

5. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona koncepcja połączenia inżynierii powierzchni jako dyscypliny wiedzy i technologii metalurgii proszków jest uzasadniona, czego wynikiem są opracowane oraz wytworzone materiały narzędziowe o podłożu stalowym i węglikostalowych warstwach powierzchniowych (WWP). Dzięki połączeniu wysokiej twardości i ciągliwości materiałów narzędziowych, które szczególnie umożliwia zastosowana metoda formowania bezciśnieniowego proszków, rosną własności użytkowe wytworzonych narzędzi.

Wyniki badań własnych wskazują na zasadność stosowania technik formowania i spiekania proszków w celu wytworzenia twardych warstw powierzchniowych, w szczególności techniki formowania bezciśnieniowego i spiekania węglikostalowych warstw powierzchniowych o strukturze gradientowej na podłożu stalowym. Dobierając odpowiednie lepiszcze, jego udział oraz sterując warunkami procesu technologicznego, co umożliwia zwiększenie stężenia węgla, pochodzącego z produktów degradacji cieplnej lepiszcza, otaczającego cząstki proszku i aktywującego proces spiekania, istnieje możliwość wytworzenia węglikostalowych warstw powierzchniowych na podłożu stalowym. Głównie wysoka odporność na zużycie tarcie warstw powierzchniowych, potwierdzona badaniami trybologicznymi, przewyższająca nawet odporność stali narzędziowych pokrywanych powłokami TiN w procesach PVD, jednoznacznie świadczy o poprawie własności narzędzia i wskazuje na celowość wytwarzania węglikostalowych warstw powierzchniowych. Stal szybko tnąca z powłoką TiN jako materiał porównawczy do badań trybologicznych została dobrana celowo z uwagi na jej szerokie zastosowanie i względnie niski koszt wytwarzania. Powłoka PVD, mimo wysokiej twardości i odporności na zużycie ulega wytarci, czego następstwem jest intensywne zużycie tarcie podłoża. Grubość węglikostalowych warstw powierzchniowych jest większa, stąd dla długiej drogi tarcia zużycie jest mniejsze, mimo niższej twardości WWP w stosunku do powłoki TiN. Analizując wyniki badań wytworzonych materiałów narzędziowych, należy zwrócić uwagę, że niezależnie od zastosowanej techniki formowania proszków, wszystkie materiały spełniają postawione założenie i charakteryzują się wysoką twardością węglikostalowych warstw powierzchniowych. Niestety wytrzymałość na zginanie materiałów wytworzonych przez prasowanie proszków w matrycy lub węglikostalowych warstw formowanych wtryskowo, jest niższa w porównaniu do klasycznych stali szybko tnących. Ponadto warstwy powierzchniowe formowane wtryskowo należy spiekać w temperaturze 1240°C lub wyższej, w celu osiągnięcia niskiej porowatości. Temperatura ta jest zbyt wysoka dla zastosowanego podłoża ze stali HS6-5-2.

Najlepszymi własnościami charakteryzują się materiały z warstwami powierzchniowymi wytwarzanymi metodą bezciśnieniowego formowania proszku. Warstwy te można spiekać w niższej temperaturze w stosunku do warstw formowanych wtryskowo. Jest to związane z lepiszczem którego udział jest większy o około 20% w stosunku do materiałów formowanych wtryskowo, co wpływa na wzrost stężenia węgla aktywującego spiekanie. Umożliwia to spiekanie warstwy powierzchniowej w temperaturze poniżej 1240°C i zastosowanie na podłożu stali szybko tnącej HS6-5-2, która nie powinna być austenitizowana w temperaturze wyższej od 1230°C [46], ze względu na rozrost ziaren austenitu pierwotnego i tworzenie się wydzielen w postaci siatki węglików na granicach ziaren, co obniża własności wytrzymałościowe.

Przedstawiona metoda klasycznego formowania wyprasek o strukturze warstwowej, które w wyniku spiekania przyjmują strukturę gradientową o skokowym lub liniowym wzroście udziału węglików w kierunku powierzchni, nie pozwala uzyskać oczekiwanych, wysokich własności mechanicznych, w szczególności wysokiej wytrzymałości na zginanie. Materiały te nie stanowią konkurencji dla szeroko stosowanych węglików spiekanych o strukturze jednorodnej i zdecydowanie łatwiejszej technologii produkcji. Podobne wyniki uzyskali A. Simchi i M. Khakbiz stosując SiC jako fazę wzmacniającą osnowę stali HS6-5-2. Maksymalna wytrzymałość na zginanie po spiekaniu tych materiałów wynosiła 850 MPa, natomiast twardości 250 HV [170]. Wysoką wytrzymałość na zginanie można uzyskać infiltrując porowate kształtki, co zastosowali w Polsce J. Leżański i M. Madej, wytwarzając kompozyty o osnowie stali HS6-5-2 wzmacnianej węglikiem WC [116]. Twardość tych kompozytów jest jednak niższa od warstw powierzchniowych wytwarzanych przez prasowanie i prezentowanych w pracy. Niewątpliwie wysoką twardość kompozytów o osnowie stali szybko tnącej można otrzymać przez mechaniczną syntezę proszków stali szybko tnących i węglików stosowaną przez J.M. Torralbę, A. Liu i innych [186, 196]. Jednak proszki stali szybko tnących w wyniku stopowania mechanicznego z węglkami ulegają rozdrobnieniu i umocnieniu, co obniża ich formowalność i zgęszczalność podczas prasowania, a spiekanie swobodne nie zapewnia wysokiej gęstości i wytrzymałości na zginanie [186].

Wyniki badań własnych wykazują, że zastosowane węglkostalowe warstwy powierzchniowe formowane wtryskowo, spiekane i obrobione cieplnie, charakteryzują się wyższą twardością niż węglkostale wytworzone przez mechaniczną syntezę proszków, prasowanie i spiekanie, w których nie stosuje się miękkiej osnowy infiltrującej [65, 69, 168]. Jedynie kompozyty o osnowie stali szybko tnącej, wzmacniane mieszaniną węgla WC i kobaltu o udziale odpowiednio 44 i 6% cechują się porównywalną twardością w stosunku do węglkostali

formowanych wtryskowo [114]. Spiekanie swobodne materiałów wytwarzanych metodą PIM zapewnia wyższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do materiałów prasowanych, co jest spowodowane wzrostem stężenia węgla aktywującego proces spiekania i mniejszej porowatości. Niestety lokalnie występujące, pęcherze gazu powstające podczas formowania wtryskowego lub degradacji cieplnej nie są eliminowane podczas spiekania swobodnego, mimo obecności fazy ciekłej, co w efekcie obniża wytrzymałość na zginanie spieku. Z powodu występujących w materiale dużych pęcherzy gazowych, dalsza obróbka cieplna nie wpływa na wzrost wytrzymałości na zginanie, a maksymalna wartość wynosząca około 1400 MPa jest niższa od wytrzymałości stali HS6-5-2 konwencjonalnie odlewanej i obrabianej cieplnie. Wyniki badań strukturalnych potwierdziły założenia, że stosowane lepiszcza, które oprócz głównego zadania jakim jest umożliwienie formowania wtryskowego lub bezciśnieniowego proszku, pełni dodatkową rolę jako źródło węgla aktywującego proces spiekania. Wzrost stężenia węgla zależny jest przy tym od rodzaju lepiszcza i warunków jego degradacji. Niekontrolowana degradacja lepiszcza i lokalny wzrost stężenia węgla może prowadzić do miejscowego rozrostu węglików lub nawet nadtopienia i dystorsji materiału narzędziowego. Prawidłowo dobrane warunki degradacji które mimo wyników badań termogravimetrycznych należy przeprowadzić eksperymentalnie, zapewniając kontrolowany wzrost stężenia węgla, który nie tylko inicjuje proces spiekania, ale również zwiększa zakres temperatury, tzw. „okno spiekania”, które dla zastosowanej stali szybko tnącej HS6-5-2, prasowanej w matrycy sztywnej i spiekanej w próżni wynosi poniżej 5°C [80]. Zapewnienie tak wąskiego zakresu temperatury spiekania jest szczególnie trudne w przypadku stosowania pieców przemysłowych, gdzie kontrola temperatury nie jest tak dokładna jak w warunkach laboratoryjnych.

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, usuwaniu lepiszcza i doborze warunków spiekania [100, 101, 111-113]. Zatem zasadne są podjęte badania w celu wyjaśnienia wpływu lepiszcza i warunków wytwarzania materiałów narzędziowych, na końcową strukturę i własności mechaniczne stali szybko tnącej lub węglkostali, dzięki którym stwierdzono, że wzrost stężenia węgla zwiększa udział austenitu szczytkowego, co wykazały badania metodą rentgenowskiej analizy ilościowej po hartowaniu. Decyduje to o obniżeniu twardości osnowy stalowej i wymusza stosowanie odpuszczania w wyższej temperaturze w stosunku do temperatury odpuszczania klasycznej stali szybko tnącej HS6-5-2.

Metoda formowania bezciśnieniowego proszków daje możliwość wytworzenia gradientowej, węglkostalowej warstwy powierzchniowej na podłożu ze stali HS6-5-2, o wysokiej twardości dochodzącej do ponad 1300 HV_{0,1} i najwyższej odporności na zużycie tarciove spośród badanych materiałów (rys. 4.83 i 4.91, 4.93 i 4.94). Tak wysoką twardość WWP otrzymano po spiekaniu i bezpośrednim hartowaniu z temperatury 1230°C i trzykrotnym odpuszczaniu w 570°C. Wytrzymałość na zginanie stali szybko tnącej HS6-5-2 zastosowanej jako podłoże i obrobionej cieplnie w tych samych warunkach dochodzi do ponad 3000 MPa [46]. W wytworzonych materiałach, wartość ta jest niewątpliwie zależna od kształtu i wielkości porów w spiekanej warstwie powierzchniowej, od których zaczyna się propagacja pęknięć. W omawianej warstwie powierzchniowej kształt porów jest kulisty, ich wielkość nie przekracza 2,5 μm, a udział 1%. Interesującym rozwiązaniem jest wytworzona WWP na bazie proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) wzmacnianej węglikiem WC, który podczas spiekania rozpuszcza się i tworzy M₆C, o znacznie większym udziale objętościowym niż udział WC. Mimo niższej twardości M₆C w stosunku do WC, twardość WWP po spiekaniu wynosi około 1050 HV_{0,1}. Zaletą WWP wytwarzanych z mieszaniny proszku stali szybko tnących i węglików WC jest „naturalna” wysoka twardość po spiekaniu, nie wymagająca dodatkowej obróbki cieplnej. Obróbka cieplna jest zalecana jedynie w przypadku niskich własności mechanicznych rdzenia po spiekaniu warstwy powierzchniowej. Zastosowanie tego rodzaju węglkostalowej warstwy powierzchniowej na podłożu ze stali niestopowych jest bardziej uzasadnione, ponieważ temperatura spiekania warstwy może być wyższa od 1230°C, czyli maksymalnej temperatury austenitizowania stali HS6-5-2. Ponadto po spiekaniu warstwy powierzchniowej można wykonać obróbkę cieplną rdzenia ze stali niestopowej, która nie wpływa na obniżenie twardości warstwy.

Możliwości zastosowań opracowanej technologii są dość szerokie i nie są skierowane do wytwarzania narzędzi o konkretnych zastosowaniach. Dzięki węglkowej warstwie powierzchniowej formowanej bezciśnieniowo można poprawić własności użytkowe narzędzi do obróbki plastycznej lub skrawających. Można również w ten sposób regenerować powierzchnię zużytych narzędzi lub elementów pracujących w warunkach zużycia tarciowego. Wytwarzanie elementów lub narzędzi o tak dobranych własnościach niewątpliwie spełnia oczekiwania szerokiego rynku odbiorców i producentów. Metoda PLF nie wymaga specjalnego przygotowania powierzchni podłoża, jak np. w technice PVD i CVD, zaś samo formowanie gęstwy polimerowo-proszkowej można stosować w produkcji masowej jak również w warunkach

laboratoryjnych, w skali jednostkowej. O możliwości automatyzacji procesu podczas produkcji seryjnej decyduje sposób formowania powłoki, który w tym przypadku powinien się opierać na technice malowania natryskowego lub proszkowego. Grubość powłoki można w łatwy sposób regulować stosując jedno lub kilkakrotne nakładanie gęstwy proszek-lepiszcze na powierzchnię podłoża. Szczególną uwagę należy zwrócić na technologię bezcisnieniowego formowania powłok na stalach narzędziowych niestopowych lub konstrukcyjnych do ulepszania cieplnego. Twardość wytworzonych WWP tych materiałów narzędziowych jest zbliżona do twardości węglików spiekanych, natomiast brak węglilotwórczych dodatków stopowych w rdzeniu niewątpliwie obniża koszt gotowego narzędzia. Zatem pożądane, wysokie własności użytkowe można osiągnąć relatywnie niskim kosztem, związanym w głównej mierze z ceną proszków stali szybko tnącej i węglików w WWP, lepiszcza, obróbki cieplnej oraz kosztem stali niestopowej. Ponadto niewątpliwą zaletą opracowanych i wytworzonych materiałów jest brak drogich, deficytowych i jednocześnie szkodliwych dla zdrowia pierwiastków takich jak kobalt i nikiel, szeroko stosowanych jako osnowa podstawowych materiałów narzędziowych, tj. węglików spiekanych i cermetali, przeznaczonych do obróbki skrawaniem.

Szczegółowe badania WWP wytwarzanych przez formowanie wtryskowe oraz bezcisnieniowe proszków, wskazują na synergiczny efekt poszczególnych operacji zastosowanych w procesie technologicznym. Należy tu wymienić przede wszystkim następujące korzyści:

- zastosowanie lepiszcza którego głównym celem jest możliwość nadania kształtu gęstwie polimerowo-proszkowej skutkuje wzrostem stężenia węgla aktywującego proces spiekania, zwiększającego zakres temperatury spiekania, zapobiegającego odwęgleniu podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze. W przypadku WWP na podłożu stalowym, wzrost stężenia węgla w obszarze granicznym pomiędzy powłoką i podłożem przyczynia się do silnego połączenia z podłożem, o charakterze dyfuzyjnym.
- zastosowanie atmosfery ochronnej $N_2-10\%H_2$ pozwala skutecznie przeprowadzić degradację cieplną lepiszcza, a zarazem zapobiec utlenianiu się powierzchni, wprowadzając jednocześnie do spieku pożądany azot, tworzący drobne wydzielienia węglikoazotków, ograniczających rozrost ziarna innych wydzieleni węglkowych oraz ziaren osnowy,
- zastosowanie bezpośredniego hartowania z temperatury spiekania czyli obróbki „sinterhardening”, wyklucza konieczność ponownego nagrzewania materiału do temperatury austenitowania, skracając jednocześnie operację chłodzenia spieku i umożliwiając

nasylenie pierwiastkami stopowymi osnowę spieku, co wpływa na wydzielanie się dyspersyjnych węglików umacniających osnowę podczas wysokiego odpuszczania,

- zastosowanie dodatkowo mieszaniny węglików, w szczególności faz międzywęzłowych o sieci regularnej, stabilnych w wysokiej temperaturze spiekania i austenitowania, hamuje rozrost ziarna austenitu pierwotnego, ponadto zwiększa twardość węglkostali.

Na zasadność wprowadzenia do materiałów formowanych wtryskowo lub bezciśnieniowo mieszaniny węglików, głównie WC i TiC, wskazywały wyniki badań materiałów klasycznie prasowanych. Węglik WC, rozpuszczając się obniża temperaturę spiekania węglkostali HS6-5-2/WC natomiast stabilny węglik TiC wymusza konieczność spiekania węglkostali HS6-5-2/TiC w wyższej temperaturze w stosunku do temperatury spiekania osnowy, z uwagi na występujące liczne pory. W celu spiekania materiału o podłożu ze stali formowanej wtryskowo HS6-5-2 (O) oraz WWP w tym samym cyklu grzewczym zastosowano mieszaninę MW. Umożliwia to spiekanie stalowego podłoża HS6-5-2 oraz WWP HS6-5-2/MW w tej samej temperaturze 1260°C.

Niezależnie od rodzaju stosowanego lepiszcza, które wpływa na sposób formowania gęstwy polimerowo-proszkowej, a także niezależnie od atmosfery i temperatury spiekania w węglkostalach wzmacnianych węglnikami MW całkowicie wyeliminowano wydzielanie się dużych, eutektycznych węglików, typowych dla stali szybko tnących spiekanych swobodnie w temperaturze przekraczającej linię solidus, a czasami również austenitowanych w tych warunkach, co powoduje lokalne nadtopienia. Jest to szczególnie istotne z uwagi na możliwość rozszerzenia zakresu temperatury spiekania węglkostalowych warstw powierzchniowych na podłożu stalowym, który jest ograniczony jedynie z powodu utraty kształtu spiekane go elementu, nie zaś w wyniku rozrostu węglików. Dzięki tej własności, nie jest konieczne stosowanie urządzeń grzewczych wyposażonych w bardzo dokładne układy pomiarowo-kontrolne podczas spiekania, zapewniające stabilność temperatury w bardzo wąskim przedziale, tj. poniżej 5°C dla zastosowanej stali szybko tnącej HS6-5-2.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań, sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Zastosowane techniki formowania proszków i spiekania, umożliwiają wytworzenie materiału narzędziowego o strukturze i własnościach zmieniających się w sposób gradientowy ciągły lub dyskretny, co pozwala połączyć wysoką ciągliwość rdzenia stalowego z wysoką

twierdzością i odpornością na zużycie tarciove węglkostalowej warstwy powierzchniowej narzędzia. Najlepszymi własnościami charakteryzuje się materiał wytwarzany opracowaną metodą formowania bezciśnieniowego gęstwy polimerowo-proszkowej powłok, które po spiekaniu i obróbce cieplnej stanowią węglkową warstwę powierzchniową stalowego podłoża, wytwarzanego w innym procesie technologicznym.

2. Analiza wyników badań umożliwia wyjaśnienie wpływu metody formowania gęstwy polimerowo-proszkowej na własności spieków charakteryzujących się niską porowatością oraz homogeniczną i drobnoziarnistą strukturą w porównaniu do spieków wytwarzanych przez klasyczne prasowanie i spiekanie. Szczególną rolę pełni zastosowane lepiszcze oraz jego niekompletna degradacja, dzięki której dodatkowo wprowadzony węgiel aktywuje spiekanie. Konieczna jest ścisła kontrola procesu degradacji lepiszcza, poprzedzona badaniami termograwimetrycznymi oraz doświadczalnymi, ponieważ zbyt duży wzrost stężenia węgla w stali szybko tnącej lub węglkostali prowadzi do nadtopienia i dystorsji materiałów spiekanych oraz wzrostu austenitu szczytkowego po obróbce cieplnej.
3. Wprowadzenie do stali szybko tnącej mieszaniny węglków MW (WC, TiC, TaC, NbC) oraz spiekanie w atmosferze $N_2-10\%H_2$ zapobiega powstawaniu struktury eutektycznej, powstającej w wyniku nadtopień, podczas wygrzewania w zbyt wysokiej temperaturze spiekania lub austenitowania stali szybko tnących. Mimo nadtopień i występującej fazy ciekłej podczas spiekania węglkostali, o czym świadczy dystorsja próbek spiekanych w wysokiej temperaturze 1290 i 1300°C, struktura jest homogeniczna i drobnoziarnista z jednorodnie rozmieszczonymi wydzieleniami węglków, w której nie stwierdzono występowania charakterystycznych, dużych wydzieleni węglkowych w kształcie „rybich szkieletów” lub „chińskiego pisma” typowych dla stali szybko tnących spiekanych swobodnie lub austenitowanych w temperaturze przekraczającej linię solidus.
4. Na podstawie precyzyjnych danych dotyczących własności mieszaniny polimerowo-proszkowej, możliwe jest modelowanie wtrysku z wykorzystaniem metody elementów skończonych i obserwacja procesu wypełniania matrycy gęstwą polimerowo-proszkową w poszczególnych krokach wtrysku. Szczególnego podkreślenia wymaga aspekt praktyczny, jaki stwarza modelowanie wtrysku, gdyż może to częściowo zastępować kosztowne próby technologiczne. Wyniki badań reologicznych oraz przeprowadzona symulacja komputerowa formowania wtryskowego proszku z wykorzystaniem programu Cadmould wykazały, że wytworzone mieszaniny polimerowo-proszkowe można formować wtryskowo, co potwierdzono

przeprowadzając formowanie wtryskowe proszku na typowych wtryskarkach stosowanych w przemyśle. Warunki formowania wtryskowego, w szczególności rzeczywisty czas wypełnienia gniazda jest porównywalny z czasem, który przedstawia symulacja komputerowa.

5. Metoda formowania bezciśnieniowego proszku może być wykorzystana do wytwarzania węglkostalowych warstw powierzchniowych o gradencie struktury i własności w celu wytworzenia materiałów narzędziowych lub innych, pracujących w warunkach zużycia tarcowego. Spiekanie z udziałem fazy ciekłej proszku stanowiącego powłokę formowaną bezciśnieniowo, prowadzi do metalicznego połączenia z podłożem stalowym, a brak wyraźnej granicy pomiędzy podłożem i powłoką pozwala traktować ją jako warstwę wierzchnią materiału narzędziowego wzmocnianą dodatkową węglkami i węglikoazotkami. Technologia wytwarzania węglkostalowych warstw powierzchniowych umożliwia zwiększenie odporności na zużycie tarcowe komercyjnego materiału narzędziowego w stosunku do jego własności początkowych. Można ją również stosować w procesie regeneracji zużytych powierzchni narzędzi lub elementów pracujących w warunkach zużycia tarcowego.