

4. Gradientowe materiały narzędziowe

4.1. Metody wtryskowego formowania proszków w celu wytwarzania materiałów gradientowych

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METOD WTRYSKOWEGO FORMOWANIA PROSZKÓW

Metalurgia proszków należy do najbardziej popularnych technik wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych TGM (j. ang.: *Tool Gradient Material*), która w tym przypadku dotyczy również proszków ceramicznych. Nieznaczna modyfikacja klasycznego prasowania proszków w matrycy umożliwia wytworzenie materiału narzędziowego o strukturze gradientowej ciągłej lub dyskretniej w całej jego objętości. Elementy małogabarytowe o rozbudowanej powierzchni można wytwarzać dzięki dynamicznie rozwijającej się technologii formowania wtryskowego proszku PIM (j. ang.: *Powder Injection Moulding*) (porównaj rozdział 2.2). Z uwagi na duże koszty inwestycyjne związane z koniecznością stosowania wysokiej klasy urządzeń, technologia ta jest przewidziana wyłącznie do produkcji masowej. Mimo wysokich kosztów metoda PIM rozwija się wyjątkowo szybko, zwłaszcza w Ameryce Północnej, Niemczech i Japonii. Szczególne znaczenie ma formowanie proszku metalicznego MIM (j. ang.: *Metal Injection Moulding*). Już w 2007 roku sumaryczna wartość wytworzonych produktów wyniosła 1,9 miliarda dolarów amerykańskich, a wskaźnik wzrostu wyniósł 13,9%. Dla materiałów ceramicznych wartość produkcji i wskaźnik wzrostu wynoszą odpowiednio 801 milionów dolarów amerykańskich i 15,2%. W głównej mierze spieki wytwarzane tą metodą charakteryzują się jednorodną strukturą, a jedynie proces spiekania lub wtryskiwanie sekwencyjne i natryskiwanie powłok na podłożu umożliwia otrzymanie struktury warstwowej.

Możliwość otrzymywania struktury wielowarstwowej lub gradientowej materiału narzędziowego zapewnia metoda formowania bezciśnieniowego powłok o rosnącym udziale twardych cząstek ceramicznych w kierunku powierzchni narzędzia, na materiale podłoża wytwarzanym w tym samym procesie technologicznym metodą PIM lub na innym materiale. Nowe autorskie materiały narzędziowe o zmieniającej się strukturze od stali w rdzeniu do węglkostali na powierzchni, zapewniają zachowanie możliwie wysokiej ciągliwości rdzenia i względnie wysokiej twardości warstwy powierzchniowej wzmacnianej twardymi węglkami.

Dodatkowe wprowadzenie węglików do osnowy w postaci stali szybko tnącej oraz dobór odpowiednich warunków spiekania zapewnia uzyskanie drobnoziarnistej struktury i poprawę własności mechanicznych wytwarzanych węglkostali narzędziowych. Zainteresowanie węglkostalami, jak i cermetami jest duże. Jako osnowę tych materiałów często stosuje się Fe, stal odporną na korozję zawierającą duże stężenie chromu, ułatwiającego spiekanie oraz stal szybko tnącą. Na uwagę zasługuje także zastosowanie formowania bezciśnieniowego do wytwarzania powłok na gotowych lub wytwarzanych w tym samym procesie technologicznym narzędziach.

W ostatnich latach nowoczesne technologie formowania i spiekania proszków spowodowały, że stale szybko tnące ponownie cieszą się dużym zainteresowaniem. Nowoczesne technologie formowania wtryskowego proszku lub odlewania gęstwy polimerowo-proszkowej wykorzystują proszki stali szybko tnących do formowania i spiekania elementów ze stali szybko tnącej lub kompozytów, w których wymieniony proszek pełni rolę osnowy.

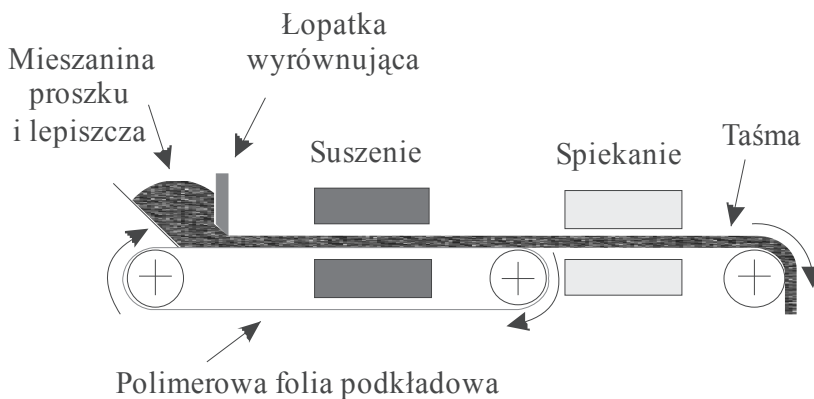
TECHNOLOGIE FORMOWANIA GESTW POLIMEROWO-PROSZKOWYCH

Najbardziej znaną i dynamicznie rozwijającą się metodą formowania proszków z użyciem lepiszczy jest formowanie wtryskowe PIM. Jest to technologia zgodna z nowoczesnymi trendami wytwarzania materiałów „na gotowo” i ma coraz szersze zastosowania, również w produkcji materiałów narzędziowych, a jej zastosowanie praktyczne jest uzależnione od skali produkcyjnej i złożoności produktu. Najczęściej metoda ta jest stosowana do wytwarzania produktów w skali masowej, które dodatkowo cechują się dużą złożonością oraz elementów trudnych do wytworzenia innymi technikami. Metoda jest stosowana głównie do produkcji małych elementów, co jest związane z jej ograniczeniami. Dynamiczny rozwój formowania wtryskowego związany jest z opanowaniem technologii przetwórstwa polimerów, do formowania których pierwotnie stosowano wtryskarki tłokowe. Rozwój przetwórstwa polimerów, ich zastosowanie w postaci lepiszcza oraz opracowanie metod jego usuwania umożliwił szerszy rozwój metody PIM. W roku 2007 w Europie liczba przedsiębiorstw zajmujących się technologią MIM wynosiła ok. 50. Sprzedaż elementów wytwarzanych tą metodą przez firmy europejskie wynosi 30% w skali światowej.

Wyróżnia się kilka technik formowania proszku z zastosowaniem lepiszczy, które można zaliczyć ogólnie do formowania bezcisnieniowego, ponieważ nie stosuje się w nich wysokiego ciśnienia charakterystycznego dla wtryskarek. Niezależnie od metod formowania bezcisnieniowego, wytłaczania oraz formowania wtryskowego, całkowity proces składa się z mieszania proszku i lepiszcza, formowania, usuwania lepiszcza i spiekania.

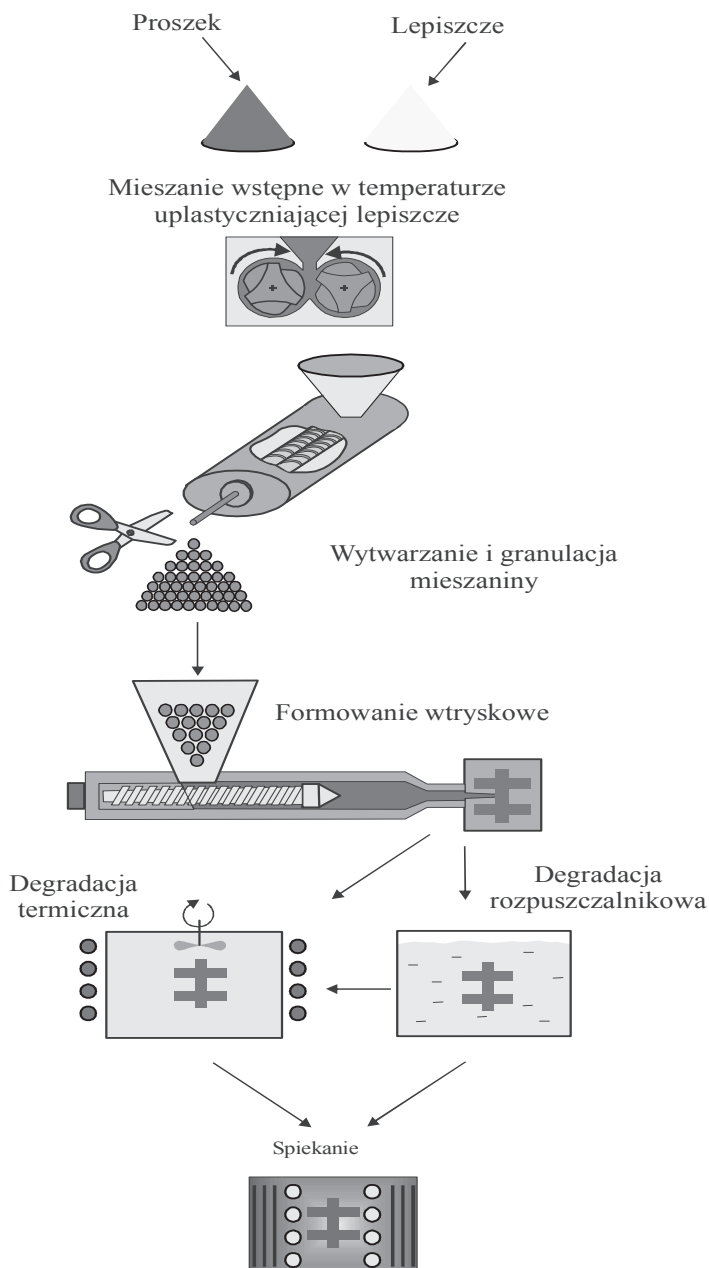
Do formowania bezcisnieniowego zalicza się:

- metodę zanurzeniową, w której udział lepiszcza wynosi około 50%,
- odlewanie gęstwy polimerowo-proszkowej do form gumowych, w której stosuje się lepiszcze na bazie parafiny, a kształtki po ochłodzeniu wyjmuje się i poddaje usuwaniu lepiszcza a następnie spiekaniu,
- obsypywanie, polegające na pokryciu powierzchni lepiszczem a następnie obsypanie go proszkiem, który przylepia się do uplastycznionego lepiszcza,
- elektroforezę,
- odlewanie taśm (rys. 4.1),
- laminowanie powierzchni cienkimi powłokami wytwarzanymi w procesie odlewania taśmy,
- drukowanie strumieniowe na powierzchni elementu,
- stereo litografia przy użyciu lasera,
- wyciskanie gęstwy przez kapilarne dysze w układzie x-y,
- zraszanie powierzchni.



Rysunek 4.1. Formowanie taśm z gęstwy polimerowo-proszkowej

Klasyczne formowanie wtryskowe we wtryskarkach, którego schemat przedstawiono na rysunku 4.2, nie odbiega niczym od formowania polimerów termoplastycznych, przy czym



Rysunek 4.2. Schemat procesu technologicznego formowania wtryskowego proszku

wtryskiwane kształtki należy poddać usuwaniu lepiszcza i spiekaniu w celu uzyskania oczekiwanych własności użytkowych. Zastosowanie polimerów termoplastycznych jako lepiszcza wiążącego proszek metalowy lub ceramiczny umożliwi ponadto jego transport i formowanie w gnieździe wtryskarki. Najczęściej stosuje się dwa rodzaje lepiszcza oparte odpowiednio na parafinie i polimerach oraz wodnym roztworze metylocelulozy.

Elementy wytwarzane tą metodą charakteryzują się grubością ścianek nie przekraczającą 10 mm, skomplikowanymi kształtami oraz wysoką precyzją wykonania i niskimi kosztami produkcji. Możliwość automatyzacji produkcji, duża szybkość i powtarzalność wymiarowa oraz duże koszty wtryskarek i urządzeń grzewczych sprawiają, że technologia ta przewidziana jest do produkcji wielkoseryjnej lub masowej. Dzięki głównej zaletce tej metody polegającej na wytwarzaniu gotowych elementów bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki jest ona coraz częściej wykorzystywana do wytwarzania twardych materiałów w tym narzędziowych, których obróbka ubytkowa jest wyjątkowo trudna i kosztowna. Możliwość formowania proszków metalowych, ceramicznych lub ich mieszanin pozwala na wytwarzanie narzędzi metalowych o relatywnie wysokiej ciągliwości, ceramicznych o wysokiej twardości lub kompozytów o osnowie metalowej MMC (j. ang.: *Metal Matrix Composite*) oraz ceramicznej CMC (j. ang.: *Ceramic Matrix Composite*), które łączą wysokie własności charakterystyczne dla metali i ceramiki.

USUWANIE LEPI SZCZA Z GĘSTW POLIMEROWO-PROSZKOWYCH PRZED SPIEKANIEM

Udział proszku w stosunku do lepiszcza jest ściśle zależny od kształtu, wielkości cząstek proszku, jego zwilżalności przez lepiszcze oraz własności samego lepiszcza i warunków wytwarzania mieszaniny. Mimo licznych zalet, proces formowania wtryskowego nie nadaje się do produkcji dużych elementów. Największy wymiar nie przekracza najczęściej 100 mm. Jest to związane z koniecznością usuwania lepiszcza przed spiekaniem, ponieważ polimery zawarte w lepiszczu podczas degradacji cieplnej ulegają zgazowaniu, a gwałtowne nagrzewanie do temperatury spiekania powoduje wzrost ciśnienia gazu zamkniętego w porach. Lepiszczce musi zostać usunięte w taki sposób, aby nie doszło do pęknięć, wybrzuszeń, deformacji kształtu, pęcherzy gazowych lub rozwarstwień półproduktu, zatem należy go usunąć odpowiednio

wcześniej zachowując kształt wytwarzanego elementu. Usuwanie lepiszcza (j. ang.: *binder removal*) może być cieplne, hydrolityczne, mechaniczne, środowiskowe, przez biodegradację lub fotodegradację. Do usuwania polimerów służących jako lepiszcze w metodzie PIM, głównie stosuje się degradację cieplną. Szybkie usuwanie lepiszcza wymaga użycia co najmniej dwóch jego składników, tak aby jeden z nich, tj. polimer szkieletowy, utrzymywał kształt kompozytu do wysokiej temperatury, w której zachodzi spiekanie. Celem tego jest uniemożliwienie obsypywania się proszku lub zapadania kształtki. Temperatura degradacji cieplnej tego polimeru powinna być możliwie jak najwyższa. Drugi składnik lepiszcza powinien być usuwany w niskiej temperaturze albo podczas degradacji rozpuszczalnikowej lub katalitycznej. Przykładem tego może być parafina. Składnik, który ulega degradacji jako pierwszy powinien stanowić od 30 do 98% udziału lepiszcza. Niską temperaturą topnienia charakteryzują się oleje i wosk, stąd skład lepiszcza poddawanego degradacji cieplnej stał się oczywisty. Olej lub wosk mogą być usuwane metodą odsączenia, tj. zasysane przez porowate podkładki. Zasysanie jest szeroko stosowane dla stali, węglików, ceramiki oraz wielu składników metalicznych, a poddawane są jemu duże kształtki. W metodzie tej istnieje możliwość stosowania recyklingu. Usuwanie lepiszcza jest kosztowne, co wpływa na końcową cenę materiałów wytwarzanych tą metodą.

Często usuwanie lepiszcza dokonywane jest rozpuszczalnikiem i cieplnie. Rozpuszczalnik usuwa jeden ze składników lepiszcza otwierając pory w całej objętości kształtki, co umożliwia szybkie usuwanie cieplne kolejnego składnika lepiszcza. W przypadku stosowania jedynie degradacji cieplnej, zaczyna się ona od powierzchni i postępuje w głąb materiału wraz ze wzrostem temperatury. Pod wpływem otwierania porów tworzą się kanały, którymi wydobywają się gazy zdegradowanego spoiwa o niższej temperaturze rozkładu i tym samym dochodzi do dalszego otwierania porów pozwalając na wydostawanie się produktów gazowych składnika spoiwa z coraz to głębszych części materiału i o wyższej temperaturze degradacji. Wielkość porów powstających w wyniku degradacji cieplnej jest zależna od rozmiaru cząstek proszku. Powstające kręte kanały powodują, że droga jaką pokonują wydobywające się z próbki produkty gazowe jest dłuższa niż jej grubość, co wydłuża czas degradacji. We wszystkich typach degradacji spoiwa, większa szybkość jest możliwa przy użyciu wyższej temperatury, co jednak zwiększa prawdopodobieństwo występowania uszkodzeń lub zniekształceń kształtki. Większą szybkość degradacji pomaga osiągnąć również atmosfera

przepływającego gazu, który odprowadza produkty degradacji i jest stale uzupełniany. Początkowo degradacja cieplna powinna się charakteryzować bardzo wolnym przyrostem temperatury, by otworzyć pory i uformować ciekło-parową strukturę lepiszcza w porach. Gwałtowne podgrzewanie topi lepiszcze wypełniające pory, co zwiększa ciśnienie występujące w porach i prowadzi do pęknięć.

Kombinacją degradacji cieplnej i rozpuszczalnikowej jest degradacja katalityczna, gdzie szybkość jest określona przez temperaturę i stężenie katalizatora. Polimer szkieletowy, na który nie wpływa katalizator, utrzymuje kształt elementu aż do temperatury spiekania. Ponieważ degradacja występuje w strefie styku pomiędzy polimerem a atmosferą katalityczną, prawie płaski front degradacji przesuwa się przez całą wypraskę. Szybkość degradacji jest prawie stała i wynosi 2 mm/h. Katalityczna degradacja doskonale zachowuje kształt i wymiary oraz nie wywołuje uszkodzeń i zniekształceń ponieważ por powstaje gdy lepiszcze jest ciałem stałym a czas wynosi kilka godzin. Degradacja katalityczna jest przeprowadzana w specjalnych reaktorach, gdzie koordynowane są starannie warunki zapewniające właściwą szybkość podawania kwasu oraz właściwą szybkość przepływu azotu w temperaturze ok. 120°C. Końcowy rozpad substancji wiążącej następuje w wyniku degradacji cieplnej i wymaga wolnego nagrzewania zapobiegającego powstawaniu uszkodzeń.

Degradacja rozpuszczalnikowa jest relatywnie szybka, lecz wiąże się z koniecznością stosowania rozpuszczalników, które są często agresywne i nieprzyjazne dla środowiska. W tym celu zalecane jest stosowanie lepiszczy wodorocieńczalnych. Innym rozwiązaniem jest użycie wody jako substancji wiążącej, wraz ze skrobcią, solą lub cukrem. Po formowaniu kształtki jest ona suszona lub mrożona, a woda jest usuwana przez suszenie sublimacyjne. Konstrukcja spoiwa i dobór techniki degradacji są ze sobą ściśle powiązane. Metody rozpuszczalnikowe i katalityczne powodują mniejsze zniekształcenie w stosunku do degradacji cieplnej wykonanej w tym samym czasie, lecz wymagają one dwóch operacji, z przenoszeniem pomiędzy początkową ekstrakcją i następnym usuwaniem szkieletu w procesie cieplnym. Wśród różnych sposobów usuwania lepiszcza stosowanych w metodzie PIM, najbardziej popularna jest degradacja cieplna oraz rozpuszczalnikowa. Metoda mieszana dotyczy połączonych technik degradacji np. rozpuszczalnikowej i cieplnej. Obecnie dla wyjątkowo małych kształtek, degradacja spoiwa jest powiązana z podgrzewaniem do temperatury spiekania.

Niezależnie od wielkości półproduktu usunięcie lepiszcza powoduje, że kształtka jest bardzo krucha. Atmosfery redukujące, składające się z wodoru przy dużym stężeniu azotu

(85%) dają najwyższą wytrzymałość, a tym samym zwiększają stężenie węgla w kształtce po spiekaniu. Wzrost głównych własności spieków, zwłaszcza materiałów narzędziowych osiągnąć jest przez powstawanie węglikoazotków, tworzących się w wyniku oddziaływania atmosfery zawierającej azot podczas degradacji i spiekania. Wzrost stężenia węgla wynikający z degradacji lepszca inicjuje spiekanie, jednak w przypadku niektórych materiałów takich jak stale odporne na korozję lub stale szybko tnące, stężenie węgla musi być ściśle kontrolowane z uwagi na ich własności lub wpływ na obróbkę cieplną. Na końcowe stężenie węgla wpływa rodzaj zastosowanego lepszca.

Gęstość kształtki po całkowitym usunięciu lepszca wynosi około 60% gęstości teoretycznej. Jest oczywiste, że gęstość ta zależy od udziału lepszca, a udział ten od rodzaju formowanego proszku. Najczęściej proszki metali dobierane są tak, aby charakteryzowały się kulistym kształtem o dobrej zwilżalności, co pozwala na obniżenie udziału lepszca do minimalnej wartości wynoszącej zaledwie 30%. W przypadku proszków ceramicznych udział lepszca może dochodzić do 55%. Niezależnie od gęstości kształtki, w wyniku spiekania ulega ona zagęszczeniu i skurczowi. Jest to naturalne zjawisko występujące podczas spiekania i niezależne od sposobu formowania kształtki, jednak w wyniku dużej porowatości skurcz jest bardzo duży i może dochodzić do niekontrolowanej zmiany kształtu spiekanych elementów. Ponieważ zmiana objętości spiekane go materiału jest odwrotnie proporcjonalna do jego gęstości po formowaniu, zatem wzrost gęstości kształtki zmniejsza ryzyko powstawania wad kształtowych spieku. Na zwiększenie gęstości kształtki wpływa ciśnienie wtrysku, wielkość cząstek proszku i wymieniony wcześniej udział lepszca.

SPIEKANIE MATERIAŁÓW WTRYSKOWO FORMOWANYCH Z PROSZKÓW

Spiekanie jest najczęściej ostatnim etapem procesu technologicznego, który decyduje o gęstości i własnościach gotowego produktu. Jeśli gotowy element powinien charakteryzować się wysokimi własnościami mechanicznymi przewidziana jest końcowa obróbka cieplna i często ubytkowa nadająca dokładne wymiary produkowanym spiekom. Spiekanie proszków formowanych wtryskowo lub bezciśnieniowo nie różni się znacznie od spiekania proszków formowanych innymi metodami. Ogólnie wyróżnia spiekanie w fazie stałej lub z udziałem fazy ciekłej. Charakterystycznym zwłaszcza dla stali wysokowęglowych, szybko tnących oraz

nadstopów na bazie niklu jest trzeci rodzaj tzw. „spiekanie supersolidus”, które jest odmianą spiekania w fazie ciekłej. Spiekaniu towarzyszy skurcz kształtki oraz wzrost własności fizycznych i mechanicznych. W niektórych przypadkach, spiekając dwuskładnikowe mieszaniny proszków A i B, gdzie szybkość dyfuzji składnika A do B jest wielokrotnie większa od dyfuzji B do A, spieki ulegają pęcznieniu, a ich duża porowatość, określana jako dyfuzyjna, może być przydatna w procesie produkcji porowatych kształtek.

Podstawową siłą napędową podczas spiekania w fazie stałej jest nadwyżka energii układu cząstek proszku w postaci energii powierzchniowej. Spiekany układ dążąc do minimalizacji energii, zmierza do zmniejszenia obszaru swobodnych powierzchni przez tworzenie szyjek, wygładzanie powierzchni, sferoidyzację i eliminację porów. Spiekanie w fazie stałej zachodzi w temperaturze niższej od temperatury topnienia materiału, w wyniku czego nie dochodzi nawet do przejściowego tworzenia się fazy ciekłej, a spiek osiąga swoje wysokie własności dzięki różnym mechanizmom transportu materii, w tym poślizgu po granicach ziarn, dyfuzji oraz parowania i kondensacji.

Spiekanie materiałów z udziałem fazy ciekłej zachodzi wtedy, gdy w mieszaninie proszków występują co najmniej dwa składniki, a spiekanie przebiega powyżej temperatury topnienia najniższej topliwego składnika. Ważną cechą fazy ciekłej występującej podczas spiekania jest jej zdolność zwilżania stałych cząstek nierozpuszczonych. Zdolność zwilżania przez fazę ciekłą zależna od energii powierzchniowej może być modyfikowana przez stosowanie dodatków stopowych o dużej aktywności powierzchniowej oraz wzrost temperatury układu, zwiększając w ten sposób intensywność spiekania. Jednak zbyt duży udział fazy ciekłej może doprowadzić do utraty kształtu spiekane go elementu, kiedy występuje maksymalne zwilżanie, a faza ciekła całkowicie rozdziela cząstki stałe. W wyniku występowania fazy ciekłej o dużej zwilżalności, penetrującej granice pomiędzy cząstkami stałymi, dochodzi do ich przegrupowania i skurczu spiekane go elementu.

Podobny mechanizm przegrupowania cząstek występuje podczas spiekania stali szybko-
tnącej w temperaturze nieznacznie powyżej linii solidus, nazywany spiekaniem „supersolidus”. Temperatura układu cząstek np. stali szybko-
tnącej jest utrzymywana powyżej linii solidus. Dochodzi wtedy do nadtopień drobnych cząstek oraz częściowego rozpuszczania się dużych cząstek stali.

Często do proszków żelaza i jego stopów dodaje się aktywatory spiekania w postaci proszku boru, miedzi, miedzi fosforowej, węgla, molibdenu, tantalu, tytanu, wanadu i wolframu,

a sam proces nazywany jest spiekaniem aktywowanym. W zależności od wprowadzonego dodatku podczas spiekania dochodzi do powstawania ciekłej fazy bogatej w miedź lub fazy o składzie eutektyki fosforowej.

W przypadku grafitu, jeśli nie został zużyty jako reduktor tlenków znajdujących się na powierzchni cząstek proszku, powoduje obniżenie temperatury solidus w spiekanych stalach szybko tnących. Przykładowo wzrost stężenia węgla o 0,1% może obniżyć temperaturę spiekania o 9°C, co jest głównie zależne od gatunku stali. Generalnie jednak wzrost udziału węgla powoduje obniżenie temperatury spiekania, i rozszerzenie zakresu temperatury spiekania, obniżenie udziału porów oraz pozwala uzyskać jednorodną strukturę z drobnymi wydzieleniami węglików.

Proszki drobnoziarniste o większej powierzchni właściwej, formowane wtryskowo bardziej wypełniają objętość spiekanej kształtki i szybciej ulegają nadtopieniom. Ponadto wielkość cząstek proszku decyduje również o chropowatości powierzchni oraz wielkości promienia krawędzi materiału spiekane.

Istotnym czynnikiem warunkującym spiekanie jest atmosfera wypełniająca komorę pieca. Dla proszków stali szybko tnącej wybór gazu obojętnego np. argonu nie jest odpowiedni ze względu na jego brak rozpuszczalności w stali i możliwość tworzenia się pęcherzy gazowych. Atmosfera podczas spiekania powinna być również dobrana z uwagi na koszty, jakie generują zastosowane gazy.

Pomimo, że próżnia nie wiąże się z bezpośrednimi kosztami gazu, wyposażenie pieców w układy próżniowe i ich obsługa sprawia, że spiekanie próżniowe jest kosztowną alternatywą. Mimo to próżnia jest często stosowana do spiekania stali szybko tnących, zwłaszcza prasowanych w matrycy lub izostatycznie. Spiekanie stali szybko tnących formowanych wtryskowo w wysokiej próżni jest dość trudne z uwagi na wydzielające się produkty gazowe pochodzące z degradacji cieplnej resztek polimeru szkieletowego.

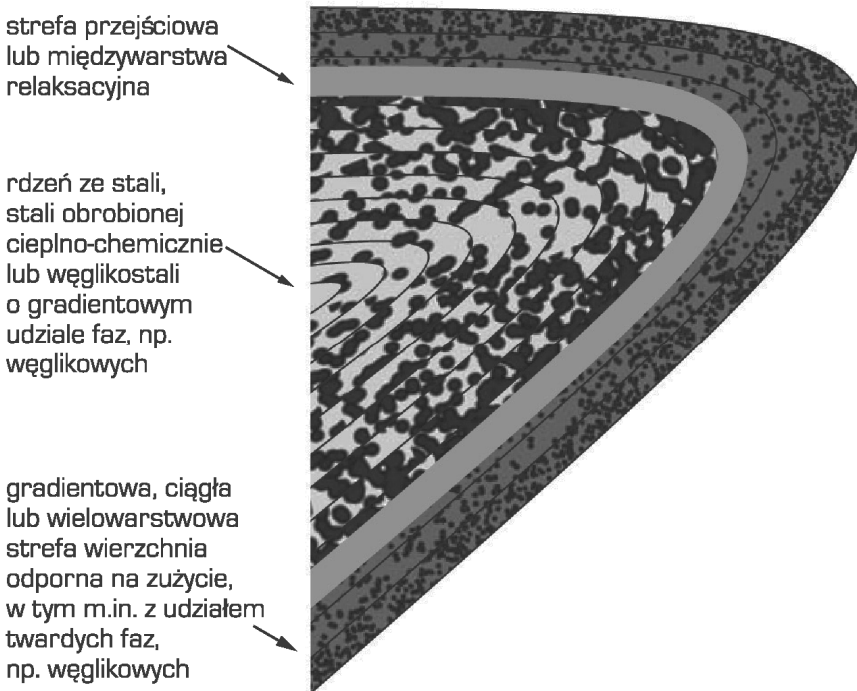
Produkty gazowe zanieczyszczają pompy próżniowe, stąd lepszym rozwiązaniem jest atmosfera przepływającego gazu lub mieszaniny gazowej najczęściej $N_2-5\%H_2$ lub $N_2-10\%H_2$ o odpowiedniej temperaturze punktu rosy. Wodór zapewnia redukcyjny charakter atmosfery natomiast azot powoduje tworzenie się twardych węglikoazotków, które korzystnie wpływają na strukturę i własności stali szybko tnącej.

Spiekanie jest nieodwracalne, wobec czego niemożliwe jest naprawienie błędów powstałych podczas mieszania i formowania proszków.

4.2. Gradientowe materiały narzędziowe z udziałem żelaza

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA GRADIENTOWYCH MATERIAŁÓW NARZĘDZIOWYCH Z UDZIAŁEM ŻELAZA

Poprawa własności materiałów narzędziowych, a zwłaszcza korzystne połączenie bardzo dużej odporności powierzchni na zużycie ścierne z relatywnie wysoką ciągliwością rdzenia materiałów stosowanych na narzędzia wykrojnikowe i do obróbki plastycznej na gorąco, narzędzia skrawające kształtowe o odpowiednio dużej ciągliwości oraz na wysokowydajne narzędzia do skrawania z bardzo dużymi szybkościami, nie są możliwe do osiągnięcia przez zastosowanie materiałów konwencjonalnych, omówionych w poprzednich podrozdziałach niniejszego rozdziału.



Rysunek 4.3. Schemat ideowy materiałów gradientowych

Celowe jest zatem wykorzystanie różnych nowoczesnych procesów technologicznych, w tym:

- laserowego wtapienia i stopowania,
- spiekania metodami metalurgii proszków, w tym m.in. przez formowanie wtryskowe proszku PIM oraz
- osadzania powłok z fazy gazowej PVD, m.in. w połączeniu ze zhybrydyzowaną z tym procesem jarzeniową obróbką cieplno-chemiczną,

umożliwiających uzyskanie gradientowych materiałów narzędziowych z udziałem żelaza o warstwach powierzchniowych o zróżnicowanej grubości i ze strukturą zmieniającą się na grubości warstwy wraz ze zmianą składu chemicznego lub składu fazowego materiału (rys. 4.3).

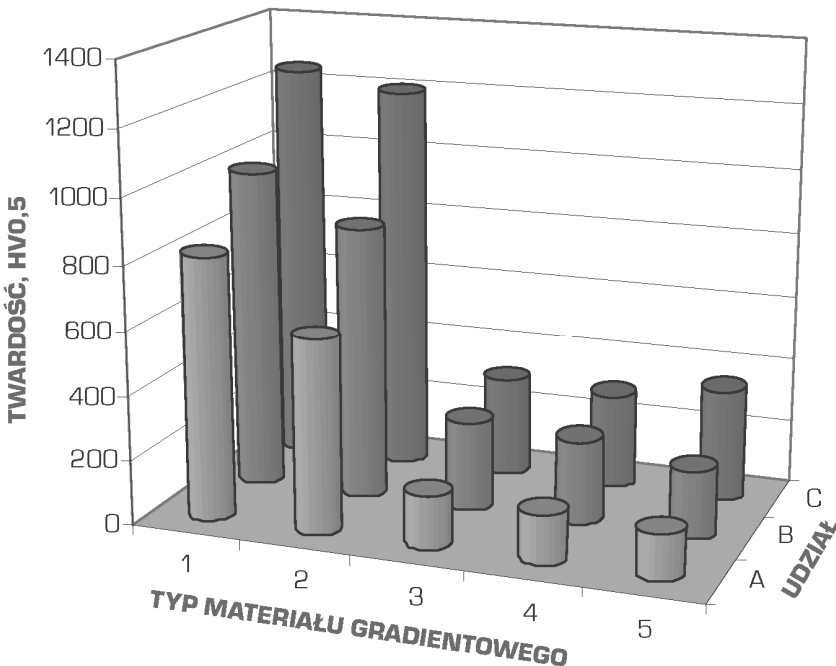
W zależności od technologii wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych dobranych odpowiednio do zakresu zastosowania narzędzi, grubość ich warstwy powierzchniowej jest zawarta w zakresie 10^{-3} - 10^{-6} m. Materiały te omówiono w niniejszej książce, gdyż coraz częściej są uważane za oddzielną klasę materiałów inżynierskich, chociaż ciągle są stosowane w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej i dotychczas jedynie w nielicznych przypadkach spotkały się z zastosowaniami w praktyce przemysłowej.

GRADIENTOWE MATERIAŁY NARZĘDZIOWE Z UDZIAŁEM ŻELAZA WYTWARZANE METODAMI METALURGII PROSZKÓW

Kolejna grupa gradientowych materiałów narzędziowych na bazie żelaza obejmuje stale szybko tnące o tradycyjnym składzie chemicznym wzmocnione powierzchniowo na grubości 0,1-1 mm twardymi fazami węglowymi, azotkowymi i/lub tlenkowymi, np. typu NbC, VC, WC, TiC, TiN, VN, BN, Al₂O₃ i ZrO₂, otrzymywane metodami metalurgii proszków, o podwyższonych własnościach mechanicznych oraz zwiększonej odporności na zużycie ścierne i erozyjne, w tym również w podwyższonej temperaturze pracy, w porównaniu do konwencjonalnych i spiekanych stali szybko tnących, przy jednocześnie zapewnionej relatywnie dużej ciągliwości rdzenia, właściwej dla stali szybko tnącej. Zastosowane twarde fazy ceramiczne wzmocniają materiał w obszarze warstwy wierzchniej, zwiększają jej twardość i odporność na zużycie ścierne, w stosunku do bardziej ciągliwego rdzenia ze stali szybko tnącej. Struktura tak wytworzonego materiału cechuje się gradientem liniowym składu

chemicznego i fazowego, przechodząc od struktury charakterystycznej dla typowej stali szybkoctnącej w rdzeniu materiału do struktury węglkostali, stanowiącej warstwę wierzchnią. Możliwe jest również wzmacnianie warstwy powierzchniowej proszkami wyżej stopowych stali szybkoctnących.

Odmianą wymienionych gradientowych materiałów narzędziowych, lecz o niższych własnościach powierzchniowych, jest materiał uzyskiwany przez spiekanie mieszaniny proszków żelaza i grafitu o składzie chemicznym odpowiadającym stali niestopowej lub proszku stali niestopowej, powierzchniowo wzbogacany proszkiem stali szybkoctnącej, o udziale wzrastającym w miarę zbliżania się do powierzchni. Warstwę wierzchnią, odporną na zużycie ściernie, stanowi wówczas stal szybkoctnąca, a rdzeń stal niestopowa. Celem wytwarzania materiału gradientowego o tak dobranym składzie chemicznym i strukturze jest obniżenie zużycia stali szybkoctnącej i zwiększenie ciągliwości rdzenia takiego materiału narzędziowego.



Rysunek 4.4. Twardość po spiekaniu materiałów gradientowych o osnowie stali szybkoctnącej HS6-5-2 wzmacnianych odpowiednio węglkiem: 1 – WC, 2 – VC, 3 – TiC, 4 – stalą szybkoctnącą HS12-1-5-5 oraz 5 – azotkiem BN; warstwa z udziałem objętościowym materiału wzmacniającego (1 do 5): A – 10%, B – 30%, C – 50%

W celu uzyskania gradientu struktury i własności wytwarzanych materiałów stosowane są różne techniki formowania mieszanin proszków. Należą do nich prasowanie w matrycy jednoosiowej jednostronnej, prasowanie izostatyczne na zimno, formowanie niskociśnieniowe gęstwy polimerowo-proszkowej, formowanie wibracyjne i dogęszczanie w matrycy zamkniętej oraz formowanie sedymentacyjne, przy czym najbardziej korzystna jest metoda klasycznego prasowania w matrycy zamkniętej przez sekwencyjne zasypywanie matryc mieszaninami proszków, o udziale twardych faz ceramicznych rosnącym w kierunku warstwy wierzchniej, stanowiącej powierzchnię roboczą narzędzia. Uformowane kształtki są następnie spiekane w próżni lub w atmosferze gazów ochronnych. Struktura wyprasek otrzymanych przez sekwencyjne zasypywanie matryc mieszaninami proszków ma charakter warstwowy, jednak procesy transportu masy występujące w wysokiej temperaturze podczas spiekania, umożliwiają utrzymanie spieku o praktycznie liniowym gradiencie składu chemicznego.

Zastosowanie formowania niskociśnieniowego gęstwy polimerowo-proszkowej jest natomiast szczególnie istotne ze względów ekonomicznych. Ograniczenia tej metody wynikają z konieczności degradacji termicznej polimeru w gęstwie polimerowo-proszkowej oraz jej kontroli, co może skutkować lokalnym zwiększeniem stężenia węgla, obniżeniem temperatury spiekania, rozrostem węglików lub nawet nadtopieniem obszarów bogatych w węgiel i dodatki stopowe obniżające temperaturę solidus.

Twardość analizowanej grupy gradientowych materiałów narzędziowych w stanie po odpuszczaniu jest o ok. 2-3 HRC wyższa, w stosunku do twardości materiału w stanie hartowanym, co jest związane z efektem twardości wtórnej, wynikającym z zastosowania stali szybko tnącej jako osnowy tych materiałów (rys. 4.4).

4.3. Gradientowe materiały narzędziowe wytwarzane metodami inżynierii powierzchni

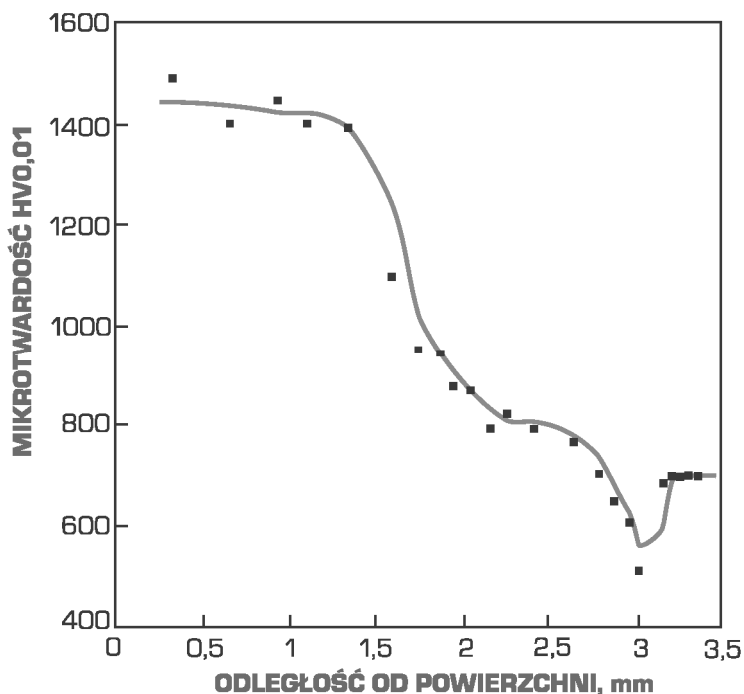
GRADIENTOWE MATERIAŁY NARZĘDZIOWE Z UDZIAŁEM ŻELAZA WYTWARZANE PRZEZ POWIERZCHNIOWE PRZETAPIANIE LASEROWE

Stopowanie i wtapianie laserowe podłoża z różnych stali narzędziowych stopowych, zwłaszcza do pracy na gorąco, ale również do pracy na zimno, a nawet szybko tnących, zapewnia najwyższej jakości warstwy wierzchnie o grubości 0,1-1,5 mm i bardzo wysokiej

jakości ich połączenia z podłożem, możliwe do wykorzystania dla sporej części narzędzi wytwarzanych z tolerancją wymiarową poniżej 0,1-0,5 mm, gdy kryterium wymiarowe trwałości nie przekracza 0,5-1,0 mm. Podwyższona odporność na zużycie ściernie, własności mechaniczne, trybologiczne, a także bardzo wysoka odporność na zmęczenie cieplne, którą wykazują te materiały, możliwe są do uzyskania w szczególności przez stopowanie cząstkami węglików NbC, TaC, TiC, VC i WC. Nie tylko właściwy dobór proszku ceramicznego użytego do stopowania, lecz także jego rozmieszczenie oraz udział objętościowy w osnowie, dobierane w wyniku różnych operacji technologicznych, decydują o własnościach użytkowych gotowego produktu. Kształtowanie gradientowej struktury tą metodą prowadzi do uzyskania własności warstwy wierzchniej niemożliwych do osiągnięcia w wyniku konwencjonalnych procesów technologicznych, np. obróbki cieplnej.

Metodą tą otrzymuje się warstwy drobnokrystaliczne przesycone węglem i innymi pierwiastkami pochodzącymi z rozpadu cząstek faz ceramicznych stosowanych do stopowania, charakteryzujące się dużą różnorodnością chemiczną i czystością metalurgiczną, co w konsekwencji szybkiej krystalizacji w wyniku krzepnięcia metalu prowadzi do gradientowej zmiany twardości i własności użytkowych warstwy wierzchniej tak wytworzonych materiałów. Temperatura przetapiania podłoża stalowego dochodzi do 3400°C. Jest to przyczyną superszybkich przemian fazowych wpływających na mechanizm strukturalny kształtowania warstw wierzchnich poddanych obróbce laserowej. Następuje wówczas silna cyrkulacja ciekłego metalu, a po przejściu wiązki laserowej gwałtowne krzepnięcie. Szybka krystalizacja prowadzi do zróżnicowania struktury w przekroju strefy przetopionej i charakterystycznej dla tych obszarów wielokrotnej zmiany kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Znacznie mniejsza wielkość kryształów w tej strefie, w porównaniu do centralnej części przetopienia, jest związana z inicjowaniem procesu krzepnięcia na nierozpuszczonych węglkach i częściowo przetopionych ziarnach materiału rodzimego. Kolejne etapy wzrostu kryształów (komórkowo-dendrytyczny i dendrytyczny) są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji, bowiem kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury, ponieważ cała objętość materiału obrabianego elementu przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania. W obszarze centralnym strefy przetopionej, gdzie odprowadzanie ciepła następuje we wszystkich kierunkach, tworzy się struktura drobnych, równoosiowych

kryształów z siatką węglików. Wzrost mocy lasera powoduje częściowe ich rozpuszczenie w osnowie badanej stali, a w stopowanej warstwie wierzchniej miejscowe stężenie niobu, tantalu, wanadu, tytanu i/lub wolframu przekracza stężenia równowagowe. Wprowadzone do stali węgliki są obecne jedynie w strefie przetopionej, jednak ich udział wzrasta na granicach dendrytów. Wraz ze zwiększeniem mocy lasera występuje zawirowanie linii kapilarnych, które zaczynają się ze sobą łączyć, a pojawiające się konglomeraty węglików układają się w charakterystyczne zawirowania. Osnowę warstwy wierzchniej tych materiałów gradientowych po stopowaniu stanowi martenzyt listwowy o dużej gęstości dyslokacji. Listwy martenzytu są bardzo drobne, o nieregularnym kształcie i w bardzo dużym stopniu są zbliżnione. W martenzycie warstwy wierzchniej stali stopowanych znajdują się również drobne węgliki typu M_3C , M_7C_3 lub M_4C_3 , w zależności od rodzaju węglików użytych do stopowania, wydzielone w stanie stałym i rozmieszczone głównie na granicach listew martenzytu oraz na granicach bliźniaczych.



Rysunek 4.5. Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X38CrMoV5-3 po stopowaniu węglikiem TaC laserem diodowym dużej mocy HPDL wiązką 1,6 kW

Umocnienie warstwy wierzchniej tak wytworzonych gradientowych materiałów narzędziowych z udziałem żelaza obejmuje:

- krystalizację warstwy wierzchniej stali stopowych narzędziowych po laserowym przetapianiu i związane z tym uzyskanie struktury martenzytu listwowego o dużej gęstości dyslokacji,
- utwardzanie dyspersyjne warstwy wierzchniej przez wtopione lub częściowo rozpuszczone węgliki NbC, TaC, TiC, VC lub WC,
- wzbogacenie warstwy wierzchniej w dodatki stopowe pochodzące z rozpuszczających się węglików,
- utwardzanie wydzieleniowe przez nowo wydzielone węgliki.

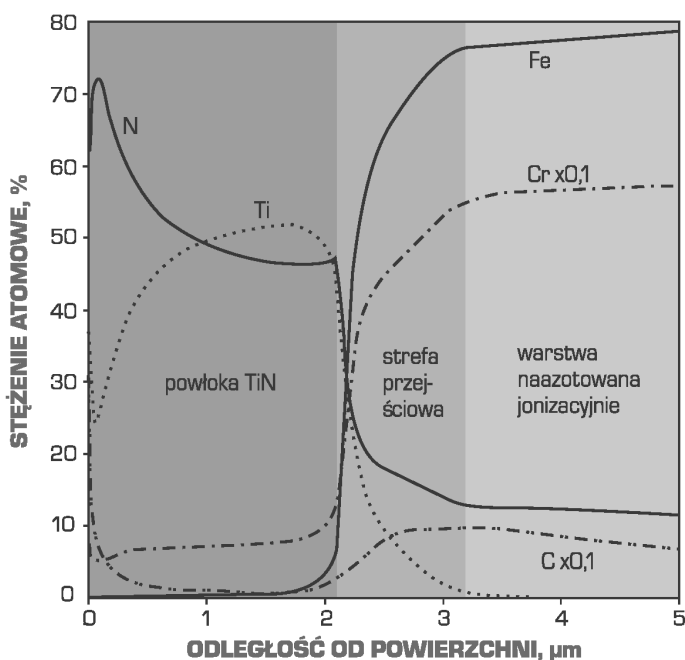
Zwiększenie mocy lasera powoduje zmniejszenie udziału nierozpuszczonych węglików utwardzających dyspersyjnie przetopioną osnowę warstwy wierzchniej stali. W wyniku tego następuje zwiększenie twardości powierzchni analizowanych materiałów nawet do ok. 1400 HV_{0,01} (rys. 4.5) oraz poprawa własności trybologicznych warstwy wierzchniej tak wytworzonych materiałów gradientowych, w porównaniu do analogicznych własności stali konwencjonalnie obrabianej cieplnie. Dodatkowo występuje gradientowy spadek mikro-twardości w warstwie wierzchniej przy stopowaniu węglkami. Pojawienie się obszaru o wyraźnym spadku twardości do 500-600 HV_{0,01}, jest wynikiem utworzenia się strefy materiału odpuszczonego podczas obróbki laserowej, nagrzanego do temperatury wyższej od temperatury odpuszczania. Wytworzone w ten sposób materiały gradientowe mogą być stosowane do produkcji lub regeneracji narzędzi, zwłaszcza stosowanych do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco.

GRADIENTOWE MATERIAŁY NARZĘDZIOWE Z UDZIAŁEM ŻELAZA WYTWARZANE PRZEZ NANOSZENIE POWŁOK PVD NA PODŁOŻU Z MATERIAŁÓW NARZĘDZIOWYCH

Kolejna grupa technologii wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych z udziałem żelaza dotyczy nanoszenia powłok gradientowych typu (Ti,Al)N, Ti(C,N), (Ti,Al,Si)N i (Al,Ti,Si)N o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni na podłożu z konwencjonalnych lub spiekanych stali narzędziowych, chociaż najczęściej obejmuje ona pozostałe spiekane materiały narzędziowe, w tym węgliki spiekane, cermetale oraz tlenkową i azotkową ceramikę narzędziową z sialonami włącznie. Grubość

warstwy gradientowej w tych przypadkach obejmuje zwykle 3-5 μm (rys. 4.6). Technologia ta zapewnia znaczące polepszenie własności użytkowych materiałów narzędziowych i zwiększenie trwałości narzędzi, m.in. przez wyeliminowanie wzmożonego zużycia korozyjnego, występującego podczas stosowania tych materiałów.

Powłoki gradientowe PVD, np. $(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ lub $\text{Ti}(\text{C,N})$ mogą charakteryzować się płynną zmianą składu chemicznego w kierunku od podłoża do powierzchni powłoki, lub mogą być wykonywane jako warstwowe, jak np. $(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$. Nanoszenie przeciwzużyciowych powłok gradientowych typu $(\text{Ti,Al})\text{N}$, $\text{Ti}(\text{C,N})$, $(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ i $(\text{Al,Ti,Si})\text{N}$ m.in. na stale narzędziowe powoduje znaczące zwiększenie ich odporności na zużycie ściernie, co bezpośrednio wpływa na znaczne zwiększenie trwałości w stosunku do wykonanych z materiałów konwencjonalnych. Naniesienie wymienionych powłok wpływa na znaczący wzrost twardości warstwy wierzchniej. Wszystkie naniesione powłoki charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża. Bardzo dobra przyczepność powłok PVD do podłoża jest spowodowana nie tylko przez dobrą adhezję, jak sądzono dotychczas, ale również przez dyfuzyjne przemieszanie



Rysunek 4.6. Zmiany stężenia pierwiastków w warstwie wierzchniej z powłoką TiN na podłożu z azotowanej plazmowo stali X37CrMoV5-1 (opracowano według M. Polok-Rubiniec)

pierwiastków w strefie przejściowej, między podłożem a powłoką, przy dwóch równocześnie możliwych strumieniach dyfuzji, tj. pierwiastków tworzących powłoki do podłoża oraz węgla, a jeszcze lepiej azotu (a może także niektórych metali) od podłoża do powłoki. Stąd bardzo dobre rezultaty uzyskuje się w wyniku hybrydyzacji wymienionej technologii z uprzednim azotowaniem, najlepiej jonizacyjnym, powierzchni np. stali szybko tnących i to zarówno konwencjonalnych, jak i spiekanych oraz stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco i na zimno. Grubość całkowita hybrydowej gradientowej warstwy powierzchniowej sięga wówczas kilkudziesięciu μm i zwykle nie przekracza 100 μm .