

3. Cel i zakres pracy

3.1. Teza pracy

Rozwój nowoczesnych materiałów narzędziowych jest zależny i ściśle związany z technologią formowania i spiekania proszków, zaś wysokie wymagania stawiane narzędziom przez odbiorców, wymuszają konieczność poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych umożliwiających wytwarzanie narzędzi o własnościach spełniających oczekiwania rynku. Szczególnie ważnym aspektem wytwarzania narzędzi jest połączenie wysokiej twardości i odporności na zużycie ściernie z wytrzymałością na obciążenia dynamiczne.

Wyniki badań własnych dotyczące struktury i własności spiekanych materiałów narzędziowych wytwarzanych nowoczesnymi technologiami formowania proszków [49, 77, 79, 121-127, 192] oraz studia literaturowe [12, 16, 24, 35, 59, 62-68, 82, 116-120, 158, 161, 180, 195, 209-216] pozwoliły opracować materiał narzędziowy nowej generacji, komponowany na bazie stali szybkoctnej z dodatkiem twardych faz węglkowych i postawić następującą tezę pracy:

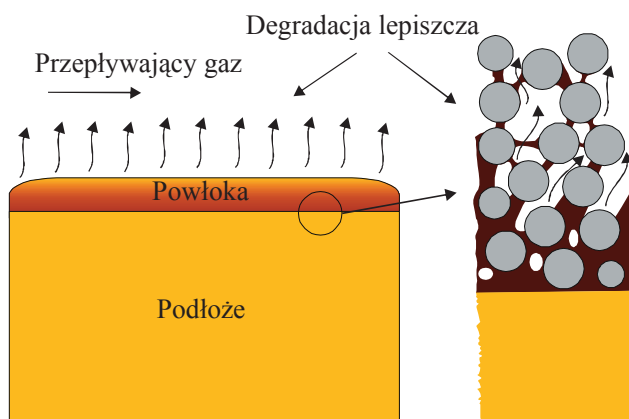
Możliwe jest połączenie własności mechanicznych materiałów narzędziowych, takich jak wysoka twardość i względnie duża ciągliwość, stosując odpowiednio dobrane techniki formowania i spiekania proszków, w celu wytworzenia na ciągliwym podłożu stalowym twardych, gradientowych warstw powierzchniowych o strukturze węglkostali.

Odpowiednio dobrane materiały, metody formowania, oraz warunki spiekania swobodnego i obróbki cieplnej, pozwalają na wytworzenie materiału narzędziowego o zmieniającej się strukturze warstwowej lub gradientowej i odpowiednich dla niej własnościach mechanicznych. Otrzymany gradientowy materiał narzędziowy, oznaczony jako TGM (ang. Tool Gradient Material), charakteryzuje się ciągliwym podłożem stalowym wytwarzanym w tym samym lub innym procesie technologicznym z węglkostalową warstwą powierzchniową (WWP), o rosnącym w kierunku powierzchni udziale twardych węglków i węglikoazotków. Schemat ideowy gradientowego materiału narzędziowego przedstawiono na rysunku 3.1.

Głównym celem naukowym pracy jest **wyjaśnienie wpływu lepszycza stosowanego w nowoczesnych metodach formowania proszków jako źródła węgla aktywującego spiekanie oraz warunków degradacji, spiekania i obróbki cieplnej na strukturę i własności wytworzonych materiałów.**



Rysunek 3.1. Schemat ideowy gradientowego materiału narzędziowego (TGM)



Rysunek 3.2. Degradacja lepiszcza powłoki polimerowo-proszkowej

Dane literaturowe oraz wyniki badań własnych, przedstawiające mechanizm degradacji cieplnej rozpoczynającej się od powierzchni i przesuwałej się w głąb kształtki formowanej wtryskowo lub bezciśnieniowo, stanowią podstawę do założeń, że niekompletna degradacja lepiszcza powłoki na rdzeniu stalowym, gdzie przepływ gazu jest hamowany przez materiał podłoża, spowoduje lokalny wzrost stężenia węgla, który zainicjuje proces spiekania proszku powłoki z podłożem, tworząc zwartą warstwę powierzchniową. Podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze spiekania, następuje dyfuzja atomów węgla oraz innych pierwiastków, zapewniając dyfuzyjne połączenie proszków powłoki z rdzeniem (rys. 3.2).

Celem praktycznym przeprowadzonych badań sformułowanym na podstawie postawionej tezy jest **opracowanie technologii formowania gęstwy polimerowo-proszkowej do wytwarzania warstwowych lub gradientowych materiałów narzędziowych, charakteryzujących się wysoką twardością i odpornością na zużycie ścierne warstw powierzchniowych oraz relatywnie wysoką wytrzymałością na zginanie rdzenia.**

Na szczególną uwagę zasługuje autorska metoda, dzięki której **zastosowanie technologii formowania bezcisnieniowego proszków umożliwia wytworzenie węglkostalowych warstw powierzchniowych (WWP) na podłożu stalowym wytwarzanym w tym samym lub innym procesie technologicznym np. przez konwencjonalne odlewanie lub izostatyczne prasowanie proszku na gorąco.**

Pojęcie węglkostalowa warstwa powierzchniowa, przyjęto z uwagi na to, że gęstwa poli-
merowo-proszkowa po formowaniu stanowi powłokę na podłożu stalowym, która po degradacji
lepiszczą i spiekaniu staje się jego warstwą wierzchnią, często nie wykazującą wyraźnej
granicy z podłożem, zatem zastosowano pojęcie „warstwy powierzchniowej”, wprowadzone
przez L.A. Dobrzańskiego i A. Danikiewicz-Dobrzańską [41], której definicja obejmuje zarówno
powłokę jak również warstwę wierzchnią.

Opracowana metoda jest wynikiem koncepcji połączenia technologii, tj. metalurgii proszków
oraz dyscypliny wiedzy jaką jest inżynieria powierzchni, w celu otrzymania nowego materiału
narzędziowego o strukturze gradientowej TGM (ang. Tool Gradient Materials), o zmieniających
się własnościach mechanicznych (rys. 3.3).

Przedstawione w pracy wyniki badań nad zastosowaniem opracowanej technologii wytwa-
rzania warstw powierzchniowych na podłożu stalowym, skupiają się na materiałach narzę-
dziowych, ale możliwości aplikacyjne tej techniki są dużo szersze i można ją zastosować
również do elementów maszyn i urządzeń pracujących w warunkach zużycia ściernego.
Na szczególną uwagę zasługuje możliwość wytworzenia warstw powierzchniowych o strukturze
gradientowej dzięki zastosowanej technice formowania bezcisnieniowego. Zatem zaproponowana
metoda dobrze komponuje się z ogólnymi kierunkami rozwoju inżynierii powierzchni [29, 41].



Rysunek 3.3. Koncepcja powstania nowo opracowanych gradientowych materiałów narzędziowych TGM

Ponadto formowanie bezciśnieniowe i spiekanie proszków stanowi alternatywne rozwiązanie, a także może być konkurencyjne dla istniejących technik nanoszenia powłok przez natryskiwanie cieplne lub otrzymywanych technikami spawalniczymi [93, 184]. Może ona również stanowić międzywarstwę dla powłok otrzymywanych technikami PVD i CVD [127], a w szczególnych przypadkach może stanowić interesujący pod względem ekonomicznym sposób regeneracji narzędzi.

3.2. Analizowane technologie

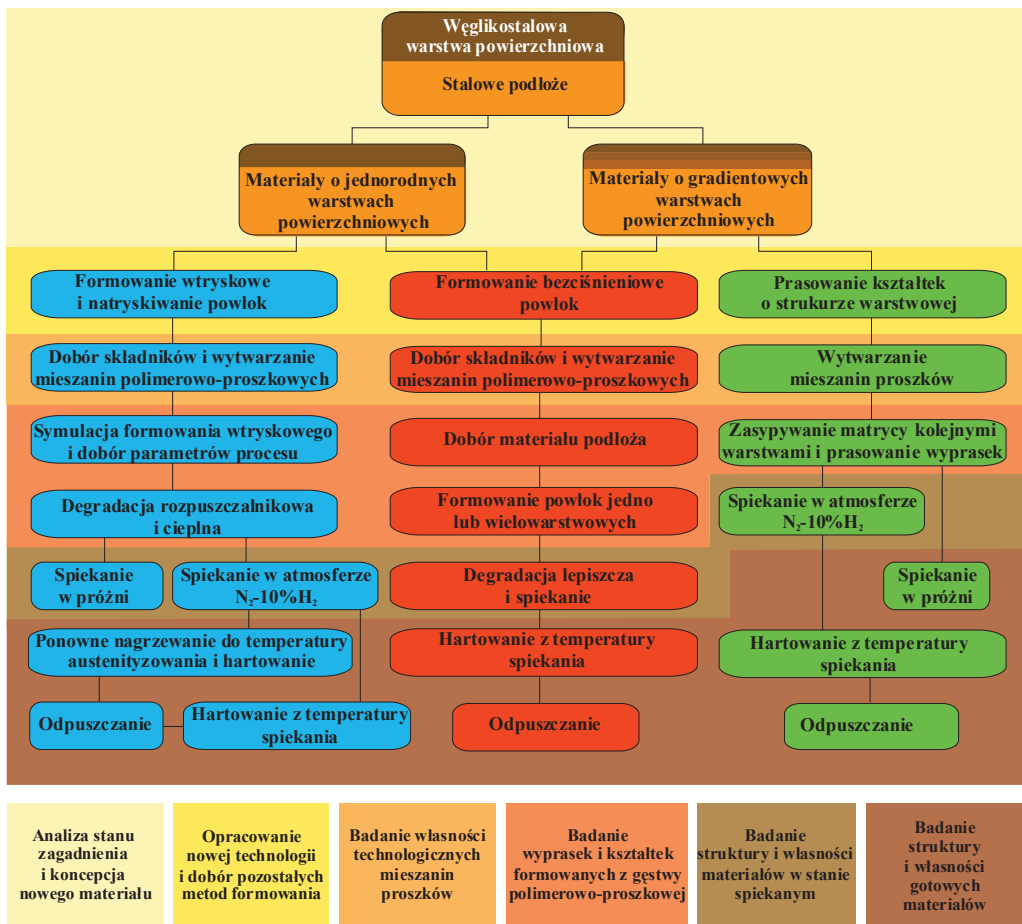
Do wytworzenia badanych gradientowych materiałów narzędziowych zastosowano dynamicznie rozwijającą się metodę formowania wtryskowego proszków (PIM) oraz rzadziej stosowaną metodę formowania bezciśnieniowego (PLF). Trzecią techniką było klasyczne prasowanie proszków w matrycy (PM). Przeprowadzone studium literaturowe najnowszych technik wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych, które zmierzają do wytwarzania narzędzi o końcowych kształtach, eliminując w ten sposób kosztowną obróbkę plastyczną i ubytkową, uzasadnia zastosowanie technologii kształtowania plastycznych mieszanin polimerowo-proszkowych przez formowanie wtryskowe lub bezciśnieniowe. Klasyczne prasowanie proszku w matrycy umożliwia wytwarzanie spieków o prostych kształtach i jest szeroko stosowane w produkcji narzędzi, umożliwiając otrzymanie materiałów warstwowych lub gradientowych, przez odpowiednie formowanie wypraski.

W przypadku stali szybko tnących lub węglkostali wytwarzanych metodą PIM, uzyskanie wysokich własności mechanicznych wymaga zastosowania końcowej obróbki cieplnej, która jest często pomijana przez zespoły badawcze skupiające się jedynie na formowaniu proszku, degradacji lepiszcza i doborze warunków spiekania [100, 101, 111-113]. Celem uzupełnienia tych wyników, wykonano również badania wyjaśniające wpływ lepiszcza i warunków wytwarzania materiałów narzędziowych, na końcową strukturę i własności mechaniczne stali szybko tnących lub węglkostali obrobionych cieplnie. Szczegółowy harmonogram przeprowadzonych prac badawczych przedstawiono na rysunku 3.4.

Niewątpliwą zaletą mieszanin polimerowo-proszkowych jest ich relatywnie niska lepkość i wynikająca z tego szeroka możliwość sposobu formowania, tj. bezciśnieniowego, wtryskowego lub wyciskania. Do tego celu służą różnorodne urządzenia wykorzystywane w tym procesie. Koszt wtryskarek lub wyciskarek jest wysoki, zatem technika formowania wtryskowego lub

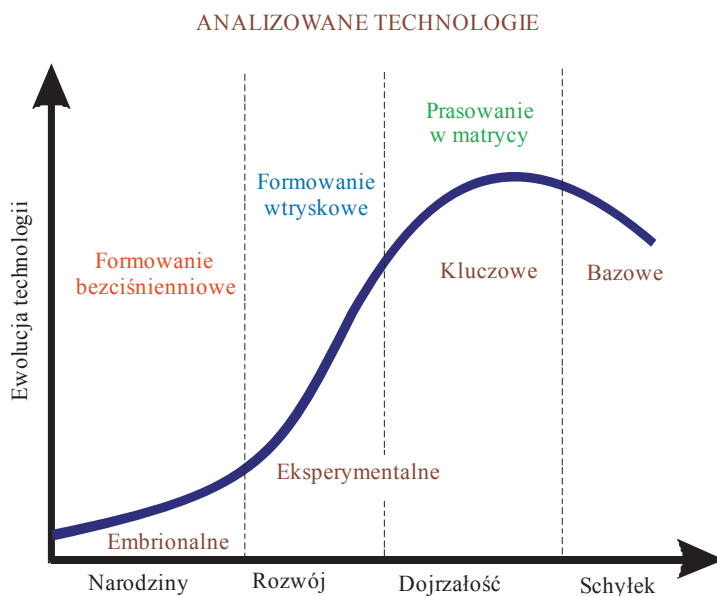
wyciskania proszku jest najczęściej wykorzystywana przez duże zakłady przemysłowe do produkcji masowej.

Opracowana metoda formowania bezciśnieniowego gęstwy polimerowo-proszkowej, umożliwiającą wytwarzanie warstw powierzchniowych na podłożu stalowym, mimo braku szczegółowej analizy kosztów, wydaje się konkurencyjna dla istniejących technologii i posiada szerokie możliwości aplikacyjne, ponieważ nie wymaga stosowania skomplikowanych i kosztownych urządzeń, jak w przypadku PIM. Nazwa tej metody przyjęta została jako „formowanie bezciśnieniowe proszków” (ang. pressureless forming – PLF), która jest stosowana w literaturze [118, 119].



Rysunek 3.4. Harmonogram przeprowadzonych prac badawczych

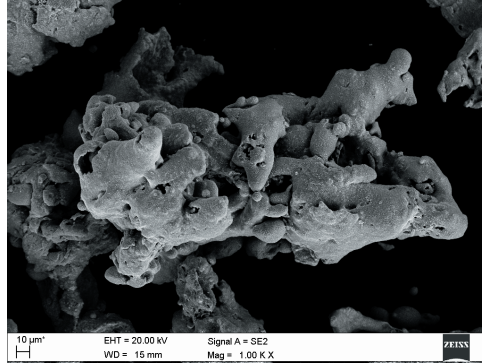
Zgodnie z kierunkiem rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, dokonano wstępnej oceny fazy cyklu życia zastosowanych technologii formowania proszków i spiekania, na podstawie opracowanej przez A. Danikiewicz-Dobrzańską [39, 40], metody prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów (rys. 3.5). Ocenia się, że wybrane technologie formowania bezciśnieniowego, wtryskowego i prasowania w matrycy, są odpowiednio w fazie narodzin, rozwoju i dojrzałości [39].



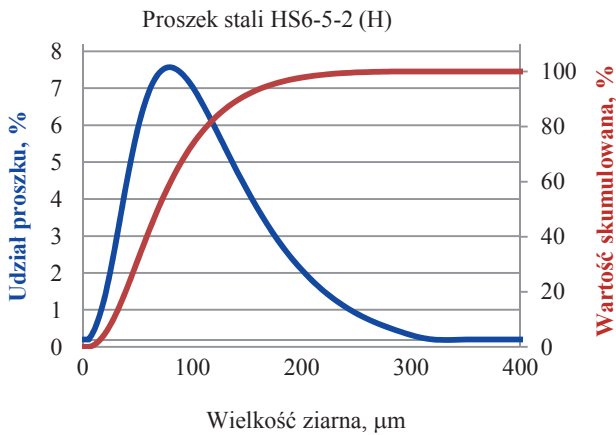
Rysunek 3.5. Fazy cyklu życia technologii [39]

3.3. Materiał do badań

Do wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych, zastosowano trzy metody formowania proszków przedstawione na rysunku 3.4. Do klasycznego prasowania, jako osnowę zastosowano proszek stali szybkołnącej HS6-5-2 [150], (wg normy ASTM A 600-92 oznaczonej jako M2) wyprodukowany przez firmę Höganäs AB, rozpylany wodą (rys. 3.6). Proszki tego samego gatunku stali HS6-5-2, wyprodukowane przez firmę Höganäs AB oraz Sandvik Osprey Ltd., w dalszej części będą oznaczone odpowiednio jako HS6-5-2 (H) i HS6-5-2 (O), w celu ich odróżnienia.



Rysunek 3.6. Morfologia proszku stali HS6-5-2(H)



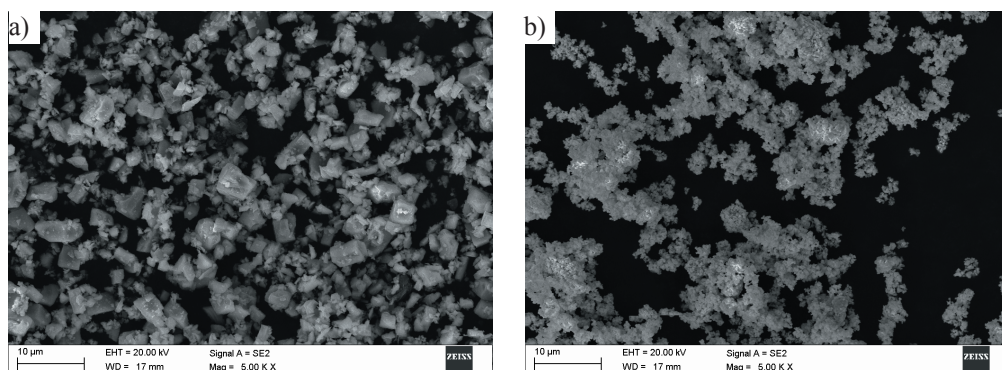
Rysunek 3.7. Rozkład wielkości cząstek proszku stali HS6-5-2 (H)

Powierzchnia tego proszku jest bardziej utleniona w stosunku do proszku tego samego gatunku stali rozpylanego gazem obojętnym. Wielkość cząstek badano metodą dyfrakcji laserowej w urządzeniu Malvern Mastersizer 2000. Rozkład wielkości cząstek proszku stali HS6-5-2 (H) przedstawiono na rysunku 3.7. Proszek charakteryzuje się rozbudowaną powierzchnią, dobrą formowalnością i zgęszczalnością w stosunku do proszku kulistego. Sypkość proszku mierzona sypkościomierzem Halla wynosi 34 s. W celu formowania próbek o strukturze warstwowej, zastosowano klasyczne prasowanie proszków w matrycy sztywnej. W zależności od liczby i grubości warstw oraz warunków spiekania proszków, można otrzymać materiał narzędziowy o strukturze gradientowej dyskretnej lub ciągłej. Skład chemiczny proszku stali szybko tnącej przedstawiono w tabelicy 3.1.

Tablica 3.1. Stężenie pierwiastków stopowych w stosowanych proszkach stali szybko tnących

Znak stali	Stężenie masowe pierwiastków, %							
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Co
HS6-5-2 (H)	0,78	0,35	0,28	4,36	6,66	5,41	1,97	0,1
HS6-5-2 (O)*	0,84	0,36	0,35	3,97	6,54	4,81	1,95	-
HS12-1-5-5*	1,47	0,5	0,43	4,76	11,8	0,06	4,75	4,64

*- wg [137, 138]

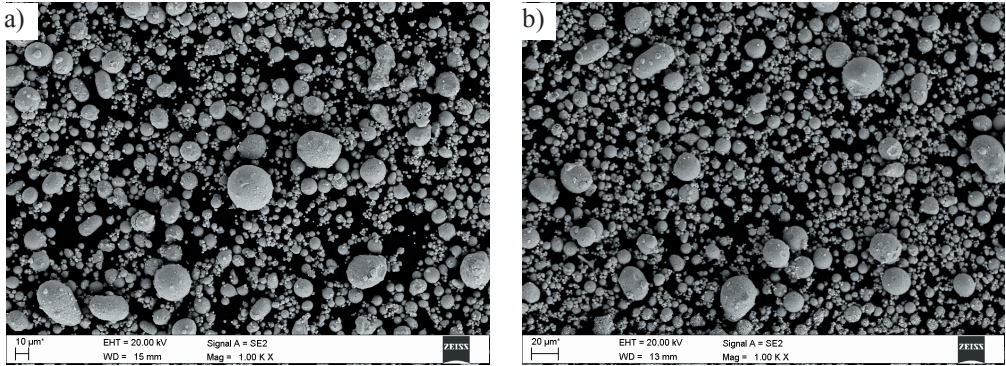


Rysunek 3.8. Morfologia proszku a) TiC, b) WC

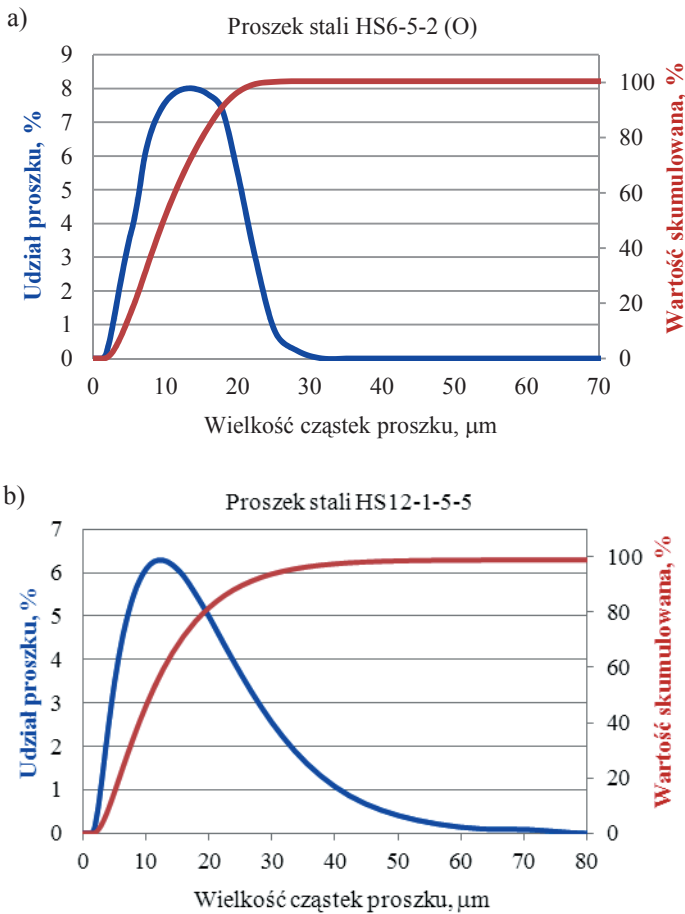
Gęstość proszku podana przez producenta wynosi $8,16 \text{ g/cm}^3$. Jako twardych faz wzmacniających użyto proszku węgla wolframu (WC) oraz węgla tytanu (TiC), przedstawionych na rysunku 3.8. Średnia wielkość cząstek proszku węgla WC podana przez producenta wynosi $0,85 \mu\text{m}$ natomiast węgla TiC $5 \mu\text{m}$.

Podstawowe własności technologiczne proszków przedstawiono w tablicy 3.2. Do formowania wtryskowego, bezciśnieniowego i wyciskania, zastosowano proszki stali szybko tnącej z gatunku HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5, wyprodukowane przez Sandvik Osprey Ltd. (rys. 3.9). Rozkład wielkości cząstek tych proszków przedstawiono na rysunku 3.10.

Klasyczne prasowanie proszków kulistych w matrycy jest wyjątkowo trudne i wymaga użycia wysokiego ciśnienia oraz prasowania dwustronnego. W warunkach przemysłowych, w których ciśnienie prasowania jest względnie niskie, prasowanie kulistego proszku jest niemożliwe. Kształt kulisty proszków uzyskany w wyniku rozpylania gazem obojętnym, znacznie poprawia ich zwilżalność podczas mieszania z lepiszczem i umożliwia ich formowanie wtryskowe, bezciśnieniowe lub wyciskanie.



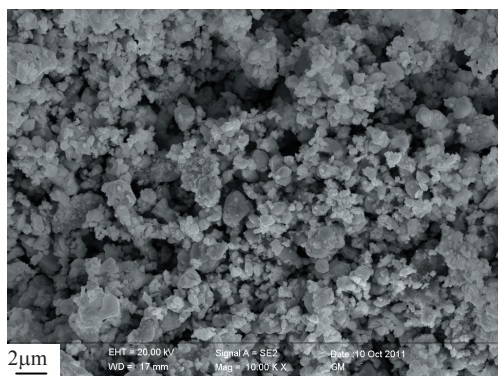
Rysunek 3.9. Morfologia proszku stali szybko tnącej a) HS6-5-2(O) i b) HS12-1-5-5



Rysunek 3.10. Rozkład wielkości cząstek proszku stali a) HS6-5-2(O), b) HS12-1-5-5

Tablica 3.2. Własności technologiczne zastosowanych proszków

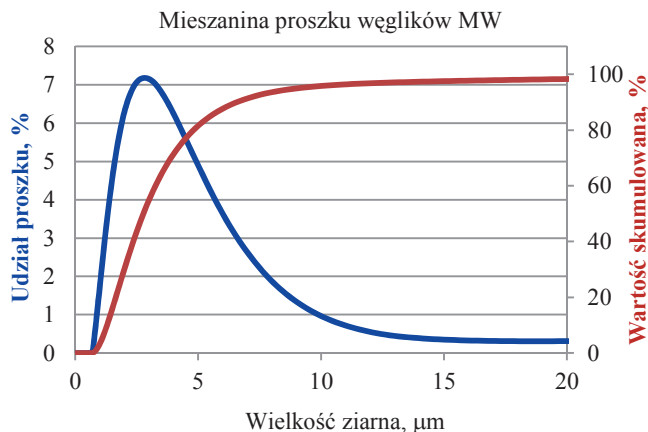
Proszek	Własności proszku		
	Gęstość, g/cm ³	Gęstość nasypowa, g/cm ³	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm ³
HS6-5-2 (H)	8,16	2,45	3,43
HS6-5-2 (O)	8,16	2,89	4,02
HS12-1-5-5	8,19	3,05	4,25
WC	15,51	2,80	4,47
TiC	4,89	1,36	1,68
WC, TiC, TaC, NbC (47, 14, 33, 6%)	10,23	4,38	5,64



Rysunek 3.11. Morfologia mieszaniny proszków węglików MW (WC, TiC, TaC, NbC)

Jako twarde fazy węglkowe zastosowano przedstawione na rysunku 3.8 proszki TiC, WC oraz komercyjną mieszaninę węglków o handlowej nazwie Tetra Carbide firmy Treibacher Industrie AG, zawierającą proszki węglków WC, TiC, TaC i NbC o udziale objętościowym i własnościach technologicznych przedstawionych w tablicy 3.2 Mieszaninę węglków w dalszej części oznaczono jako MW. Morfologię tych węglków oraz rozkład wielkości cząstek przedstawiono na rysunku odpowiednio 3.11 i 3.12.

W tablicy 3.3 przedstawiono szczegółowe informacje na temat składników formowanych mieszanin proszkowych i polimerowo-proszkowych. Zastosowany kwas stearynowy, służył jedynie do pokrywania powierzchni proszków węglków w metodzie formowania wtryskowego PIM lub wyciskania proszku PEM.



Rysunek 3.12. Rozkład wielkości cząstek mieszaniny proszków węglików MW (WC, TiC, TaC, NbC)

Tablica 3.3. Składniki formowanych mieszanin proszkowych i polimerowo-proszkowych

Metoda wytwarzania	Rodzaj osnowy	Rodzaj węglika	Lepiszcze
PM	HS6-5-2 firmy Högans AB	WC lub TiC	Brak (PW jako środek poślizgowy)
PIM oraz PEM	HS6-5-2 firmy Sandvik Osprey Ltd.	Mieszanina WC, TiC, TaC NbC,	PW, PP, HDPE, SA
PLF	HS6-5-2 oraz HS12-1-5-5 firmy Sandvik Osprey Ltd.	WC lub mieszanina WC, TiC, NbC, TaC	PW, 50%PP/50%PW, lakier celulozowy, żywica termoutardzalna

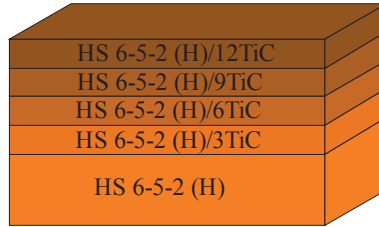
Powłoki PLF nakładano na kształtki formowane wtryskowo lub wyciskane w stanie surowym oraz podłoże stalowe, w postaci próbek płaskich ze stali szybko tnącej HS6-5-2 wytwarzanej konwencjonalnie, lub próbek wykonanych ze stali niestopowej, narzędziowej C70U. Zastosowano również płaskie próbki stali do ulepszania cieplnego typu 41Cr4.

3.4. Metodyka badań

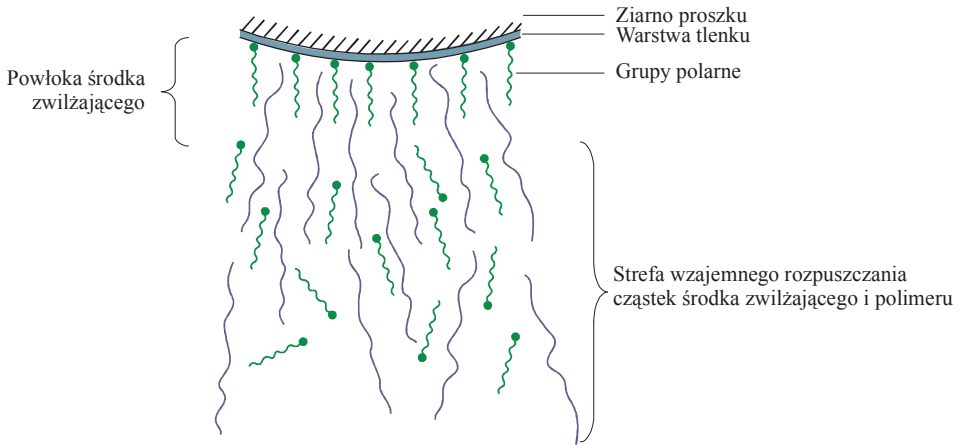
W celu zweryfikowania sformułowanej tezy wykonano liczne badania nowo opracowanych materiałów narzędziowych, w których zastosowano metodę wytwarzania węglikostalowych warstw powierzchniowych przez formowanie bezciśnieniowe proszków. W celu oceny wpływu

sposobu formowania gęstwy polimerowo-proszkowej na własności materiału narzędziowego po spiekaniu i obróbce cieplnej, a w szczególności wpływu zastosowanego lepiszcza, wykonano również klasyczne prasowanie mieszaniny proszków stali HS6-5-2 (H) i twardych cząstek węglkowych w matrycy zamkniętej stosując jedynie parafinę jako środek poślizgowy o udziale objętościowym nie przekraczającym 2%. Czystość powierzchni cząstek ma znaczący wpływ na procesy spiekania proszku, stąd pierwszym podstawowym badaniem jest określenie stopnia utlenienia proszków stali szybko tnących. Stężenie tlenu zbadanego w aparacie firmy LECO, dla proszków HS6-5-2 (O) i HS12-1-5-5 oraz HS6-5-2 (H) wynosi odpowiednio 0,052, 0,045 i 0,12%.

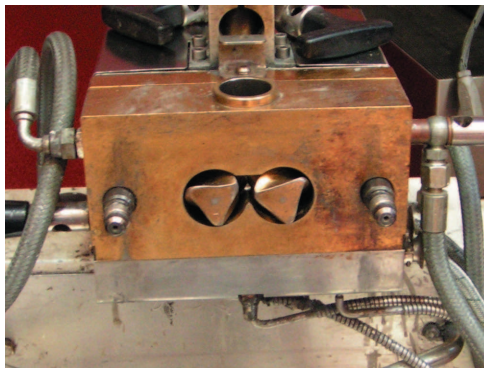
W celu określenia możliwości zastosowanych metod formowania proszków do wytwarzania materiałów warstwowych lub gradientowych, klasyczne prasowanie proszków zostało poprzedzone zasypywaniem gniazda matrycy warstwami mieszanin proszków o rosnącym udziale twardych faz węglkowych w kierunku powierzchni materiału narzędziowego. W tym celu przygotowano naważki z proszków stali szybko tnącej HS6-5-2 (H) oraz węglków odpowiednio TiC i WC, które mieszano przez 1 h w mieszalniku turbulentnym Turbula T2F. Następnie wypraski formowano w matrycy zamkniętej zasypując ją sekwencyjnie kolejnymi partiami mieszanin o rosnącym udziale węglków i wyrównując każdorazowo powierzchnię warstwy o grubości około 1 mm. Przykład wypraski przedstawiono na rysunku 3.13. Wszystkie warstwy wypraski prasowano jednocześnie. W każdym przypadku warstwa górna znajdująca się bezpośrednio pod stemplem roboczym charakteryzuje się maksymalnym udziałem twardej fazy wzmacniającej, co obniża jej formowalność. Mimo to, krawędzie kształtki po prasowaniu nie obsypują się. Prasowanie proszków wykonano w matrycy sztywnej, stosując ciśnienie 600 MPa. Długość i szerokość gniazda matrycy wynosi odpowiednio 34 i 12 mm. Do prasowania wykorzystano prasę hydrauliczną firmy Microtest wyposażoną dodatkowo w stanowisko komputerowe i oprogramowanie umożliwiające dokładne sterowanie szybkością i czasem prasowania proszku. Czas maksymalnego nacisku stempla wynosił każdorazowo 30 s. Udział objętościowy proszku węglków w stosunku do proszku stali szybko tnącej w poszczególnych warstwach formowanej wypraski wynosi odpowiednio 3, 6, 9 i 12%. Grubość podłoża stanowiącego rdzeń materiału w każdym przypadku była większa i wynosiła około 60% całkowitej wysokości próbki. W ten sposób stabilna podstawa, o równomiernym skurczu w każdym kierunku podczas spiekania, zapobiega dystorsji warstw wierzchnich, zależnej od składu chemicznego i temperatury spiekania oraz reprezentuje ciągły rdzeń materiału narzędziowego.



Rysunek 3.13. Schemat wypraski formowanej z warstw o rosnącym udziale węglików



Rysunek 3.14. Schemat powłoki kwasu stearynowego na powierzchni proszku [152]



Rysunek 3.15. Przystawka do wstępnego mieszania uplastycznionego lepiszcza i proszku z możliwością pomiaru momentu obrotowego mieszadeł

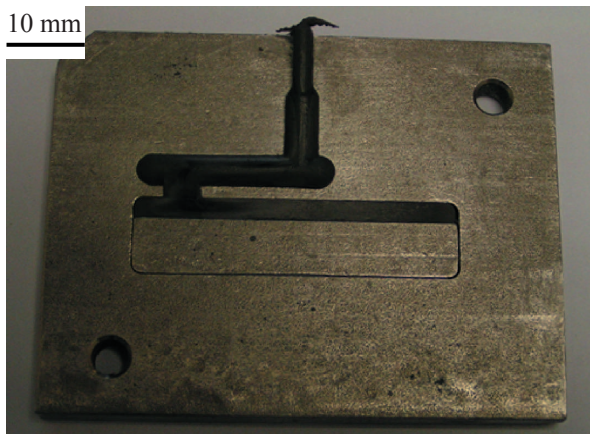
W metodzie formowania wtryskowego proszku, w celu przygotowania jednorodnej mieszanki o niskiej lepkości umożliwiającej formowanie wtryskowe lub wyciskanie, proszki węglików pokrywano kwasem stearynowym, który pokrywa węgliki cienką warstwą (rys. 3.14.),

zwiększając ich zwilżalność podczas mieszania z pozostałymi składnikami lepiszcza i obniża lepkość gotowego wsadu [78, 152, 216].

Następnie pokryte węgliki wraz z lepiszczem i proszkiem stali szybkoobrotowej HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5 wstępnie mieszano w komorze uniwersalnego mieszalnika Rheomex CTW100p firmy Haake, przedstawionego na rysunku 3.15, umożliwiającego pomiar momentu obrotowego i prędkości obrotowej mieszadeł oraz temperatury wsadu.

Badania reologiczne mieszanin proszków stali szybkoobrotowej, węglików oraz lepiszcza wykonano za pomocą reometru kapilarnego Rheoflizer firmy ThermoHaake w temperaturze 170, 180 i 190°C. Prędkość ścinania podczas badania mieściła się w zakresie od 10 do 10000 s⁻¹. Wyniki badań reologicznych oraz momentu obrotowego w zależności od składu fazowego badanych mieszanin polimerowo-proszkowych i czasu ich homogenizacji, pozwoliły dobrać do dalszych badań mieszaninę charakteryzującą się relatywnie niską lepkością, wysokim udziałem objętościowym proszków, dobrą zwilżalnością proszków przez zastosowane lepiszcze i tym samym zdolnością do szybkiej homogenizacji. Tak dobraną mieszaninę w dalszej części przygotowano w urządzeniu Rheomex CTW100p z przystawką w postaci wytłaczarki dwuślimakowej, która zapewnia uzyskanie wysokiego stopnia jednorodności wsadu przeznaczonego do końcowego wyciskania lub wtryskiwania. Urządzenie to wykorzystano również do wytłaczania (PEM – Powder Extrusion Moulding) profili, o przekroju okrągłym i średnicy 3 mm oraz prostokątnym o wymiarach 5 x 0,7 mm. W celu określenia temperatury wyciskania lub formowania wtryskowego mieszanin polimerowo-proszkowych wyznaczono temperaturę topnienia zastosowanych lepiszczy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej w urządzeniu Perkin Elmer, model Diamond. Do formowania wtryskowego (PIM) zastosowano wtryskarkę ślimakową firmy Arburg typu 220-s umożliwiającą formowanie próbek płaskich o wymiarach 63 x 12 x 3 mm oraz wtryskarkę tłokową AB Machinery, typu AB-400, o składanej formie umożliwiającej formowanie próbek płaskich o długości 59 mm, szerokości 8 mm i regulowanej wysokości o maksymalnym wymiarze 12 mm (rys. 3.16). Dodatkowo gniazdo formy umożliwia natryskiwanie powłok, na powierzchniach umieszczonych w niej elementów.

Niezależnie od zastosowanej wtryskarki, temperaturę wtrysku dobrano na podstawie wyników badań temperatury topnienia lepiszcza. Pozostałe warunki wtrysku dobrano na podstawie przeprowadzonego modelowania procesu formowania wtryskowego proszku z użyciem programu „Cadmold”, przeznaczonego głównie do modelowania formowania wtryskowego polimerów termoplastycznych.



Rysunek 3.16. Przykład kształtki wraz z nadlewem wtryskowym formowanej w matrycy dzielonej wtryskarki AB Machinery

W dalszej kolejności wykonano analizę termogravimetryczną próbek formowanych wtryskowo w urządzeniu TGA Perkin Elmer Pyris 1. Badanie wykonano w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów N_2 -10% H_2 oraz Ar. Szybkość nagrzewania próbek wynosiła $2^\circ C/min$. Wyniki tych badań umożliwiły dobór warunków degradacji cieplnej formowanych wtryskowo kształtek, którą wykonano w piecu komorowym o maksymalnej temperaturze pracy $600^\circ C$ lub w piecu rurowym, wysokotemperaturowym, umożliwiającym bezpośrednie spiekanie wsadu po zakończonej degradacji cieplnej. Jako atmosferę ochronną podczas spiekania, zastosowano N_2 -10% H_2 . W celu skrócenia czasu degradacji cieplnej wykonano badania umożliwiające zastosowanie wstępnej degradacji rozpuszczalnikowej w heptanie. Warunki degradacji rozpuszczalnikowej dobrano eksperymentalnie na podstawie badań masy próbek w zależności od czasu rozpuszczania parafiny i temperatury kąpieli. Próbki wyciskane, poddano degradacji rozpuszczalnikowej i spiekano nie stosując degradacji cieplnej. Z uwagi na małe przekroje poprzeczne prętów wyciskanych, lepszycze ulega degradacji cieplnej podczas nagrzewania do temperatury $500^\circ C$ z szybkością $2^\circ C/min$. Szybkość nagrzewania z temperatury $500^\circ C$ do temperatury spiekania wynosi $5^\circ C/min$.

Metoda formowania beciśnieniowego polega na wytwarzaniu z gęstwy polimerowo-proszkowej powłok jedno lub wielowarstwowych, na stalach komercyjnych lub materiałach formowanych wtryskowo, wytwarzanych w tym samym procesie technologicznym w stanie surowym. Materiały stosowane na podłożu to stal szybkoznająca typu HS6-5-2, narzędziowa niestopowa C70U oraz stal do ulepszania cieplnego 41Cr4.

Zastosowane formowanie bezciśnieniowe polega na nakładaniu powłoki pędzlem, zanurzeniu w gęstwie polimerowo-proszkowej lub malowaniu proszkowym. Przygotowanie gęstwy zawierającej jako lepiszcze parafinę lub lakier odbywało się za pomocą mieszalnika łopatkowego w czasie 30 min. Parafinę podczas mieszania podgrzewano do temperatury 70°C. Całkowita grubość nakładanych powłok nie przekracza 1,5 mm, stąd degradację lepiszcza, podobnie jak próbek wyciskanych można wykonać podczas nagrzewania do temperatury spiekania. Dotyczy to materiałów o podłożu ze stali komercyjnej. Powłoki na próbkach wytwarzanych metodą PIM podlegały degradacji lepiszcza równocześnie z podłożem.

Niezależnie od metody formowania proszków próbki spiekano w piecu rurowym, w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów ($N_2/10\%H_2$), o maksymalnej temperaturze spiekania 1450°C, lub w próżniowym piecu rurowym Carbolite Tubular o maksymalnej temperaturze spiekania 1500°C oraz ciśnieniu obniżonym do ok. 10^{-3} Pa. Czas spiekania wyprasek niezależnie od rodzaju pieca i temperatury spiekania każdorazowo wynosi 30 min. Temperaturę spiekania dobrano eksperymentalnie. Na podstawie wstępnych prób, określono przedział temperatury spiekania od 1180 do 1340°C ze stopniowaniem co 20°C. Szybkość nagrzewania do temperatury spiekania podobnie jak chłodzenia wynosiła 5°C/min. Dalszą obróbkę cieplną wykonano dla próbek, które wykazały najlepszą mikrostrukturę i własności mechaniczne po spiekaniu. W ramach obróbki cieplnej zastosowano klasyczne hartowanie z temperatury austenitizowania 1220, 1240 i 1260°C lub bezpośrednio hartowanie z temperatury spiekania 1260°C określane jako „sinterhardening” [74, 155]. Bezpośrednio po hartowaniu próbek w oleju wykonano trzykrotne odpuszczanie w tej samej temperaturze wynoszącej 540, 570, 600 lub 630°C w czasie 1 h.

Badanie gęstości materiałów wykonano metodą hydrostatyczną. Z powodu małej porowatości badanych materiałów, nie stosowano powłoki uszczelniającej powierzchnię. Pomiary wykonano na wadze laboratoryjnej analitycznej WAS 220/C/2.

Pomiaru udziału porów w materiałach spiekanych oraz zahartowanych z temperatury spiekania, a także węglíkostalowych warstw powierzchniowych WWP formowanych bezciśnieniowo dokonano na zglądach nietrawionych, metodą analizy obrazu, w mikroskopie świetlnym Axiovert 405 M firmy OPTON wyposażonym w system komputerowej analizy obrazu Leica QWin. Średni udział porów liczono na podstawie dziesięciu pomiarów dla każdej badanej próbki.

Pomiary twardości badanych materiałów zostały przeprowadzone na twardościomierzu typu ZWICK ZHR metodą Rockwella w skali C. Pomiar mikrotwardości wykonano na twardościomierzu Future Tech., metodą Vickersa przy obciążeniach 0,98N (HV0,1) i 0,49N (HV0,05)

oraz w urządzeniu Hysitron Triboindenter umożliwiającym pomiar twardości obszarów i wydzieleni o wielkości nanometrycznej. Pomiary wytrzymałości na zginanie wykonane zostały na maszynie wytrzymałościowej firmy ZWICK Z100 wyposażonej w przystawkę do trójpunktowego zginania. Szybkość przesuwania belki wynosiła 0,5 mm/min.

Rentgenowską jakościową analizę fazową badanych materiałów wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PANalytical w układzie Bragg-Brentano ($K\alpha$ Co, krok 0,05, czas zliczania impulsów 10 sekund, zakres kątowy 2θ od 35 do 110°) z wykorzystaniem detektora paskowego Xcelerator. Udział objętościowy austenitu szczątkowego obliczono korzystając z programu opracowanego w Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie. Program umożliwia obliczenie udziału objętościowego austenitu szczątkowego w stalach metodą rentgenograficzną Averbacha-Cohena na podstawie wyników pomiaru całkowitych nateżeń maksimum dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn sieciowych fazy $Fe\alpha$ i $Fe\gamma$. Badania wykonano na próbkach litych oraz wyekstrahowanych chemicznie w celu precyzyjnego określenia rodzaju wydzielonych węglików i węglikoazotków. Izolaty faz węglikowych i węglikoazotkowych dla potrzeb rentgenowskiej analizy fazowej, wykonano przez rozpuszczenie osnowy stalowej próbek umieszczonych w roztworze stężonego kwasu solnego (37%), w temperaturze 80°C i czasie 8 h. Proces rozpuszczania wspomagany był ultradźwiękami. Otrzymane zawiesiny były wirowane i płukane, aż do uzyskania obojętnego odczynu pH. Ostatnie płukanie wykonano z użyciem alkoholu etylowego.

Obserwacje struktury wytworzonych materiałów wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) ZEISS SUPRA 35 wykorzystując detekcję elektronów wtórnych (ang. Secondary Electrons – SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (ang. Back Scattered Electrons – BSE) przy napięciu przyspieszającym 20 kV i maksymalnym powiększeniu 50000x.

Ilościową i jakościową mikroanalizę rentgenowską oraz analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków wykonano na szlifowanych i polerowanych zgładach dzięki detektorowi rozproszenia promieniowania rentgenowskiego EDS lub WDS.

Do analizy fazowej zastosowano technikę EBSD, wykorzystującą dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych. Powstający obraz dyfrakcyjnych linii Kikuchi'ego z analizowanych mikroobszarów, zależy od orientacji krystalograficznej odpowiadającej mu fazy. Dyfrakcje rozwiązano za pomocą programu, z wykorzystaniem algorytmów uwzględniających różnicowanie własności linii Kikuchiego takie jak szerokość, długość, kontrast z otoczeniem oraz jaskrawość.

Badania trybologiczne wykonano wykorzystując urządzenia realizujące badanie w układzie „pin-on-plate” oraz „pin-on-disc”. Badanie w układzie „pin-on-plate” wykonano na urządzeniu Tribometr CSM, natomiast badania w układzie pin-on-disc na urządzeniu firmy Microtest wg normy amerykańskiej [6]. Ślady wytarcia badano profilometrem Sutronic 25 firmy Taylor Hobson oraz na mikroskopie konfokalnym. Niezależnie od rodzaju urządzenia, wymienna przeciwpróbka w postaci kulki wykonanej z Al_2O_3 , obciążona siłą 10 N, przesuwa się po płaskiej powierzchni badanej próbki. Powierzchnię próbek szlifowano i polerowano stosując pastę diamentową o wielkości cząstek 3 μm . Szerokość i głębokość wytarcia jest miarą odporności na zużycie tarciove. Należy zwrócić uwagę, że wytarcie powierzchni kulki jest pomijalnie małe.