

Jan Leżański<sup>1</sup>, Marcin Madej<sup>2</sup>, Dorota Smoleń<sup>3</sup>

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## WYTWARZANIE I WŁASNOŚCI SPIEKANYCH KOMPOZYTÓW STAL SZYBKOTNĄCA-WĘGLIK WC-MIEDŹ FOSFOROWA

Przedstawiono wyniki badań w zakresie wytwarzania i badania własności spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko-  
nącej z dodatkami węgla WC, miedzi i fosforu w postaci proszku miedzi fosforowej. Określono wpływ zawartości składników  
na gęstość wyprasek oraz wpływ zawartości składników i temperatury spiekania na strukturę i własności spiekanych kompozy-  
tów. Przeprowadzono analizę dylatometryczną procesu spiekania kompozytów. Stwierdzono duży wpływ analizowanych czynni-  
ków na badane własności.

### PRODUCTION AND PROPERTIES OF SINTERED COMPOSITES HIGH SPEED STEEL-TUNGSTEN CARBIDE-COPPER PHOSPHORUS

Attempts have been made to describe the chemical composition and the production process parameter strength and wear  
resistance composites. The experimental results was partially presented in another publications. In this paper have been studied  
production and properties of composite high speed steel-tungsten carbide-copper phosphorus. The high speed steel  
powder was mixed with tungsten carbide WC, copper phosphorus and electrolytic copper. The compositions of the powder  
mixes were cold compacted uniaxially at 800 MPa. Green compacts were sintered in vacuum at temperatures 1050, 1150 and  
1200°C. Dilatometric curves for the sintering are shown in Figure 1. Figure 2 shows the variation in green density for each po-  
wder mixes.

Attempts include the as sintered density (Fig. 3), densification during sintering (Fig. 4), Brinell hardness (Fig. 5), benching  
stress (Fig. 6). Microstructural analysis of the as sintered structures required to use a number of techniques, including optical  
microscopy (Fig. 7), X-ray diffraction (Fig. 8) and EDX analysis (Fig. 9).

From the analysis of the obtained results and microstructural observations it may be concluded that the as sintered proper-  
ties of composites is affected by the composition of powder mixes, depend on contents of tungsten carbide, copper and phospho-  
rus. The present study shown that we can produce fully dense high speed steel based composites. Oversintering leads to a grain  
growth which, in consequence, decreases the mechanical strength of the composite materials.

### WSTĘP

W opracowaniu przedstawiono wyniki badań, które są kontynuacją prac wcześniej opublikowanych [1-8]. Dotyczą one wytwarzania oraz badania struktury i własności spiekanych kompozytów na osnowie stali szybko-  
nącej z dodatkami węgla WC, miedzi i fosforu, dodawanego w postaci proszku miedzi fosforowej. Miedź i fosfor powodują powstanie fazy ciekłej aktywującej  
proces spiekania [7], umożliwiającą skuteczne oddziaływanie na strukturę i na własności spieków. Celem badań jest opracowanie składu chemicznego i technolo-  
gii wytwarzania spiekanych kompozytów o dużej gęstości i złożonej strukturze, odpowiedniej do zastosowań jako materiały odporne na ścieranie i o wysokich włas-  
nościach ślizgowych.

### PRZEBIEG PROCESU WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

Do badań stosowano rozpylany wodą proszek stali szybko-  
nącej gatunku M3/2, proszek węgla wolframu

WC, proszek miedzi elektrolitycznej oraz mielony pro-  
szek miedzi fosforowej o zawartości 8,34% fosforu.  
Z proszków tych, w wyniku mieszania w młynku żąd-  
zierzowym przez 120 minut, wytwarzano mieszanki  
o następujących zawartościach składników:

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 1. M10WC7,5Cu0,2P | 7. M10WC30Cu0,2P  |
| 2. M10WC7,5Cu0,4P | 8. M10WC30Cu0,4P  |
| 3. M10WC7,5Cu0,6P | 9. M10WC30Cu0,6P  |
| 4. M30WC7,5Cu0,2P | 10. M30WC30Cu0,2P |
| 5. M30WC7,5Cu0,4P | 11. M30WC30Cu0,4P |
| 6. M30WC7,5Cu0,6P | 12. M30WC30Cu0,6P |

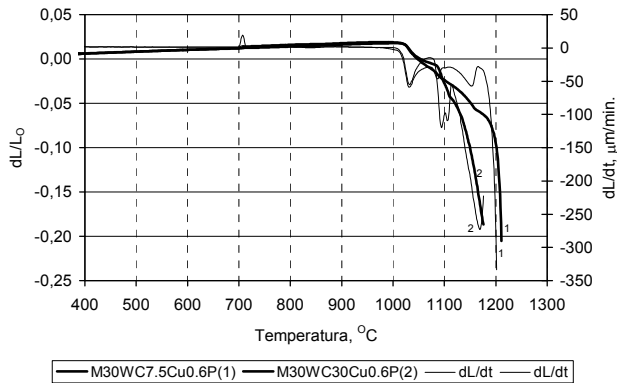
gdzie M oznacza stal szybko-  
nącą M3/2, a liczby  
zawartość węgla WC, miedzi i fosforu w procentach  
masowych.

Z mieszanek proszków wytwarzano próbki do badań  
metodą prasowania pod ciśnieniem 800 MPa i spieka-  
nia przez 1 h w piecu próżniowym w temperaturze 1050,  
1150 i 1200°C.

<sup>1</sup> dr hab. inż., <sup>2</sup> mgr inż., <sup>3</sup> mgr inż.

## BADANIA DYLATOMETRYCZNE PRZEBIEGU SPIEKANIA

Badaniom dylatometrycznym podczas procesu spiekania poddano wypraski z M30WC7,5Cu0,6P i M30WC30Cu0,6P. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dylatometryczne krzywe względnej zmiany długości  $dL/L_0$  i szybkości zmiany długości  $dL/dt$  podczas spiekania kompozytów M30WC7,5Cu0,6P i M30WC30Cu0,6P

Fig. 1. Dilatometric evaluation of sintered composites

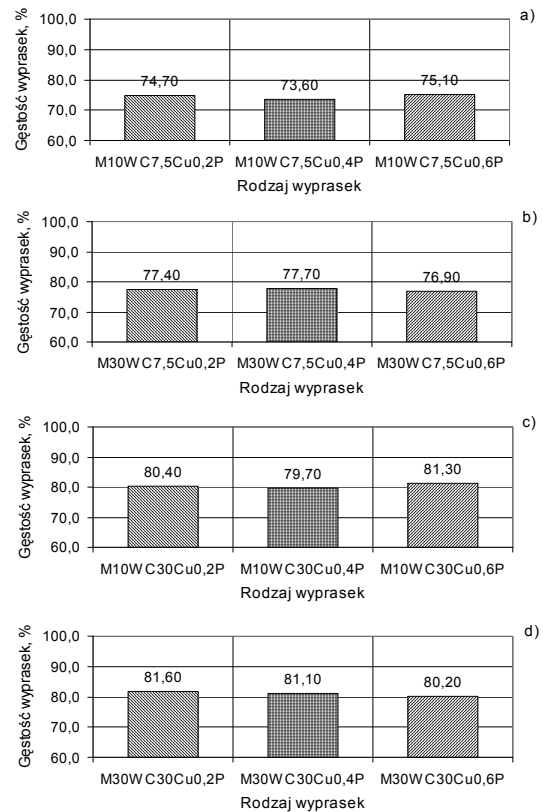
Proces spiekania rozpoczyna się w temperaturze powyżej 1000°C. W tej temperaturze powstaje faza ciekła w wyniku reakcji fosforu żelaza z węglnikami typu  $M_6C$  i MC oraz żelazem.

Intensywność spiekania zwiększa się w temperaturze około 1080°C - w wyniku stopienia miedzi, zwłaszcza w kompozycie o zawartości 30% miedzi oraz w temperaturze około 1160°C - w wyniku częściowego topnienia osnowy stali szybko topiącej, spowodowanego wpływem fosforu na temperaturę topnienia węglików typu  $M_6C$ .

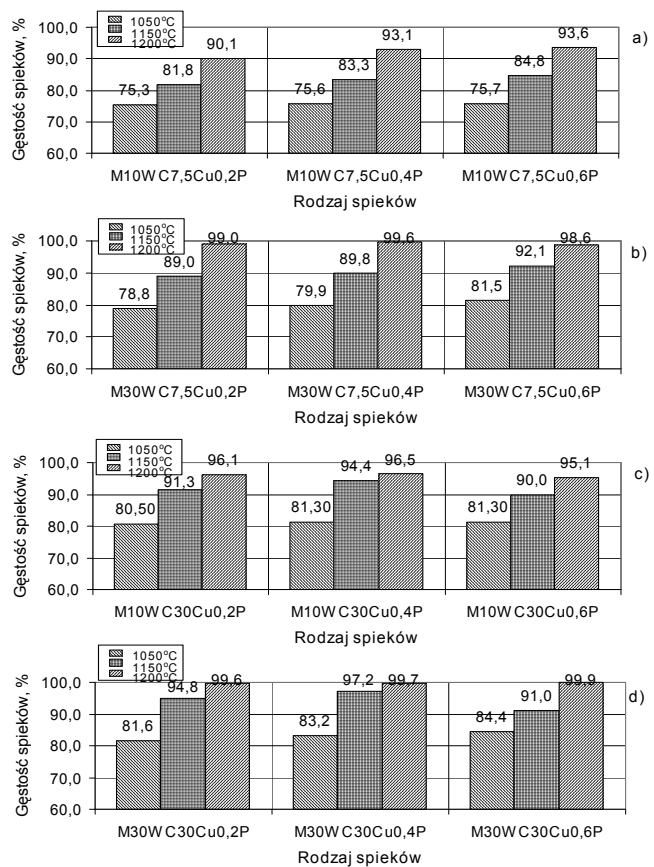
## WŁASNOŚCI WYPRASEK I SPIEKANYCH KOMPOZYTÓW

Wyniki badań gęstości wyprasek przedstawiono na rysunku 2, a własności spiekanych kompozytów na rysunkach 3-6.

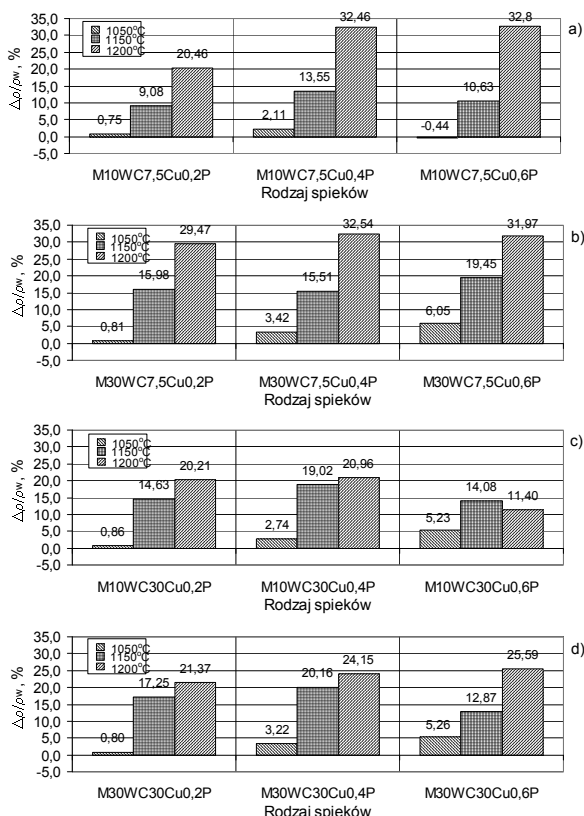
Dodatek miedzi fosforowej powoduje obniżenie zagęszczalności mieszanek proszków w stosunku do mieszanek z dodatkiem czystej miedzi. Ze wzrostem zawartości czystej miedzi i węgla WC w mieszance wpływ miedzi fosforowej jest nieznaczny. Miedź fosforowa wpływa bardziej intensywnie niż czysta miedź [2] na aktywację procesu spiekania, co pozwala na osiągnięcie litych spiekanych kompozytów. Gęstość spiekanych kompozytów jest tym większa, im większy jest dodatek miedzi fosforowej, miedzi i węgla WC oraz im wyższa temperatura spiekania. Potwierdza to wyniki badań dylatometrycznych (rys. 1), z których wynika, że ze wzrostem temperatury oraz zawartości miedzi i fosforu zwiększa się skurcz próbek, spowodowany zwiększonym udziałem fazy ciekłej, co powoduje zwiększony przyrost gęstości spieków (rys. 4).



Rys. 2. Wpływ składu mieszanki proszków na gęstość wyprasek  
Fig. 2. As pressed densities

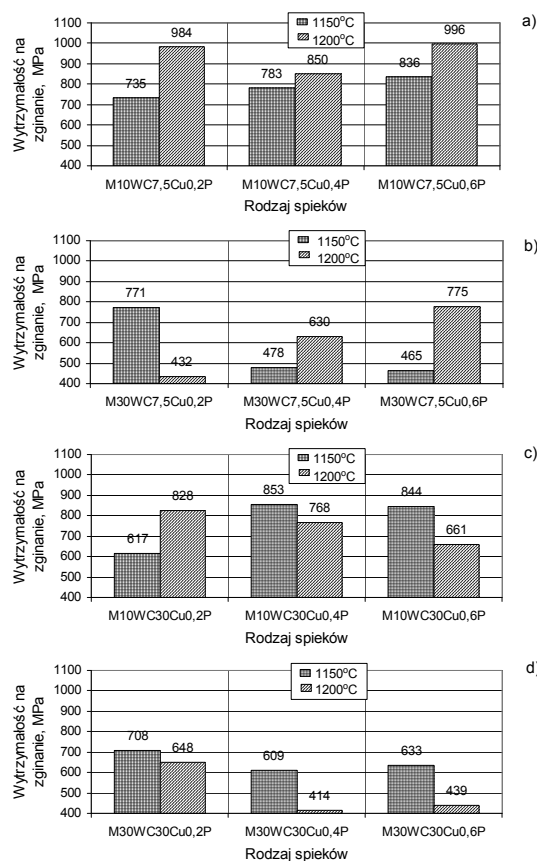


Rys. 3. Wpływ zawartości składników i temperatury spiekania na gęstość spiekanych kompozytów  
Fig. 3. Relative densities as a function of sintering temperature and composition of powder mixes



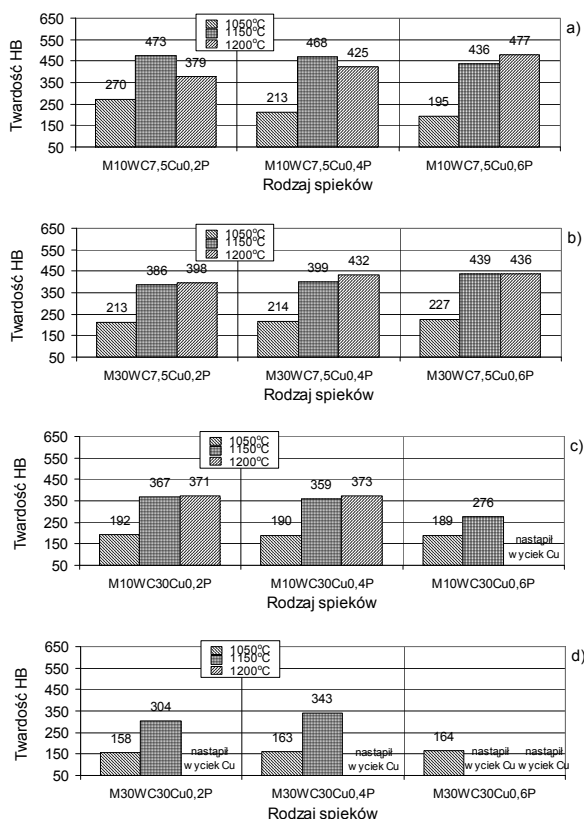
Rys. 4. Wpływ zawartości składników i temperatury spiekania na wielkość zmian gęstości spiekanych kompozytów

Fig. 4. The densification as a function of sintering and composition of powder mixes



Rys. 6. Wpływ zawartości składników i temperatury spiekania na wytrzymałość na zginanie spiekanych kompozytów

Fig. 6. Bending stress as a function of sintering temperature and composition of powder mixes



Rys. 5. Wpływ zawartości składników i temperatury spiekania na twardość spiekanych kompozytów

Fig. 5. Influence of sintering temperature and composition of powder mixes on hardness of composites

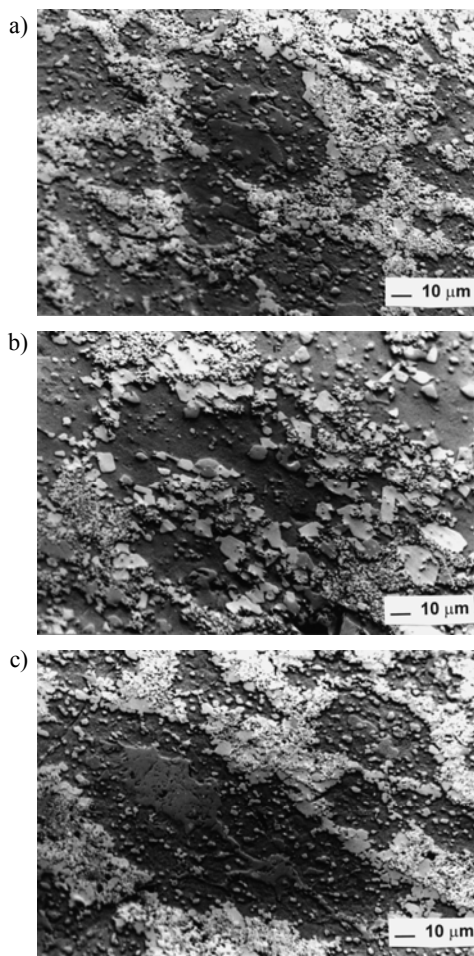
Węgiel WC także wpływa na zwiększenie stopnia zagęszczenia kompozytów. Może on sprzyjać przegrupowaniu cząstek w wyniku dużego stopnia rozdrobnienia lub w wyniku tworzenia dodatkowej ilości fazy ciekłej, pod wpływem oddziaływania chemicznego ze stalą. Przebieg zmian twardości i wytrzymałości na zginanie spiekanych kompozytów (rys. rys. 5 i 6) nie zawsze jest zgodny ze zmianami ich gęstości (rys. 3).

Kompozyty o zawartości 7,5% miedzi mają zwykle tym większą twardość i wytrzymałość na zginanie, im wyższa temperatura spiekania i większa ich gęstość. Natomiast kompozyty o zawartości 30% miedzi, spiekane w temperaturze 1150°C, mają często większą twardość i wytrzymałość na zginanie niż kompozyty spiekane w temperaturze 1200°C. W próbkach spiekanych w temperaturze 1200°C występuje niekorzystne zjawisko wyciekania miedzi na ich powierzchnię. Zjawisko to nasila się ze wzrostem zawartości fosforu w próbkach. Zmiana zawartości fosforu w kompozytach w zakresie 0,2 do 0,6% nie powoduje wyraźnego i jednoznacznego wpływu na twardość i wytrzymałość na zginanie kompozytów. Wzrost zawartości twardego węgla WC także nie powoduje wyraźnego zwiększe-

nia twardości i powoduje obniżenie wytrzymałości kompozytów.

### STRUKTURA SPIEKANYCH KOMPOZYTÓW

Struktura kompozytów M-WC-Cu-P zależy od ich składu chemicznego i temperatury spiekania. Na podstawie obserwacji struktury (rys. 7) oraz rentgenowskiej dyfrakcyjnej analizy fazowej (rys. 8) i mikroanalizy rentgenowskiej EDX (rys. 9) stwierdzono, że składnikami strukturalnymi spiekanych kompozytów są produkty przemiany austenitu z wydzieleniami węglików typu  $M_6C$  i  $MC$ , węgiel WC, wprowadzony do stali metodą mieszania proszków, który przy większej jego zawartości otacza obszary stali oraz obszary roztworu żelaza i chromu w miedzi.

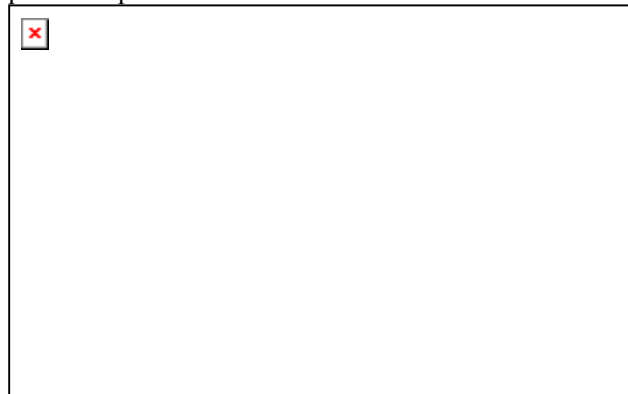


Rys. 7. Struktury spiekanych kompozytów M-WC-Cu-P (SEM): a) M30-WC7.5Cu0.6P spiekanego w temperaturze 1150°C, b) M30WC-7.5Cu0.6P spiekanego w temperaturze 1200°C, c) M30WC30Cu-0.6P spiekanego w temperaturze 1150°C

Fig. 7. SEM microstructure of as sintered M-WC-Cu-P: a) M30WC-7.5Cu0.6P sintered at 1150°C, b) M30WC7.5Cu0.6P sintered at 1200°C, c) M30WC30Cu0.6P sintered at 1150°C

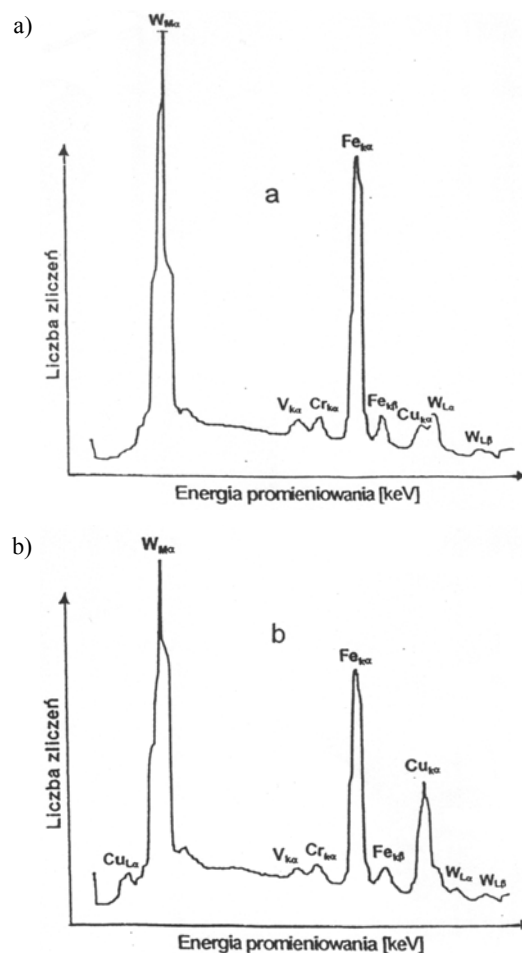
Roztwór bogaty w miedź zwykle wypełnia przestrzeń między węglakami WC, a przy większej zawartości miedzi w kompozycie występuje także w postaci większych obszarów niezawierających węglaków. Proces spiekania kompozytów powoduje rozrost ziaren ich

osnowy i węglaków, który jest tym większy, im większa zawartość węgla WC i fosforu oraz im wyższa temperatura spiekania.



Rys. 8. Dyfraktogramy spiekanych kompozytów M-WC-Cu-P

Fig. 8. X-ray diffractograms of the as sintered composites M-WC-Cu-P



Rys. 9. Widmo energetyczne kompozytu M30WC30Cu0.6P: a) obszar stali, b) obszar bogaty w miedź

Fig. 9. Energy spectrum of composite M30WC30Cu0.6P: a) steel region, b) copper rich region

### WNIOSKI

1. Gęstość wyprasek wzrasta ze zwiększeniem zawartości miedzi i węgla WC i na ogół maleje ze wzrostem zawartości miedzi fosforowej.

2. Proces spiekania w temperaturze 1050, 1150 lub 1200°C powoduje znaczące zwiększenie gęstości kompozytów. Wpływ ten jest tym większy, im wyższa temperatura spiekania oraz im większa zawartość fosforu, miedzi i węgla WC. Spiekanie w temperaturze 1200°C umożliwia otrzymanie kompozytów litych.
3. Skurcz kształtek i przyrost gęstości w procesie spiekania jest tym większy, im większa zawartość fosforu, miedzi i węgla WC w kompozycie.
4. Zwiększenie temperatury spiekania na ogół powoduje przyrost twardości i wytrzymałości na zginanie kompozytów, a zwiększenie zawartości miedzi i węgla WC powoduje ich obniżenie.
5. Struktura kompozytów składa się z produktów przemiany austenitu z wydzieleniami węglików typu M<sub>6</sub>C i MC oraz węgla WC i obszarów bogatych w miedź, występujących w przypadku dużej zawartości miedzi.
6. Podwyższenie temperatury spiekania od 1150 do 1200°C nie zawsze powoduje zwiększenie wytrzymałości na zginanie kompozytów.
7. W procesie spiekania kompozytów o zawartości 30% miedzi w temperaturze 1200°C występuje niekorzystne zjawisko wyciekania miedzi na powierzchnię próbek.

### Podziękowanie

*Dziękujemy pani prof. Wiktorii Ratuszek za wykonanie dyfrakcyjnej analizy fazowej.*

*Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 7 T08D 009 15, finansowanego przez KBN.*

### LITERATURA

- [1] Leżański J., Spiekane kompozyty stal szybko tnąca-miedź, Materiały konferencyjne Nowe Materiały - Nowe Technologie Materiałowe w Przemśle Okrętowym i Maszynowym, Szczecin-Świnoujście 1998, T. I, 127-132.
- [2] Leżański J., Rzymek M., Wytwarzanie i własności spiekanych kompozytów stali szybko tnących z miedzią, Rudy i Metale Nieżelazne 1999, 44, 1, 628-633.
- [3] Leżański J., Konstanty J., Sintered High Speed Steel-Tungsten Carbide-Copper Composites, World Congress Kyoto, Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Cz. 2, Kyoto 2000, 1014-1016.
- [4] Leżański J., Spiekane kompozyty na osnowie stali szybko tnącej, Problemy metaloznawstwa w technice XXI wieku, Kielce 26-28 czerwca 2000, 307-314.
- [5] Leżański J., Konstanty J., Kazior J., Sintered High Speed Steel-Base Composites for Wear and Sliding Application, Kompozyty (Composites) 2001, 1, 1, 32-35.
- [6] Madej M., Leżański J., Kształtowanie struktury kompozytów na osnowie stali szybko tnącej, infiltrowanych miedzią, Kom-pozyty (Composites) 2001, 1, 2, 175-179.
- [7] Madej M., Leżański J., Wpływ dodatku miedzi i miedzi fosforowej na przebieg spiekania stali szybko tnącej, Rudy i Metale Nieżelazne 2001, 46, 2, 74-77.
- [8] Leżański J., Wpływ miedzi i węgla wolframu na własności kompozytów na osnowie stali szybko tnącej, Rudy i Metale Nieżelazne 2001, 46, 5-6, 285-287.

Recenzent  
Zygmunt Nitkiewicz