-76.
33. *Encyklopedia Powszechna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1988.
34. A. Boczkowska, J. Kapuściński, Z. Lindemann, D. Lindemann - Perzyk, S. Wojciechowski: *Kompozyty, wyd. II zmienione*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
35. I. Hyla, J. Śleziona: *Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
36. I. Hyla, J. Śleziona: *Kompozyty. Elementy mechaniki i projektowania*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
37. M. Madej, M. Sułowski, J. Leżański: *Klasyfikacja, przykłady i metody wytwarzania materiałów kompozytowych. Przegląd literatury*. Rudy i Metale Nieżelazne, 2003, R. 48, nr 3, s. 134-142.
38. G. Hoyle: *High Speed Steels*. Butterworth & Co. Publishers. Cambridge 1998.
39. T. Malkiewicz: *Metaloznawstwo stopów żelaza*. PWN, Warszawa 1976.
40. M. Wysiecki: *Nowoczesne materiały Narzędziowe*. WNT, Warszawa 1997.
41. M. Blicharski: *Inżynieria Materiałowa – Stal*. WNT, Warszawa 2004.
42. L. A. Dobrzański i inni: *Metaloznawstwo i obróbka cieplna materiałów narzędziowych*. WNT, Warszawa, 1990.
43. L. A. Dobrzański: *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*. WNT, Warszawa 1996.
44. TECH-TOPICS – *Timken Latrobe Steel Bulletin* 105, 2002, No 8.
45. J. Leżański, T. Pieczonka: *Wytwarzanie proszków metali*. Skrypt uczelniany AGH, nr 637, Kraków 1978.
46. J. Leżański: *Proszki metali i wysokotopliwych faz. Metody wytwarzania*. Wydawnictwa AGH, Kraków 1994.
47. A. Ciaś, J. Konstanty, T. Pieczonka, A. S. Wroński, C. S. Wright: *Wpływ obróbki cieplnej na własności stali szybko tnącej Fe₂,3C-6,8Mo-6,9W-4,0Cr-6,2V-10,8Co* wytworzonej techniką spiekania supersolidus. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 1999, Nr 5, s. 251-258.
48. A. Ciaś, J. Konstanty, T. Pieczonka, A. S. Wroński, C. S. Wright: *Heat treatment response of supersolidus sintered water-atomized Fe-2,3C-6,8Mo-6,9W-4,0Cr-6,2V-10,8Co High Speed Steel*. Powder Metallurgy 1998 World Congress and Exhibition, Grenada, Spain, October 18-22, 1998, Vol 3 PM Steels, s. 179-184.
49. E. Bryjak: *Stal szybko tnąca wytwarzana metalurgią proszków*. Hutnik, 1977, nr 3, s. 150-160.

50. A.S. Wroński, C.S. Wright, K. Musiałek, A.B. Smith, A. Cias, T. Pieczonka, J. Konstanty: *Initial comparison of cutting performance of ASP 60 high speed Steel and vacuum sintered atomized powder high speed steels of analogous and T15 composition*. Proceedings International Colloquium: Evaluation of Cutting materials, 1996, Vol. 16, Saint Etienne, s. 5.1-5.4.
51. G. Greetham: *High density high speed steels*, PM into the 1990's, International Conference on Powder Metallurgy, London, 2-6 July 1990, vol. 2, s. 206-216.
52. C. S. Wright: *The production and application of PM high speed steels*. Powder Metallurgy, 1994, no 3, s. 937-942.
53. P. K. Kar. G.S. Upadhaya: *Liquid phase sintering of P/M high speed steels*. Powder metallurgy International, 1990, vol. 22, no 1, s. 23-26.
54. C. S. Wright, B. Ogel: *Supersolidus sintering high speed steels – Part 1: sintering of molybdenum based alloys*. Powder Metallurgy, 1993, Vol. 36, No 3, s. 213-220.
55. R. Wahling, P. Beiss, W. J. Huppmann: *Sintering behaviour and performance data of high speed steels components*. Powder Metallurgy, 1986, vol. 29, no 1, s. 53-56.
56. C. S. Wright, M. Lewicka, W. J. C.Price, L. Fontaine: *Densification of T1 high speed steels powders by vacuum sintering*. Powder Metallurgy, 1989, vol. 32, no 2, s. 109-113.
57. J. Leżański, H. Frydrych, F. Molnar, E. Dudrova: *Własności i struktura materiałów spiekanych z kompozytowych proszków żelaza z miedzią, otrzymanych metodą cementacji*. Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 1987, nr 109, s. 655-671.
58. J. Leżański: *Miedź jako pierwiastek stopowy w spiekach żelaza*. Rudy i Metale Nieżelazne, 1990, nr 12, s. 304-313.
59. Leżański J., Frydrych J., Grobelny K.: *Zjawiska występujące podczas infiltracji miedzi w szkieletach żelaznych oraz ich wpływ na własności infiltrowanych spieków*. Archiwum Hutnictwa, 1991, nr 1, s. 131-143.
60. J. Leżański, K. Grobelny: *Przegląd literatury z zakresu spiekania i obróbki cieplnej materiałów Fe-Cu*. Metalurgia Proszków, 1986, nr 2, s. 35-46.
61. J. Leżański, H. Frydrych, F. Molnar: *Wpływ warstwy miedzi na cząstkach żelaza na przebieg prasowania i spiekania oraz na własności spieków*. Przegląd Mechaniczny 22 (1988), s. 16-28.
62. F. Molnar, J. Leżański, E. Dudrova: *Vlasnosti a struktura spekanych Fe-Cu systemov legovanych povlakovanim castic medou*. Prokry Praskove metalurgie 1989, nr 3, s. 67-82.
63. J. Leżański, J. Frydrych: *Infiltracja miedzi w spiekach żelaza*. Metalurgia Proszków, 4 (1986), s. 129-134 i 141-142.
64. J. Leżański: *Infiltracja cieczy w porowatych materiałach metalowych*, Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, Nr 118, Kraków 1988.
65. J. Leżański: *Kinetyka infiltracji cieczy w porowatych materiałach z proszków*. Archiwum Hutnictwa 1989 nr 1, s. 93-108.

66. J. Leżański: *Warunki samorzutnej infiltracji*. Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 1988, nr 1.
67. J. Leżański, W. Rutkowski: *Kinetics in Porous Iron Infiltration Using Cu-Fe Alloy*. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, Bd, 23, 1975, nr 3, s. 195-208.
68. Missol W.: *Energia powierzchni rozdziału faz w metalach*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1975.
69. Missol W.: *Spiekane części maszyn*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1978.
70. J. Leżański: *Teoria kinetyki infiltracji w zastosowaniu do kapilar o złożonej morfologii*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2000, R. 45, nr 5, s. 318-325.
71. J. Leżański: *Stopień wypełnienia kapilar podczas infiltracji samorzutnej w atmosferze gazowej*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2004, R. 49, nr 8, s. 407-411.
72. Sobczak J.: *Metalowe materiały kompozytowe. Stan aktualny i perspektywy rozwoju*. Seminarium Kompozyty, Częstochowa 1996, s.23-64.
73. J. Leżański, D. Kruczek: *Infiltrowane spieki na osnowie stali szybko tnących*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1993, nr 10, s. 254-259.
74. J. Leżański, M. Rzymek: *Wytwarzanie i własności spiekanych kompozytów stali szybko tnących z miedzią*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1999, R. 44, 1, s. 628-638.
75. J. Leżański, J. Konstanty, J. Kazior: *Sintered High Speed Steel-Base Composites for Wear and Sliding Application*. *Kompozyty, PTMK, Częstochowa, Rocznik 1*, 2001, 1, s. 32-35.
76. Leżański J., Madej M., Ratuszek W.: *Rentgenowska analiza fazowa proszków i spiekanych kompozytów stal szybko tnąca-węglik WC-miedź*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, R. 48, 2003, Nr 42, s. 190-183.
77. Madej M., Leżański J.: *Kompozyty na osnowie stali szybko tnącej infiltrowane miedzią*. *Inżynieria Materiałowa*, 2003, R. XXIX, Nr 6, s. 651-654.
78. Madej M., Leżański J.: *Kształtowanie struktury i własności infiltrowanych kompozytów M3/2-WC-Cu w wyniku zmian zawartości WC i parametrów wytwarzania*. *Kompozyty*, R. 3, Nr 6, 2003, s. 69-74.
79. Madej M., Leżański J.: *Analiza własności spiekanych i infiltrowanych kompozytów na osnowie stali szybko tnącej*. *Kompozyty*, R 4, 2004, nr 12, s. 409-413.
80. Madej M., Leżański J.: *Kompozyty stal szybko tnąca-węglik wolframu-miedź*. *Hutnik Wiadomości Hutnicze*, R LXXI, 2004, nr 7-8, s. 385-390.
81. P. Marsh, J. V. Vood, J. R. Moon: *Diffusion between high speed steel and iron powders*. *Powder Metallurgy*, 2001, Vol. 44, No 3, s. 205-210.
82. Pacyna J., Krawczyk J.: *Warunki powstawania i własności białej warstwy*. *Hutnik*, 2005, Nr 11, s. 545-553.
83. Leżański J.: *Struktura i własności spieków z mieszanek proszków żelaza i stali szybko tnącej*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2003, R. 48, nr 10-11, s. 554-556.