

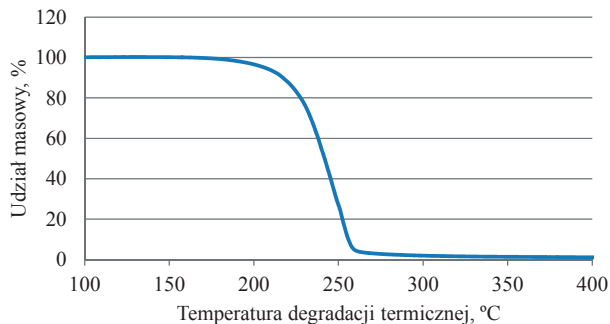
## 4. Wyniki badań oraz ich dyskusja

### 4.1. Wyniki badań materiałów z warstwami powierzchniowymi formowanymi beziśnieniowo

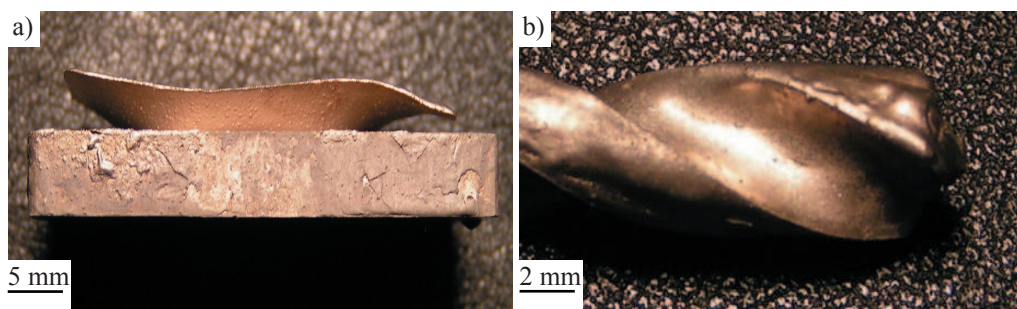
#### 4.1.1. Wpływ lepiszcza i warunków degradacji na własności spieków

Na podstawie badań doświadczalnych stwierdzono, że najlepsze efekty formowania beziśnieniowego warstw powierzchniowych uzyskano po zastosowaniu parafiny jako lepiszcza gęstwy polimerowo-proszkowej, która szczelnie pokrywa powierzchnię podłoża i można ją łatwo nakładać pędzlem lub przez zanurzenie elementu pokrywanego. Oprócz łatwego nakładania warstw powierzchniowych, parafina ulega szybkiej degradacji cieplnej, co przedstawiają wyniki badań termograwimetrycznych (rys. 4.1).

Kompletna degradacja lepiszcza w materiale PW/HS6-5-2 (O), nagrzewanym z szybkością  $2^{\circ}/\text{min}$ , zachodzi w temperaturze około  $280^{\circ}\text{C}$ . Stężenie węgla wzrasta jedynie o około 0,1%, w stosunku do stężenia węgla w proszku stali HS6-5-2 (O), co skutkuje dekohezją warstwy powierzchniowej po spiekaniu (rys. 4.2a). Zdecydowanie lepsze efekty daje bezpośrednie nagrzewanie do temperatury spiekania z szybkością  $5^{\circ}/\text{min}$ , powoduje niekompletną degradację parafiny i wzrost stężenia węgla, jako aktywatora procesu spiekania, co zapewnia szczelne połączenie warstwy powierzchniowej z podłożem (rys. 4.2b). Przy tak dobranych warunkach degradacji cieplnej, warstwa powierzchniowa po spiekaniu szczelnie pokrywa nawet rozbudowaną powierzchnię podłoża ze stali niestopowej C70U pokrytą mieszaniną polimerowo-proszkową zawierającą parafinę PW/HS12-1-5-5. Mimo niskiej temperatury mięknięcia parafiny, zastosowanie jej jako lepiszcza nie powoduje „spływania” gęstwy polimerowo-proszkowej z powierzchni pionowych podczas nagrzewania, natomiast konieczność szybkiej degradacji cieplnej pozwala skrócić czas całego cyklu obróbki cieplnej, co obniża koszty wytwarzania. Wyniki badań doświadczalnych, przeprowadzonych dla lepiszcza w postaci lakieru, pozwoliły określić jego minimalny udział wynoszący 50%, umożliwiając nakładanie powłoki pędzlem lub przez zanurzenie próbki w gęstwie polimerowo-proszkowej. Wzrost udziału lepiszcza obniża lepkość gęstwy i ułatwia proces nanoszenia jej na powierzchnię próbki, jednak jego maksymalny udział nie powinien przekraczać 70%. Powyżej tej wartości warstwa powierzchniowa ulega dekohezji podczas spiekania. Powłoki formowane z gęstwy polimerowo-proszkowej, w której zastosowano lakier celulozowy lub mieszaninę parafiny i polipropylenu

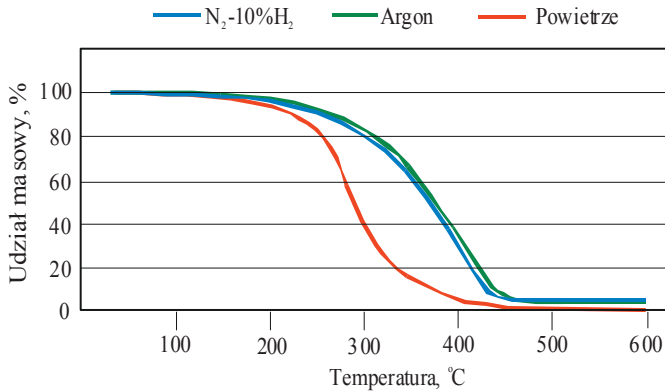


**Rysunek 4.1.** Krzywa termogravimetryczna dla parafiny

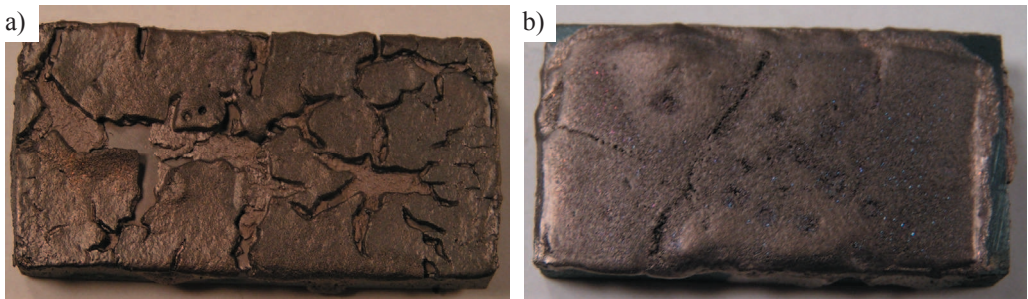


**Rysunek 4.2.** Widok warstw powierzchniowych po spiekaniu, w których zastosowano parafinę jako lepiszcze, a) wolne nagrzewanie podczas degradacji cieplnej ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) z wytrzymaniem izotermicznym w temperaturze  $400^{\circ}\text{C}$ , b) szybkie nagrzewanie ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) do temperatury spiekania

(PW/PP), również nagrzewano bezpośrednio do temperatury spiekania, jedynie warstwy zawierające żywicę termoutwardzalną należy nagrzewać z przystankiem izotermicznym. Krzywe termogravimetryczne przedstawione na rysunku 4.3 wykazują, że żywica najszybciej usuwana jest w atmosferze powietrza, jednak z uwagi na możliwość utleniania się proszku zastosowano argon lub mieszaninę  $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$ . Wyniki pomiaru stężenia węgla w zależności od temperatury usuwania lepiszcza w postaci żywicy termoutwardzalnej przedstawiono w tabelicy 4.1. Mimo wysokiej temperatury degradacji wynoszącej  $450^{\circ}\text{C}$ , dobranej na podstawie krzywych termogravimetrycznych, stężenie węgla wzrasta do wartości 1,75 i 1,86% odpowiednio dla stali HS6-5-2 (O) i HS12-1-5-5, co obniża temperaturę spiekania i zapewnia połączenie warstwy powierzchniowej z podłożem. Szybkość nagrzewania podczas degradacji żywicy nie powinna przekroczyć  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (rys. 4.4b). W przeciwnym razie dochodzi do pęknięć warstwy wierzchniej (rys. 4.4a). Wytwarzanie powłok, w których zastosowano żywicę termoutwardzalną jest



**Rysunek 4.3.** Krzywe termograwimetryczne żywicy termoutwardzalnej w zależności od atmosfery degradacji cieplnej



**Rysunek 4.4.** Widok warstw powierzchniowych, w których zastosowano żywicę, po spiekaniu w temperaturze 1260°C, a) nagrzewanej ciągle do temperatury spiekania z szybkością 5°C/min, b) nagrzewanej do temperatury 400°C z szybkością 1°C, wygrzewanej przez 1 h i następnie nagrzewanej do temperatury spiekania

**Tablica 4.1.** Wpływ temperatury degradacji cieplnej na stężenie węgla w stali formowanej beziśnieniowo

Rodzaj proszku	Temperatura degradacji cieplnej, °C			
	300	350	400	450
	Stężenie masowe C, %			
HS6-5-2 (O)	4,15	2,11	2,01	1,75
HS12-1-5-5	4,42	2,35	2,09	1,86

technologicznie bardziej skomplikowane, w stosunku do powłok, w których zastosowano lakier, parafinę lub mieszaninę parafiny i polipropylenu (PW/PP). Stosowanie żywicy termoutwar-

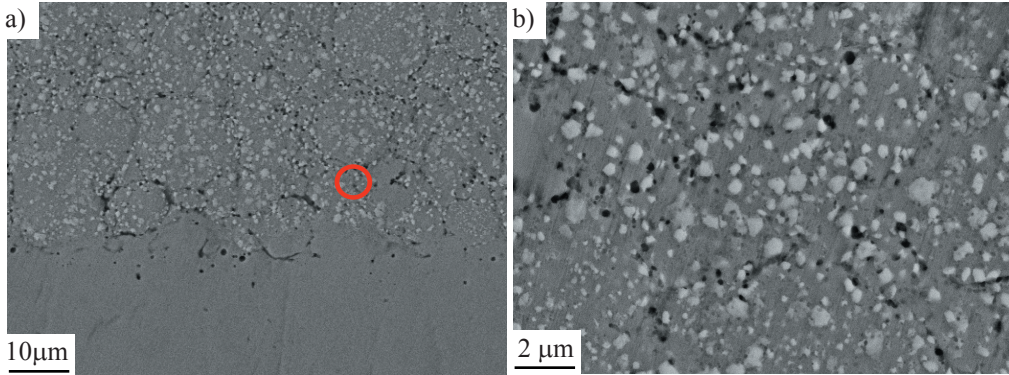
działnej wiąże się z wygrzewaniem jej w temperaturze 95°C, w celu polimeryzacji lepiszcza po nałożeniu powłoki. Relatywnie wysokie stężenie węgla po degradacji cieplnej lepiszcza w stosunku do stężenia węgla w zastosowanych proszkach wsadowych powoduje wzrost udziału austenitu szczytkowego po hartowaniu. Również wcześniejsze badania własne stali szybko tnących formowanych bezciśnieniowo potwierdzają tę zależność [122]. Konieczność wolnego nagrzewania lepiszcza w postaci żywicy oraz ścisła kontrola procesu degradacji cieplnej wymaga stosowania specjalnych urządzeń grzewczych i wydłuża czas cyklu obróbki cieplnej, co ogranicza stosowanie tego rodzaju lepiszcza do wytwarzania warstw powierzchniowych w skali przemysłowej.

#### 4.1.2. Wyniki badań strukturalnych

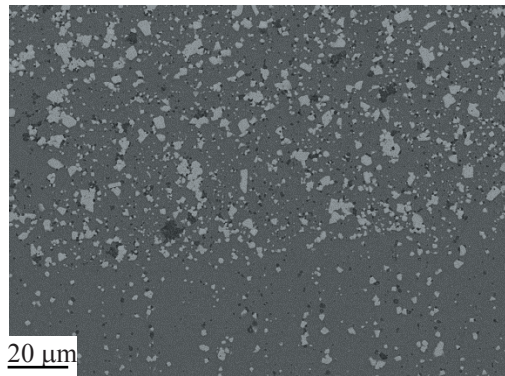
Wyniki badań w mikroskopie skaningowym potwierdziły, że niezależnie od zastosowanego lepiszcza, odpowiednio dobrane warunki degradacji cieplnej i spiekania pozwalają uzyskać warstwy powierzchniowe szczelnie pokrywające materiał podłoża. O gradientowym lub warstwowym charakterze struktury węglkostalowej warstwy powierzchniowej (WWP) decyduje liczba nakładanych powłok, ich grubość oraz skład mieszaniny polimerowo-proszkowej. Rodzaj wydzieleni węglkowych i ich wielkość oraz porowatość struktury, zależna jest od stężenia węgla jako aktywatora procesu spiekania, atmosfery, czasu i temperatury spiekania. Połączenie powłoki polimerowo-proszkowej z podłożem, po formowaniu ma charakter adhezyjny. W wyniku spiekania, któremu towarzyszy wzajemna dyfuzja pomiędzy proszkiem powłoki i podłożem otrzymujemy materiał o rdzeniu stalowym i warstwę powierzchniową o strukturze stali szybko tnącej lub węglkostali.

Na rysunku 4.5 przedstawiono granicę pomiędzy materiałem podłoża w postaci stali 41Cr4 pokrytej mieszaniną HS6-5-2(O)/żywica i spiekanej w temperaturze 1220°C. Warstwa powierzchniowa po degradacji cieplnej i spiekaniu w temperaturze 1220°C szczelnie przylega do podłoża i pokrywa go na całej badanej powierzchni. Nie stwierdzono występowania dekohezji na granicy podłoże-warstwa powierzchniowa, której struktura charakteryzuje się równomiernie rozmieszczonymi węglkami w osnowie żelaza stopowego. Lokalnie występujące pory na granicy z podłożem oraz w całej warstwie powierzchniowej są efektem tzw. niedopieczenia, czyli zbyt krótkiego czasu spiekania lub za niskiej temperatury.

Podobnie względnie wysoką porowatością charakteryzuje się warstwa powierzchniowa HS12-1-5-5 spiekana w temperaturze 1220°C, do formowania której również zastosowano



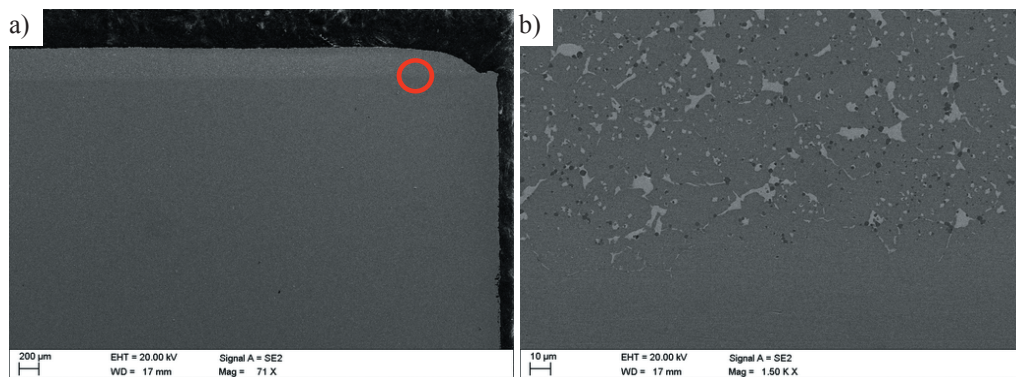
**Rysunek. 4.5.** a) struktura stali 41Cr4 wraz z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/żywica spiekanej w temperaturze 1220°C, b) powiększenie obszaru zaznaczonego na rysunku a



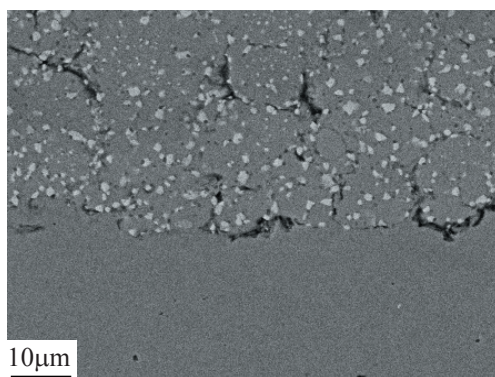
**Rysunek. 4.6.** Struktura warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/żywica spiekanej w temperaturze 1240°C na stali HS6-5-2

żywicę. Warstwa ta szczelnie pokrywa podłoże ze stali HS6-5-2, która cechuje się segregacją pasmową węglików pierwotnych. Wzrost temperatury spiekania tego materiału do 1240°C powoduje nieznaczny rozrost węglików w warstwie powierzchniowej i częściowe rozpuszczanie się węglików w podłożu. Mimo wysokiej temperatury w podłożu nie wystąpiły nadtopienia lub wydzielenia węglików na granicach ziaren, a jego struktura nadal charakteryzuje się segregacją pasmową węglików (rys. 4.6).

Wzrost temperatury spiekania powoduje również obniżenie porowatości i rozrost węglików w warstwie powierzchniowej HS6-5-2(O). Na rysunku 4.7 przedstawiono warstwę powierzchniową ze stali HS6-5-2(O) na podłożu ze stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1260°C, która szczelnie pokrywa podłoże na całej długości badanej próbki (rys. 4.7a). Warstwa ta została wytworzona z powłoki zawierającej lakier celulozowy jako lepiszcze.



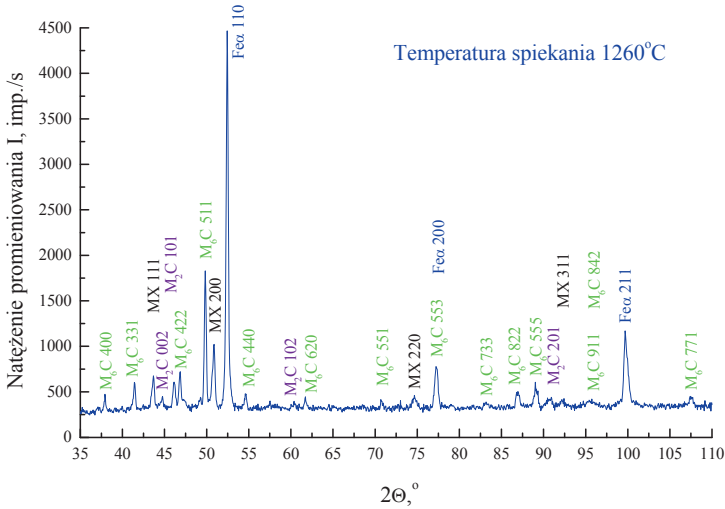
**Rysunek 4.7.** a) struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/lakier na stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1260°C, b) powiększenie obszaru zaznaczonego na rysunku a



**Rysunek 4.8.** Struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/lakier na stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1220°C

Na rysunku 4.7b widoczne są duże jasne wydzielania węglików, oraz drobne, ciemne fazy o kształcie kulistym. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą EDS wykazała, że węgliki na granicach ziaren stali są bogate w molibden. Wydzielania te świadczą o zbyt wysokiej temperaturze spiekania. Aby uniknąć wydzielania się tych faz i zachować niską porowatość warstwy powierzchniowej, obniżono temperaturę spiekania do 1240°C. Dalsze obniżenie temperatury spiekania warstwy powierzchniowej HS6-5-2/lakier do 1220°C powoduje, że struktura charakteryzuje się licznie występującymi porami wzdłuż granic cząstek proszku podobnie jak wcześniej przedstawiona warstwa powierzchniowa w której zastosowano żywicę (rys. 4.8).

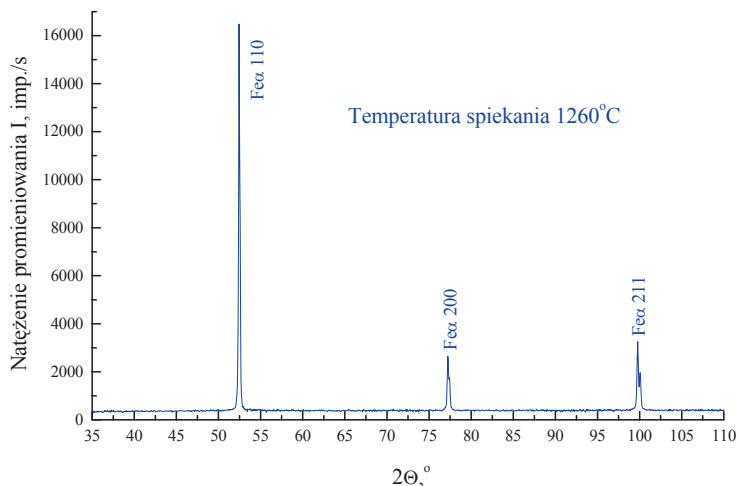
Węgliki bogate w molibden zidentyfikowano metodą rentgenowskiej analizy fazowej jako fazy  $M_2C$  (rys. 4.9). Ich morfologia niekorzystanie wpływa na własności stali i jest efektem zbyt wysokiej temperatury spiekania lub obróbki cieplnej [46, 50].



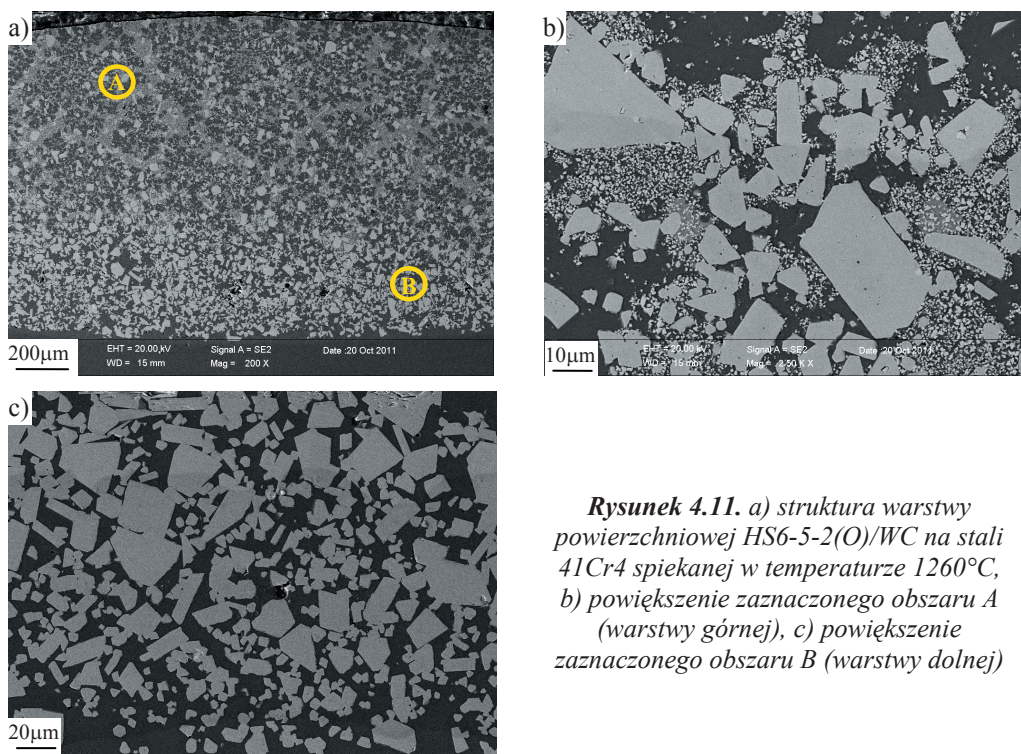
**Rysunek 4.9.** Dyfraktogram z gradientowego materiału narzędziowego TGM (stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)) spiekanego w temperaturze 1260°C

Niezależnie od temperatury spiekania w strukturze warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O) badanej w mikroskopie skaningowym z przystawką EDS, stwierdzono obecność węglików bogatych w W, Fe i Mo oraz węglikoazotków bogatych w V, które zaobserwowano na obrazie elektronów wtórnych odpowiednio jako jasne i ciemne wydzielania. Występowanie tych faz zostało potwierdzone metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Na rysunkach 4.9 i 4.10 przedstawiono dyfraktogramy dla warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O) i podłoża 41Cr4, po degradacji cieplnej i spiekanii w temperaturze 1260°C.

Warstwa powierzchniowa przedstawiona na rysunku 4.11, spiekana również w temperaturze 1260°C, składa się z warstwy górnej i dolnej, zawierającej stal HS6-5-2(O) oraz odpowiednio 20 i 10% węgla WC. Na rysunku 4.11c przedstawiającym warstwę dolną, drobne cząstki węgla WC o wielkości poniżej 1 μm, rozpuszczają się całkowicie w osnowie, tworząc następnie duże jasne wydzielania w kształcie wielościanów. Towarzyszy temu wzrost udziału objętościowego faz węglkowych. Średnia wielkość tych wydzieleni wynosi 12 μm. Wydzielanie się węglków M<sub>6</sub>C bogatych w W i Fe jest częstym zjawiskiem występującym w cermetalach, w których zamiast osnowy Co lub Ni stosowane jest Fe, co zwiększa ich kruchość [171, 210]. W warstwie górnej o większym udziale WC (rys. 4.11b), nie wszystkie węgliki ulegają rozpuszczaniu, co potwierdza rentgenowska analiza fazowa (rys. 4.12).



**Rysunek 4.10.** Dyfraktogram z podłoża gradientowego materiału narzędziowego TGM (stali 41Cr4) spiekane w temperaturze 1260°C



**Rysunek 4.11.** a) struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/WC na stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1260°C, b) powiększenie zaznaczonego obszaru A (warstwy górnej), c) powiększenie zaznaczonego obszaru B (warstwy dolnej)

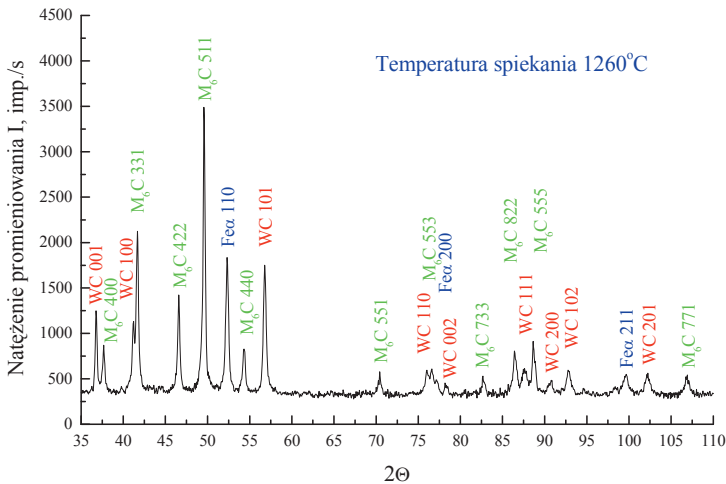
Również podczas badań warstw powierzchniowych wzmacnianych węglikiem WC, nie stwierdzono dekohezji i porów pomiędzy warstwami i podłożem. Nie ma również wyraźnej



granicy pomiędzy samymi warstwami. Porównując węglkostalową warstwę powierzchniową (WWP) z dodatkiem WC oraz powłoki bez udziału tej fazy, widać wyraźny wpływ węgla na strukturę WWP nawet przy małych powiększeniach, ze względu na udział objętościowy twardych faz wynoszący po spiekaniu 68%. Tak duży udział węglków powoduje, że węglkostalowa warstwa powierzchniowa przypomina swoją strukturą cermetale lub węgliki spiekane z uwagi na morfologię wydzielen węglikowych. Dla porównania udział węglków w powłoce zawierającej jedynie proszek stali szybkotnącej HS6-5-2(O) wynosi 24%.

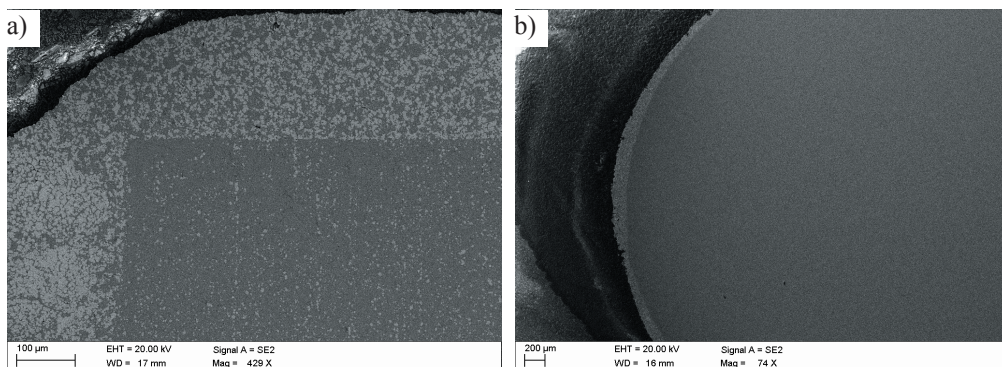
Opracowane gradientowe materiały narzędziowe TGM o stalowym podłożu HS6-5-2 lub C70U charakteryzują się szczelnie pokrywającą warstwą powierzchniową wytworzoną z gęstwy zawierającej parafinę, proszek stali HS12-1-5-5 oraz mieszaninę proszków węglków MW (TiC, WC, NbC, TaC), co przedstawiono na rysunku 4.13.

Niezależnie od kształtu pokrywanych próbek, gęstwa polimerowo-proszkowa nie „spływa” podczas degradacji lepiszcza lub spiekania po powierzchniach bocznych próbki sześcienniej ze stali HS6-5-2, z widoczną segregacją pasmową węglków (rys. 4.13a) oraz próbki walcowej ze stali C70U (rys. 4.13b). Wyniki badań w mikroskopie skaningowym, wykazały, że warstwy powierzchniowe, do wytwarzania których zastosowano parafinę (PW) jako lepiszcze, wykazują podobną strukturę do warstw powierzchniowych, w których zastosowano lakier, żywicę lub mieszaninę parafiny i polipropylenu (PW/PP).

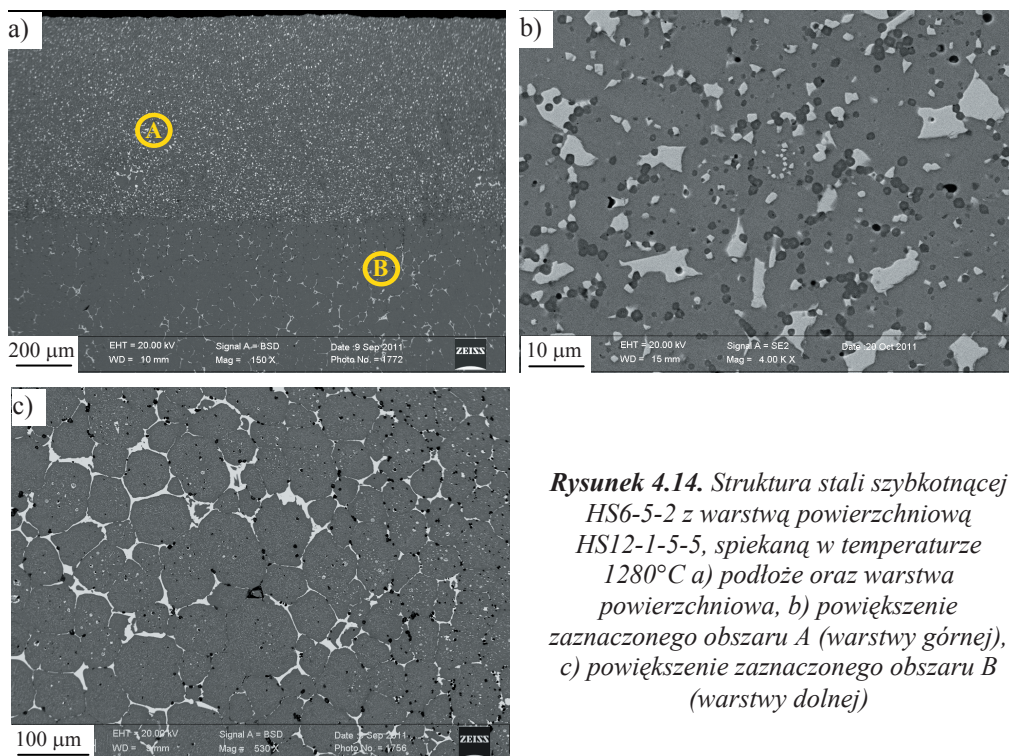


**Rysunek 4.12.** Dyfraktogram z gradientowego materiału narzędziowego TGM (stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/WC) spiekane w temperaturze 1260°C

Wyniki badań wielkości ziarna węglików oraz porowatości struktury węglíkostalowej warstwy powierzchniowej wykazały, że maksymalna temperatura spiekania nie powinna przekraczać wartości 1240°C. W szczególności dotyczy to warstw powierzchniowych na stalach HS6-5-2, ponieważ struktura podłoża wygrzewana w temperaturze wyższej niż 1240°C



**Rysunek 4.13.** WWP HS12-1-5-5/MW po spiekaniu w temperaturze 1240°C a) na podłożu ze stali HS6-5-2, b) na przecię okrągłym ze stali C70U

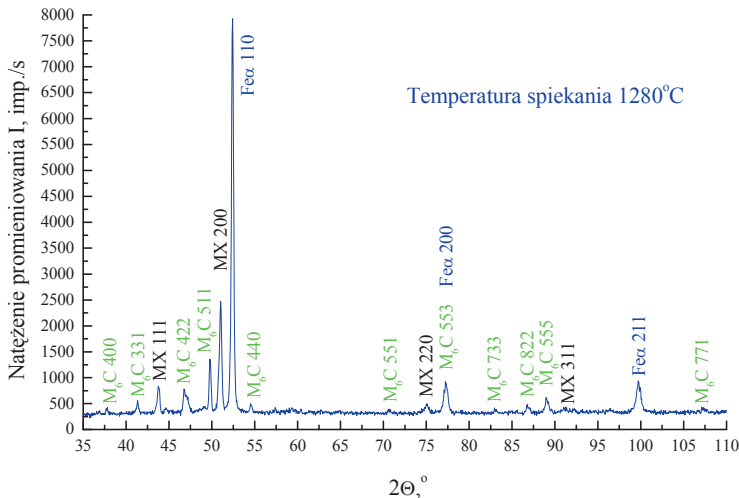


**Rysunek 4.14.** Struktura stali szybkołącznej HS6-5-2 z warstwą powierzchniową HS12-1-5-5, spiekaną w temperaturze 1280°C a) podłoże oraz warstwa powierzchniowa, b) powiększenie zaznaczonego obszaru A (warstwy górnej), c) powiększenie zaznaczonego obszaru B (warstwy dolnej)

charakteryzuje się dużymi wydzieleniami węglików na granicach ziaren austenitu pierwotnego (rys. 4.14b) oraz lokalnie występującymi węglnikami eutektycznymi w kształcie rybich szkieletów. Struktura warstwy powierzchniowej ze stali HS12-1-5-5 charakteryzuje się dużą jednorodnością, z drobnymi wydzieleniami węglików i różni się wyraźnie od struktury podłoża. Warstwa powierzchniowa szczelnie pokrywa podłoże, lecz można zaobserwować wyraźną granicę między nimi.

Wzrost temperatury spiekania powyżej 1240°C nie stanowi zagrożenia dla węglkostalowej warstwy powierzchniowej (WWP), ponieważ węgliki  $M_6C$  zidentyfikowane metodą rentgenowskiej analizy fazowej, widoczne jako jasne wydzielenia w mikroskopie skaningowym na obrazie elektronów wstecznie rozproszonych ulegają jedynie niewielkiemu rozrostowi i nie przekraczają wielkości 10  $\mu m$ , a struktura WWP jest nadal jednorodna. Rozrost jasnych węglików typu  $M_6C$  blokowany jest przez ciemne drobne wydzielenia bogate w V i N, co zbadano metodą EDS i WDS. Fazy te zidentyfikowano metodą rentgenowskiej analizy fazowej jako węglikoazotki MX (rys. 4.15). Tworzenie się tych faz w stalach szybko tnących podczas spiekania jest szeroko opisywane w literaturze [84, 85, 187, 192], a dobór odpowiednich warunków spiekania może prowadzić do tworzenia się azotków VN [62].

W badanych materiałach węglikoazotki wydzielają się w warstwie powierzchniowej oraz w podłożu, tj. stali szybko tnącej. Na rysunku 4.16 przedstawiono strukturę stali szybko tnącej



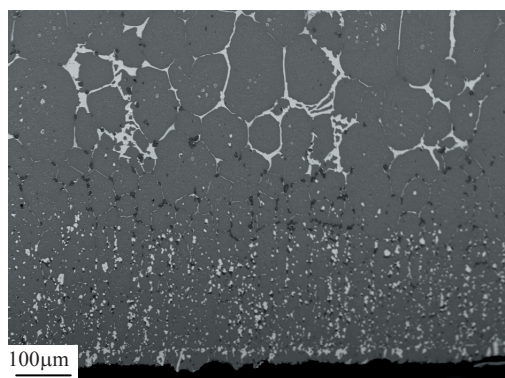
**Rysunek 4.15.** Dyfraktogram z warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5 na podłożu stali HS6-5-2

HS6-5-2 nie pokrywanej powłoką, która charakteryzuje się licznymi wydzieleniami ciemnych węglikoazotków. W obszarze w którym nie nastąpiła dyfuzja azotu i tworzenie się faz bogatych w ten pierwiastek, powstały duże, jasne wydzielania na granicach ziaren austenitu pierwotnego.

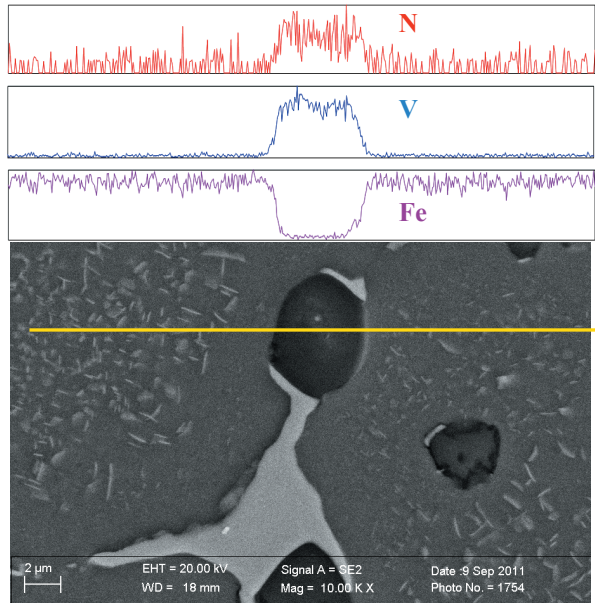
Na rysunku 4.17. przedstawiono strukturę stali HS6-5-2 oraz rozkład pierwiastków N, V, i Fe analizowanych w zaznaczonym obszarze wzdłuż linii, metodą energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Wyniki te potwierdzają, że w stali szybkoznającej stanowiącej podłoże, również tworzą się węglikoazotki bogate w N i V. W węglikoazotkach wydzielających się podczas spiekania warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/MW, stwierdzono obecność Ti, który został wprowadzony razem z innymi pierwiastkami w postaci węglików. Na rysunku 4.18 przedstawiono rozkład głównych pierwiastków wchodzących w skład węglikostalowej warstwy powierzchniowej (WWP), które zlokalizowane są w trzech obszarach. Duże, jasne wydzielania widoczne na rysunku 4.18a bogate w W i Mo to węgliki  $M_6C$ . Skupiska drobnych wydzielen bogatych w V oraz Ti to węglikoazotki MX. Wymienione fazy oraz osnowę w postaci żelaza stopowego zidentyfikowano metodami dyfrakcyjnymi.

Niezależnie od miejsca wydzielenia się węglikoazotków, tj. w warstwie powierzchniowej lub materiale podłoża, ich kształt jest kulisty, przy czym wielkość wydzielen w warstwie powierzchniowej najczęściej nie przekracza 1  $\mu m$ . Rozmiar węglikoazotków wydzielających się w podłożu dochodzi do 6  $\mu m$ .

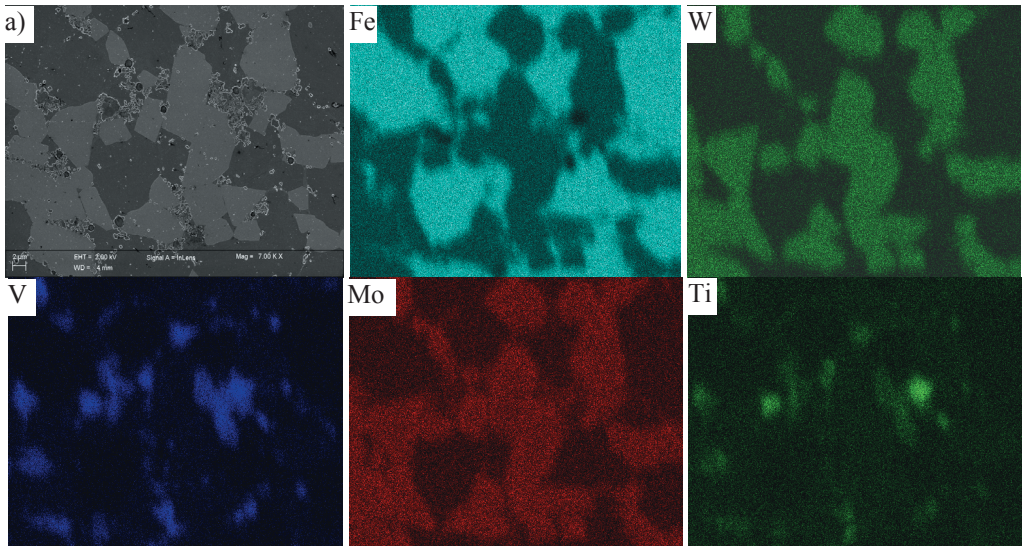
Wyniki badań struktury węglikostalowej warstwy powierzchniowej (WWP) po obróbce cieplnej oraz analiza orientacji materiałów krystalicznych z identyfikacją fazową techniką



**Rysunek 4.16.** Struktura stali szybkoznającej HS6-5-2 nie pokrytej powłoką wygrzewanej w temperaturze 1280°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$

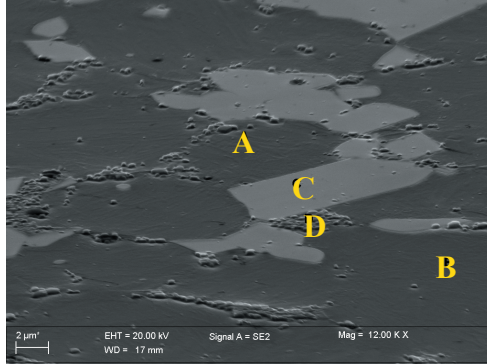


**Rysunek 4.17.** Struktura stali HS6-5-2 wygrzewanej w temperaturze 1280°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$  oraz rozkład liniowy pierwiastków N, V, i Fe

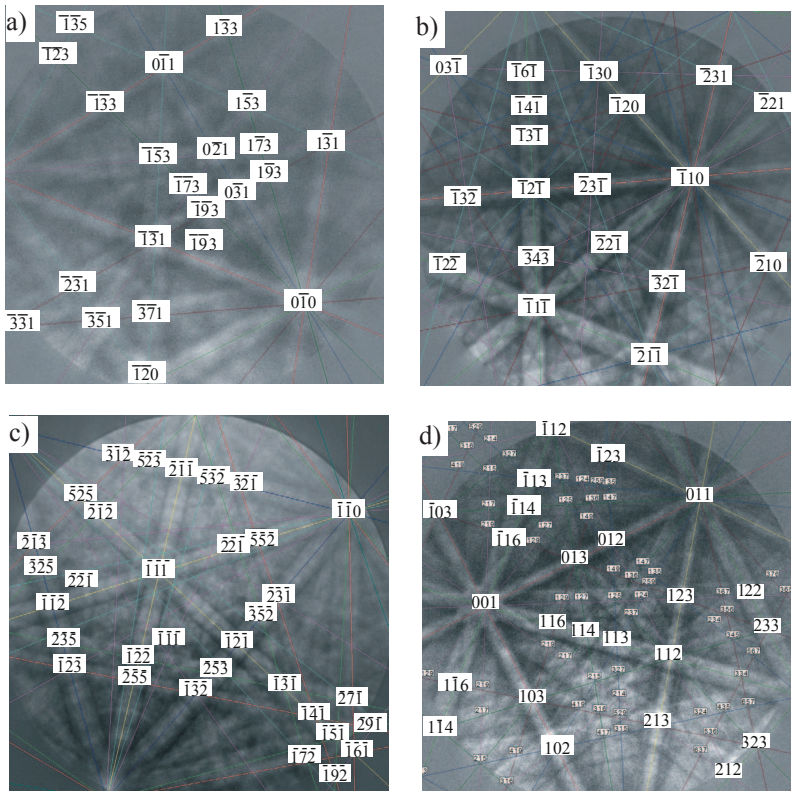


**Rysunek 4.18.** Struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/MW spiekanej w temperaturze 1280°C (a) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków

dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD, przeprowadzone w mikroskopie skaningowym potwierdzają obecność węglików  $M_6C$ , i faz MX. Osnowę stanowią martenzyt



**Rysunek 4.19.** Struktura warstwy powierzchniowej (węglkostali HS6-5-2(O)/MW), topografia powierzchni pochylonej pod kątem 70° z zaznaczonymi obszarami badań dyfrakcyjnych

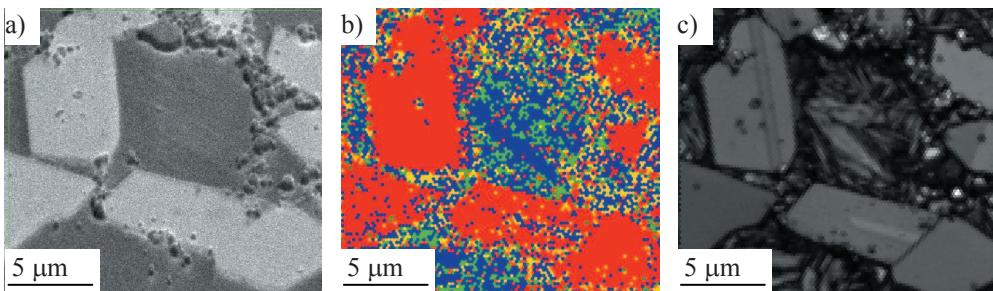


**Rysunek 4.20.** Obrazy dyfrakcyjne (linie Kikuchiego) zidentyfikowanych faz odpowiednio a) martenzytu z obszaru A na rysunku 4.19, b) austenitu szczątkowego z obszaru B na rysunku 4.19, c) węgla Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C z obszaru C na rysunku 4.19 oraz d) azotka VN z obszaru D na rysunku 4.19

i austenit szcztakowy. Na rysunku 4.19 przedstawiono strukturę węglkostali spiekanej w temperaturze 1260°C i zahartowanej, a następnie odpuszczonej w temperaturze 600°C.

Wyniki analizy orientacji krystalograficznej w postaci linii Kikuchiego dla zaznaczonych obszarów na rysunku 4.19 przedstawiono na rysunku 4.20. Zidentyfikowane fazy na podstawie obrazów dyfrakcyjnych odpowiadające obszarom A, B, C, D to odpowiednio martenzyt, austenit szcztakowy, węgiel  $M_6C$  oraz skupisko węglikoazotków MX. Na rysunku 4.21b przedstawiono mapę rozkładu ziaren o zróżnicowanej orientacji krystalograficznej węglkostali spiekanej w temperaturze 1260°C i zahartowanej oraz odpuszczonej w temperaturze 600°C. Obszary zaznaczone kolorem czerwonym, zielonym, żółtym i niebieskim to odpowiednio węgliki  $M_6C$ , martenzyt, węglikoazotki MX oraz austenit szcztakowy. Fazy  $M_6C$  oraz MX zostały zidentyfikowane na podstawie kart o numerze odpowiednio 0411351 i 0021064 dostępnych w bazie kartotek [203].

Wymienione karty dotyczą faz odpowiednio  $W_3Fe_3C$  oraz VN, jednak z uwagi na inne pierwiastki znajdujące się w węglkostali, wchodzące w skład chemiczny tych wydzielen, bardziej odpowiednimi są przedstawione wcześniej oznaczenia odpowiednio  $M_6C$  i MX. Przykładowo w skład chemiczny węglika  $M_6C$  wchodzi również molibden co przedstawiono na mapie rozkładu powierzchniowego pierwiastków (rys. 4.18). W przypadku węglikoazotków MX pozycje węzłowe mogą być obsadzone przez V, który wchodzi w skład chemiczny stali HS6-5-2(O) lub Ti, Nb i Ta które zostały wprowadzone w postaci węglików. Wszystkie te pierwiastki tworzą węgliki międzywęzłowe o sieci B1. Luki oktaedryczne mogą być wypełnione przez węgiel lub azot. Z uwagi na mniejszy promień atomu azotu w stosunku do węgla,

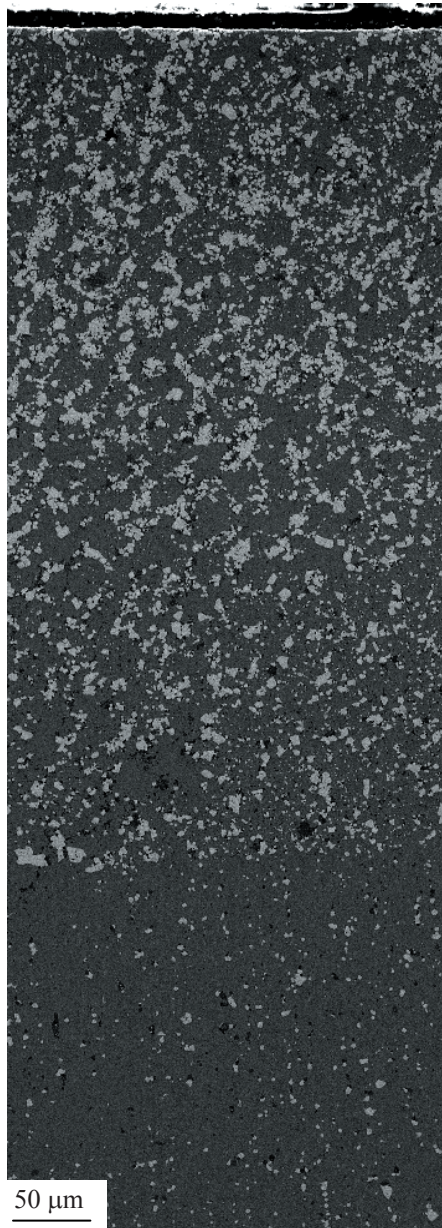


**Rysunek 4.21.** a) struktura węglkostalowej warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/MW spiekanej w temperaturze 1260°C i zahartowanej oraz odpuszczonej w temperaturze 600°C, b) mapa rozkładu ziaren o zróżnicowanej orientacji krystalograficznej ( $M_6C$ -czerwony, martenzyt-zielony, MX-żółty i austenit-niebieski), c) mapa rozkładu jakości detekcji EBSD

luki oktaedryczne azotków są bardziej wypełnione w stosunku do luk oktaedrycznych węglików [176, 207]. Energię swobodną Gibbsa potrzebna do wydzielania się azotków VN i TiN w stosunku do energii potrzebnej do wydzielanie się węglików VC i TiC jest niższa, stąd przy równym stężeniu C i N, udział atomów azotu w lukach oktaedrycznych jest większy [9, 207].

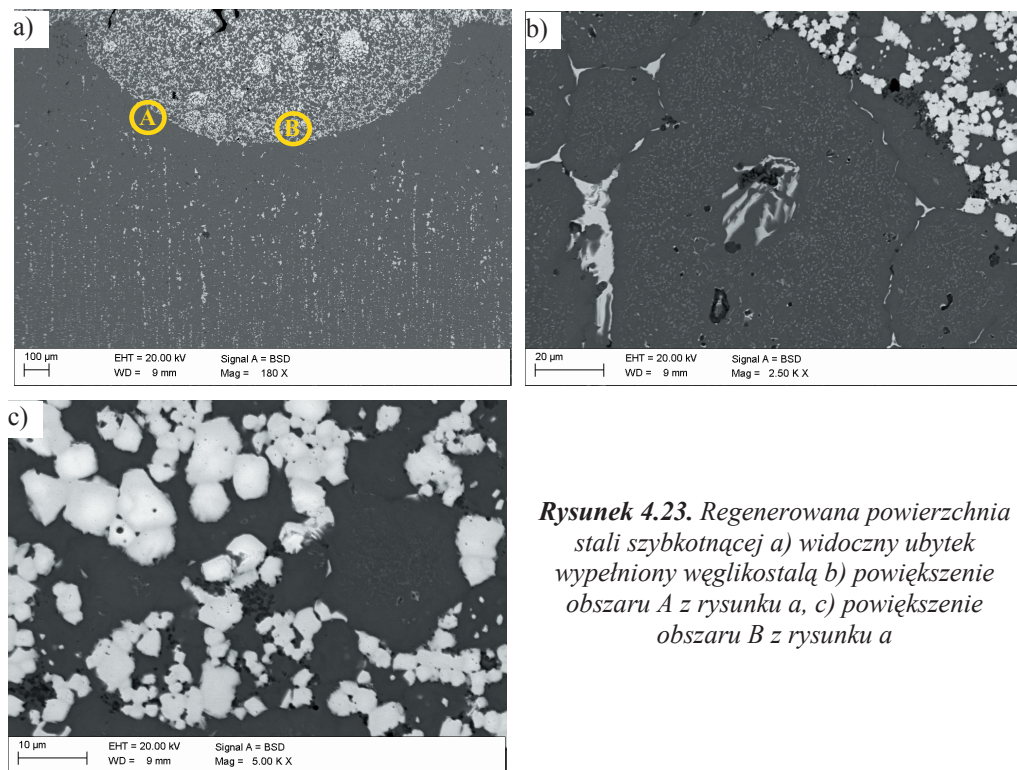
Interesujące wyniki badań powłoki dwuwarstwowej HS6-5-2(O)/WC w której jako lepiszcze zastosowano lakier, dały podstawy do wytwarzania powłok wielowarstwowych, stosując parafinę jako lepiszcze oraz mieszaninę proszków węglików MW (WC, TiC, NbC, TaC) i stali HS12-1-5-5. W celu uzyskania węglikostalowej warstwy powierzchniowej o strukturze gradientowej, nanoszono kilka powłok gęstwy polimerowo-proszkowej o rosnącym udziale węglików w stosunku do proszku stali, gdzie dolna powłoka to mieszanina proszku HS12-1-5-5 i parafiny, a kolejne trzy wzmacniane są mieszaniną węglików MW o udziale objętościowym odpowiednio 5, 10 i 15%. Gradientową warstwę powierzchniową po spiekaniu w temperaturze 1250°C przedstawiono na rysunku 4.22. Materiał charakteryzuje się gładką powierzchnią. Warstwa powierzchniowa ściśle pokrywa stal HS6-5-2 na całej powierzchni i nie wykazuje dekohezji. Lokalnie występujące pory o kształcie kulistym, nie przekraczają średnicy 2,5  $\mu\text{m}$ . Warstwa górna cechuje się największym udziałem węglików i węglikoazotków. W warstwie pośredniej udział twardych faz, które lokują się na granicach cząstek proszku HS12-1-5-5 jest mniejszy. Warstwa bezpośrednio przylegająca do powierzchni stali HS6-5-2 bogata jest w drobne, ciemne węglikoazotki, o kształcie kulistym i średnicy nie przekraczającej 2  $\mu\text{m}$  oraz węgliki  $\text{M}_6\text{C}$ . Granica pomiędzy węglikostalową warstwą powierzchniową i stalą szybko tnącą charakteryzuje się łagodnym przejściem struktury z warstwy powierzchniowej do podłoża. Stal szybko tnąca w strefie dyfuzji azotu również charakteryzuje się wydzieleniami węglikoazotków bogatymi w N i V. Typowa dla konwencjonalnej stali szybko tnącej struktura pasmowa węglików występuje dopiero w obszarach znajdujących się w odległości około 200  $\mu\text{m}$  od granicy z warstwą powierzchniową. Przeprowadzono również badania powłoki polimerowo-proszkowej, jednowarstwowej nałożonej na stal HS6-5-2, na której nacięto rowek odwzorowujący zużyta powierzchnię narzędzia (rys. 4.23a). Nacięcie odpowiada ubytkowi materiału, który należy poddać regeneracji. Na podstawie badań struktury po spiekaniu stwierdzono, że jedynie powierzchnia charakteryzuje się lokalnymi pęknięciami i dużymi porami, co wynika najprawdopodobniej ze skurczu materiału podczas spiekania. Wielkość skurczu zależna jest od udziału objętościowego lepiszcza. W tym przypadku 50% PW powoduje, że skurcz powłoki po spiekaniu wynosi również około 50%. Lokalne skupiska



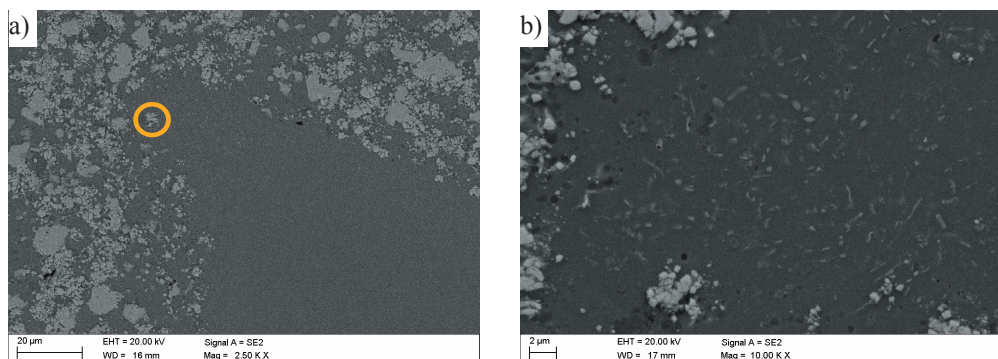


**Rysunek 4.22.** *Struktura gradientowej warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/MW na stali HS6-5-2 po spiekaniu w 1250°C*

węglików w warstwie powierzchniowej wynikają z niejednorodnej mieszanki polimero-proszkowej HS12-1-5-5/MW/PW. Podczas szlifowania powierzchni narzędzia, w celu



**Rysunek 4.23.** Regenerowana powierzchnia stali szybko tnącej a) widoczny ubytek wypełniony węglikostalą b) powiększenie obszaru A z rysunku a, c) powiększenie obszaru B z rysunku a



**Rysunek 4.24.** Przekrój poprzeczny wiertła ze stali C70U z warstwą powierzchniową HS12-1-5-5/MW a) pomocnicza krawędź skrawająca, b) powiększenie obszaru z rysunku a

przywrócenia mu pierwotnych kształtów geometrycznych, usunięto porowatą warstwę wierzchnią, zaś pozostający materiał o strukturze węglikostali szczelnie wypełnia nacięty rowek. Rysunek 4.23b przedstawia powiększenie obszaru stanowiącego granicę pomiędzy węglikostalową warstwą powierzchniową i materiałem narzędzia, na którym nie stwierdzono

występowania nieciągłości w postaci porów, pęknięć lub rozwarstwień. Bezpośrednio pod warstwą powierzchniową, w obszarze należącym do podłoża, można zaobserwować siatkę jasnych wydzieleni węglkowych na granicach ziaren oraz duże węgliki eutektyczne, świadczące o lokalnych nadtopieniach. Efekt ten jest wynikiem dyfuzji węgla z warstwy powierzchniowej, którego źródłem są dodatkowo wprowadzone węgliki oraz lepiszcze. Wydzielenia wzdłuż granic ziaren oraz węgliki eutektyczne zwiększają kruchość stali szybko tnącej, jednak grubość warstwy o takiej strukturze wynosi jedynie 100  $\mu\text{m}$ . Poniżej, struktura podłoża jest charakterystyczna dla stali szybko tnącej z widoczną segregacją pasmową węglków pierwotnych. Możliwość regeneracji narzędzi przez formowanie bezcisnieniowe gęstwy polimerowo-proszkowej i wytwarzanie warstwy powierzchniowej nie tylko umożliwia nadanie pierwotnych kształtów narzędzia, ale dodatkowo zwiększa odporność na zużycie powierzchni, w stosunku do stanu pierwotnego przez zwiększenie udziału objętościowego węglków. Inny przykład możliwości zastosowania formowania bezcisnieniowego gęstwy polimerowo-proszkowej w celu wytwarzania odpornych na zużycie warstw powierzchniowych przedstawiono na rysunku 4.24a, na którym można zaobserwować przekrój poprzeczny ostrza narzędzia ze stali niestopowej C70U, ze szczelnie przylegającą warstwą powierzchniową.

Na rysunku 4.24b przedstawiono powiększenie strefy ostrza, w której występują węgliki i węglikoazotki. Punktowa analiza EDS wykazała, że w obszarze należącym do podłoża wydzieliły się fazy bogate w dodatki stopowe występujące w warstwie powierzchniowej.

## 4.2. Wyniki badań materiałów formowanych wtryskowo

### 4.2.1. Wyniki badań własności gęstwy polimerowo-proszkowej

Do techniki formowania wtryskowego proszków, najbardziej nadaje się proszek o kształcie kulistym i średniej wielkości cząstek poniżej 20  $\mu\text{m}$  [58]. Warunek ten spełnia proszek stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) oraz HS12-1-5-5. Kształt kulisty jest najbardziej pożądany z uwagi na wysoką zwilżalność, niską lepkość gęstwy i wysoką gęstość upakowania cząstek [53, 175, 200]. Ważnym czynnikiem jest również rozkład wielkości cząstek. Jeśli charakterystyka rozkładu wielkości cząstek badanego proszku jest relatywnie szeroka, to pory powstające pomiędzy dużymi cząstkami mogą być wypełnione przez drobnoziarniste cząstki, o czym świadczy współczynnik nachylenia krzywej  $S_w$  [58].

$$S_w = \frac{2,56}{\log \frac{D_{90}}{D_{10}}} \quad (2)$$

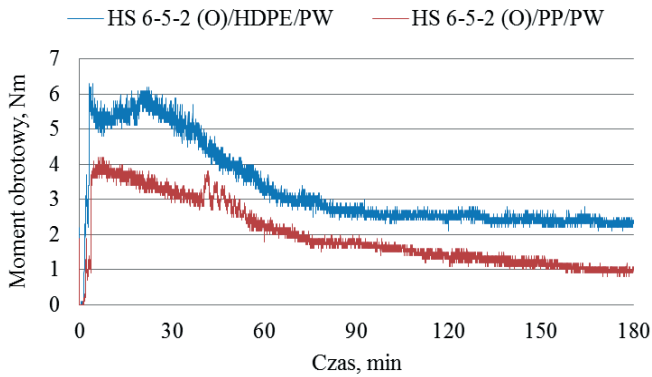
Najbardziej rekomendowany do formowania wtryskowego jest proszek o współczynniku  $S_w$  wynoszącym około 2. Nie zaleca się formowania proszku o współczynniku  $S_w$  wynoszącym 7, dla którego charakterystyka rozkładu wielkości cząstek proszku jest bardzo wąska. Poniżej przedstawiono tablicę 4.2 z wynikami analizy ziarnowej proszków. Najwyższą wartością współczynnika  $S_w$  charakteryzuje się proszek stali HS6-5-2 (O). Wprowadzenie do proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5 mieszaniny MW (WC, TiC, TaC, NbC) powoduje rozszerzenie charakterystyki rozkładu wielkości cząstek, co korzystnie obniża współczynnik  $S_w$ , którego najniższa wartość dla mieszaniny HS12-1-5-5/MW wynosi 2,69. Obliczone współczynniki  $S_w$  stosowanych proszków nie przekraczają wartości 4, co świadczy o możliwości zastosowania ich do formowania wtryskowego [58].

Oceny możliwości formowania wtryskowego zastosowanej mieszaniny polimerowo-proszkowej dokonano wstępnie na podstawie wyników pomiaru momentu obrotowego mieszadeł podczas homogenizacji gęstwy. Celem tych badań jest określenie maksymalnego udziału cząstek stałych, przy zachowaniu relatywnie niskiej lepkości mieszaniny polimerowo-proszkowej umożliwiającej formowanie wtryskowe lub wyciskanie. Wysoki udział proszku zapewnia minimalny skurcz podczas spiekania, zaś wzrost udziału lepiszcza zapewnia łatwość formowania, lecz wydłuża czas degradacji, zwiększa skurcz spieku co często skutkuje wystąpieniem dystorsji [56]. Niezależnie od rodzaju mieszaniny polimerowo-proszkowej, udział parafiny zawsze był równy udziałowi głównego składnika lepiszcza, którym był polietylen lub polipropylen. Na rysunkach 4.25 i 4.26 przedstawiono wpływ polietylenu o wysokiej gęstości i polipropylenu na charakterystykę momentu obrotowego podczas homogenizacji gęstwy polimerowo-proszkowej zawierającej 70% proszku stali HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5. Niezależnie od czasu homogenizacji i rodzaju proszku stali szybko tnącej, mieszanina

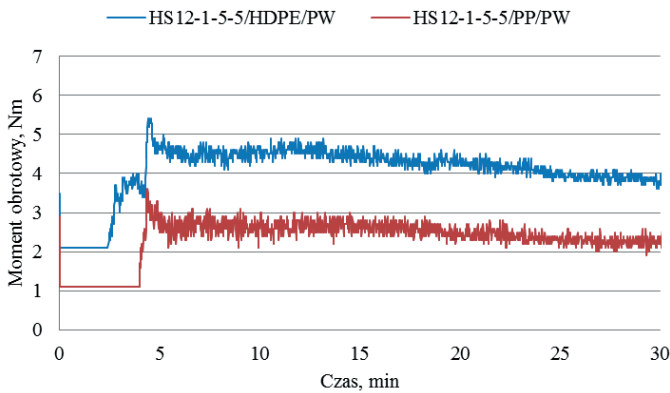
**Tablica 4.2.** Współczynniki nachylenia krzywej rozkładu wielkości cząstek proszków  $S_w$  obliczone na podstawie przepadu  $D_{10}$  i  $D_{90}$  wyznaczonego z krzywej sumacyjnej

Proszek	HS6-5-2 (O)	HS12-1-5-5	MW	HS6-5-2 (O) + MW	HS12-1-5-5 + MW
Przepad $D_{10}$ , $\mu\text{m}$	3,5	4,68	1,45	2,8	2,8
Przepad $D_{90}$ , $\mu\text{m}$	16	28,5	7,3	17	25
Współczynnik $S_w$	3,87	3,25	3,64	3,26	2,69

zawierająca lepszycze polipropylen-parafina (PP/PW) charakteryzuje się niższym momentem obrotowym mieszadeł w stosunku do mieszaniny zawierającej lepszycze polietylen o wysokiej gęstości-parafina (HDPE/PW). Minimalna wartość momentu obrotowego mieszadeł podczas homogenizacji mieszaniny zawierającej polietylen w czasie 3 h wynosi około 2,2 Nm. W przypadku wsadu zawierającego polipropylen, po tak długim czasie homogenizacji, moment obrotowy wynosi 1 Nm. Krzywa dla mieszaniny w którym zastosowano polietylen nie jest stabilna, co może świadczyć o niejednorodnym rozkładzie proszku metalicznego w osnowie lepszycza, mimo długiego czasu homogenizacji. W przypadku mieszaniny, w której zastosowano PP, moment obrotowy obniża się w całym zakresie homogenizacji, tj. w ciągu 3 godzin.



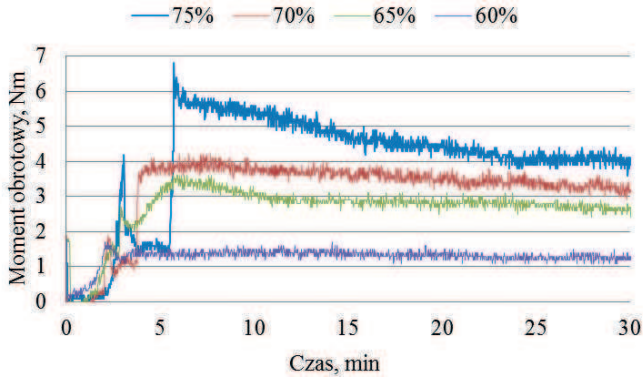
**Rysunek 4.25.** Wpływ polipropylenu PP oraz polietylenu HDPE na charakterystykę momentu obrotowego dla mieszaniny polimerowo-proszkowej na bazie proszku HS6-5-2 (O)



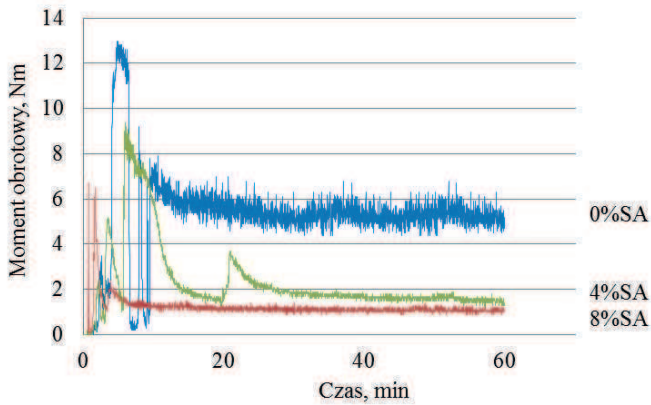
**Rysunek 4.26.** Wpływ polipropylenu PP oraz polietylenu HDPE na charakterystykę momentu obrotowego dla mieszaniny polimerowo-proszkowej na bazie proszku HS12-1-5-5 (O)

Prawidłowo dobrane lepiszcze powinny zwilżyć proszek i osiągnąć stan homogeniczny w krótkim czasie około 30 min, a charakterystyka momentu obrotowego powinna się w tym czasie ustabilizować. Długi czas homogenizacji może doprowadzić do częściowej degradacji niskotopliwego składnika lepiszcza, w tym przypadku parafiny (PW). Efektem tego byłby wzrost momentu obrotowego, co wyklucza spadkową tendencję analizowanych krzywych.

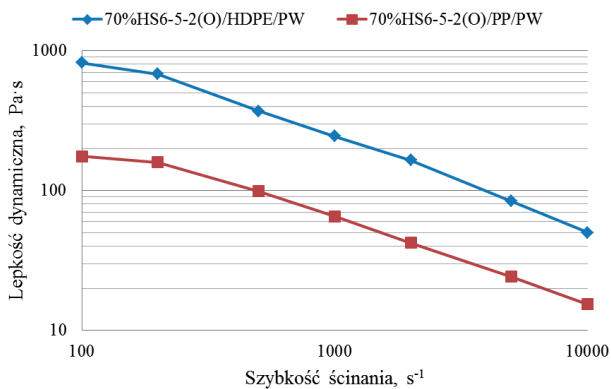
Wyniki badań momentu obrotowego względem udziału proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) przedstawiono na rysunku 4.27. Obniżenie udziału proszku o 5% powoduje, że charakterystyka momentu obrotowego jest bardziej równomierna a wartość momentu obrotowego po 30-cio minutowej homogenizacji zmniejsza się z 4,0 do około 3,1 Nm. Kolejne obniżenie udziału proszku o 5 i 10% powoduje dalsze wyrównanie charakterystyki oraz spadek momentu obrotowego do minimalnej wartości około 1,2 Nm. Zbadano również własności mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej cząstki proszku węglików MW (WC, TiC, TaC, NbC). Na rysunku 4.28 przedstawiono wyniki badań momentu obrotowego mieszań homogenizujących gęstwą polimerowo-proszkową zawierającą 60% udziału węglików MW i lepiszcze PP/PW w czasie 1 h. Wartość momentu obrotowego jest około czterokrotnie większa w stosunku do momentu obrotowego podobnej mieszaniny zawierającej proszek stali HS6-5-2 (O). Zastosowanie kwasu stearynowego (SA), pokrywającego powierzchnię węglików znacznie obniża wartość momentu obrotowego (rys. 4.28). Nie stosowano SA do pokrywania proszków stali szybko tnącej z uwagi na jego negatywny wpływ na strukturę stali szybko tnącej po spiekaniu, charakteryzującej się dużymi wydzieleniami węglików na granicach ziaren [78]. Niska wartość momentu obrotowego mieszanin zawierających polipropylen (PP) i parafinę (PW) koresponduje z niską lepkością. Wyniki badań reologicznych przedstawionych na rysunku 4.29 wykazują niższą lepkość mieszaniny proszku HS6-5-2 (O) z PP i PW, w stosunku do mieszaniny zawierającej HDPE zamiast PP i jest to niezależne od szybkości ścinania. Również zastosowanie PW znacznie obniża lepkość, co potwierdzają wyniki badań reologicznych przedstawionych na rysunku 4.30. Parafina dodatkowo umożliwia zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej, co zwiększa szybkości degradacji cieplnej i skraca czas całego cyklu. Badania reologiczne mieszaniny zawierającej lepiszcze polipropylen/parafina i proszek metaliczny o udziale wynoszącym 60, 65 i 70% wykazały relatywnie niską lepkość niezależnie od udziału proszku. Najniższą lepkością charakteryzuje się mieszanina o najniższym udziale proszku (rys. 4.31). Na rysunku 4.32 przedstawiono wpływ udziału węglików pokrywanych i niepokrywanych kwasem stearynowym na lepkość mieszaniny polimerowo-proszkowej. Niezależnie od udziału kwasu stearynowego głównym składnikiem lepiszcza jest polipropylen i parafina.



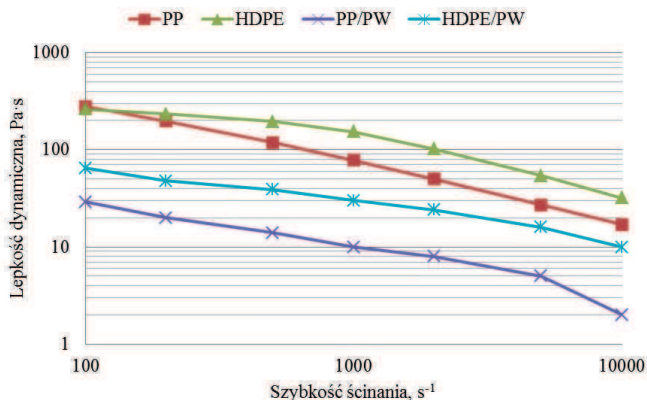
**Rysunek 4.27.** Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O)



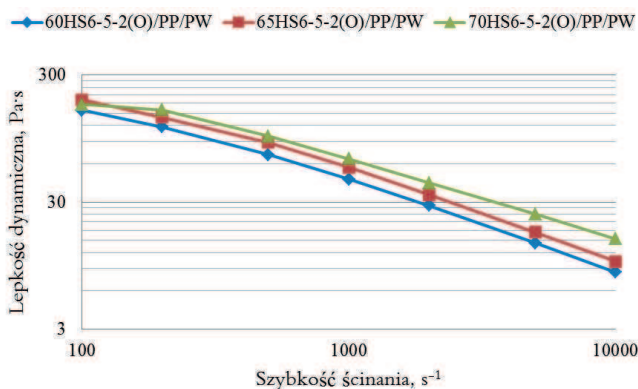
**Rysunek 4.28.** Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału SA dla mieszaniny zawierającej 60% MW



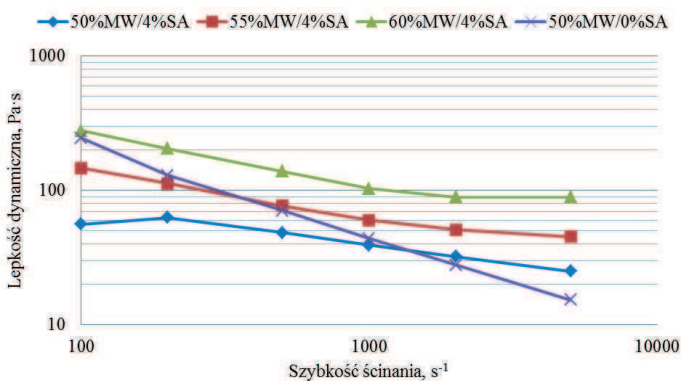
**Rysunek 4.29.** Zależność lepkości od szybkości ścinania dla mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej proszek HS6-5-2 (O) oraz polipropylen lub polietylen



**Rysunek 4.30.** Wpływ parafiny na lepkość lepiszcza na bazie polietylenu lub polipropylenu w temperaturze 170°C



**Rysunek 4.31.** Zależność lepkości od szybkości ścinania dla mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej 60, 65 i 70% proszku stali szybko tnącej



**Rysunek 4.32.** Zależność lepkości od prędkości ścinania dla mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej 50, 55 i 60% proszku MW



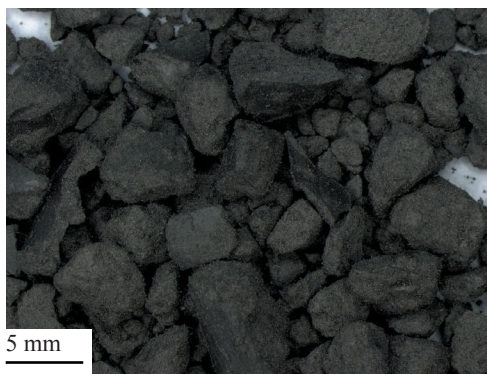
Kwas stearynowy poprawia zwilżalność proszków metalowych i ceramicznych pokrywających utlenioną (polarną) powierzchnię, która adsorbuje część hydrofilową łańcucha w wyniku występujących sił elektrostatycznych pomiędzy proszkiem i środkiem zwilżającym. Część niepolarna łańcucha powinna się mieszać bez ograniczeń z pozostałymi polimerami występującymi w lepiszczu. Oprócz obniżenia lepkości, kwas stearynowy pełni rolę środka poślizgowego w kontakcie proszku z powierzchnią matrycy lub powierzchnią innej cząstki. Ponadto zapobiega migracji proszków podczas ścinania z dużą szybkością [53, 152, 175]. Proces migracji proszku do środka kapilary lub niszczenie struktury lepiszcza najprawdopodobniej występuje podczas ścinania z dużymi szybkościami mieszaniny niezawierającej kwasu stearynowego, przedstawionej na rysunku 4.32. Świadczy o tym silny spadek lepkości wraz ze wzrostem prędkości ścinania. Lepkość mieszanin zawierających kwas stearynowy nie jest tak zależna od szybkości ścinania, zatem wzrost szybkości ścinania nie wpływa tak silnie na strukturę mieszaniny która jest homogeniczna. Zwiększenie udziału kwasu stearynowego o kolejne 4% jedynie minimalnie obniża moment obrotowy, stąd w dalszych badaniach jego udział nie przekraczał 4%.

Maksymalny udział węglików niepokrywanych kwasem stearynowym, jaki można zastosować wynosi 50% z uwagi na dużą lepkość wsadu. Zastosowanie kwasu stearynowego, dla mieszaniny zawierającej 50% węglików znacznie obniża lepkość i pozwala na zwiększenie udziału objętościowego węglików. Badania własności technologicznych mieszanin polimerowo-proszkowych zawierających lepiszcze-węgliki oraz lepiszcze-stal szybko tnącą pozwoliły określić, jaki maksymalny udział objętościowy proszków w mieszaninie można zastosować do formowania wtryskowego. Niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania, udział węglików wprowadzonych dodatkowo jest porównywalny, stąd w próbkach formowanych wtryskowo zastosowano jedynie 10% udziału objętościowego węglików.

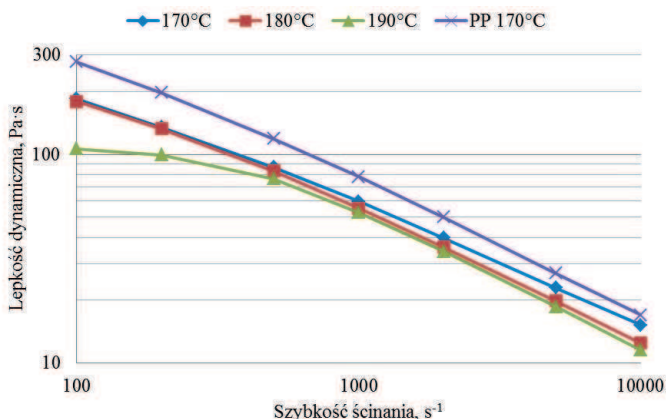
Pomijając udział lepiszcza, to udział węglików w stosunku do proszku stali szybko tnącej wynosi 14,6%. Widok gotowego granulatu przedstawiono na rysunku 4.33. Na podstawie analizy wyników badań reologicznych i momentu obrotowego, wytypowano i przygotowano sześć różnych mieszanin polimerowo-proszkowych przeznaczonych do formowania oraz dalszych badań. Dokładny udział składników tych mieszanin przedstawiono w tabelicy 4.3.

W celu zredukowania czasu przygotowania wsadu wtryskarki i zagwarantowania jednorodnej struktury, do homogenizacji mieszanin polimerowo-proszkowych zastosowano wyłaczarkę dwuślimakową, przeciwbieżną. Na rysunku 4.34 przedstawiono lepkość wsadu A, w zależności od temperatury badania, homogenizowanego w wyłaczarce. W każdym wypadku lepkość wsadu jest niższa od lepkości polipropylenu badanego w temperaturze 170°C, co świadczy

o dobrze przygotowanej mieszance polimerowo-proszkowej i możliwości jej formowania wtryskowego lub wyciskania.



Rysunek 4.33. Widok granulatu przeznaczonego do wyciskania lub formowania wtryskowego



Rysunek 4.34. Zależność lepkości od prędkości ścinania i temperatury badanej mieszanki o składzie A przedstawionym w tabelicy 4.3

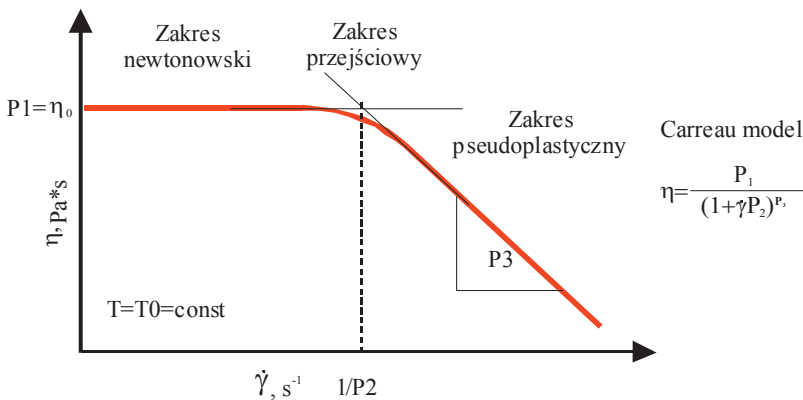
Tablica 4.3. Rodzaje mieszanin polimerowo-proszkowych formowanych wtryskowo

Oznaczenie wsadu wtryskarki	Udział objętościowy składnika, %						
	HS6-5-2 (O)	HS12-1-5-5	MW	PP	HDPE	PW	SA
A	58	-	10	14	0	14	4
B	58	-	10	16	0	16	-
C	70	-	-	15	0	15	-
D	68	-	-	-	16	16	-
E	-	68	-	-	16	16	-
F	-	58	10	14	-	14	4
G	-	58	10	16	-	16	-

#### 4.2.2. Symulacja formowania wtryskowego z wykorzystaniem programu Cadmold i dobór warunków procesu

Zastosowanie metody elementów skończonych do modelowania formowania wtryskowego proszków nie jest jeszcze tak szeroko stosowane jak do symulacji procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych i jest jeszcze w etapie rozwoju [89, 96, 174]. Jest to związane z koniecznością przeprowadzenia badań własności mieszaniny polimerowo-proszkowej. Dane dotyczące tak popularnych termoplastów jak polipropylen (PP) czy polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) są ogólnie dostępne, jednak analizując wyniki badań reologicznych, wprowadzenie cząstek stałych lub dodatkowego lepiszcza w postaci parafiny, odpowiednio zwiększa lub zmniejsza lepkość gęstwy. W przypadku symulacji formowania wtryskowego kompozytu, należy wcześniej zbadać jego lepkość w zależności od prędkości ścinania.

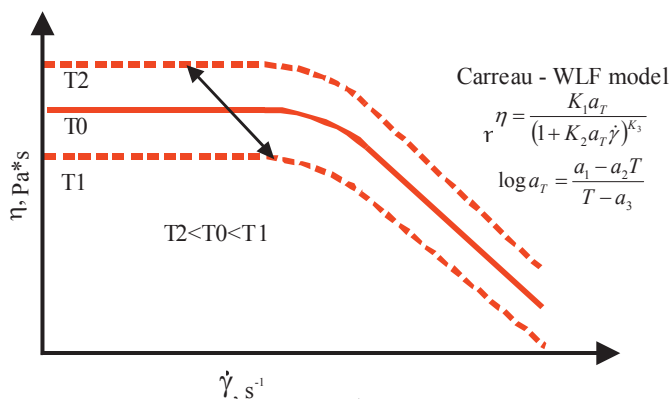
Do symulacji formowania wtryskowego zastosowano komercyjny program Cadmold, wykorzystujący model matematyczny Carreau-WLF (William-Lendel-Ferry). Z wykresów przedstawiających zależność lepkości od prędkości ścinania, należy wyznaczyć parametry Carreau P1, P2 i P3, oraz temperaturę T0 i Ts. Wartości te należy wprowadzić do programu. Parametry Carreau P1, P2 i P3 to odpowiednio lepkość dla szybkości ścinania wynoszącej  $0 \text{ s}^{-1}$ , szybkość ścinania dla której następuje załamanie krzywej tj., przejście z zakresu szybkości ścinania, w którym płyn jest newtonowski w zakres pseudoplastyczny, oraz współczynnik określający spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Graficzną interpretację wymienionych parametrów przedstawiono na rysunku 4.35.



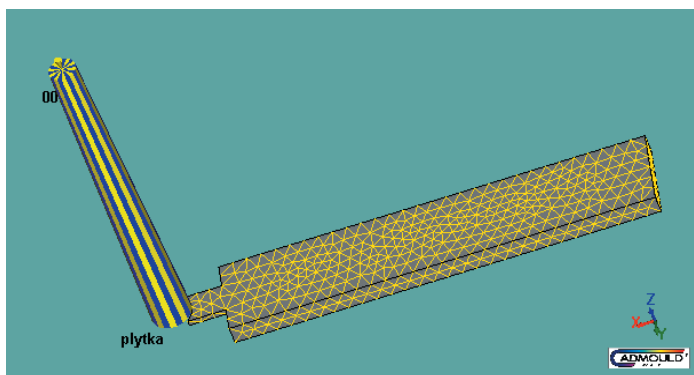
**Rysunek 4.35.** Krzywa płynięcia uplastycznionego polimeru z zaznaczonymi podstawowymi parametrami wykorzystanymi do obliczeń

Model matematyczny Carreau-WLF uwzględnia dodatkowo przesunięcie krzywej lepkości zależne od temperatury badanej gęstwy (rys. 4.36). Na rysunku 4.37 przedstawiono siatkę obliczeniową, na której prowadzono wszystkie obliczenia numeryczne. Siatkę tę program Cadmould generuje automatycznie, ale umożliwia zmiany parametrów siatki lub manualną edycję w zależności od potrzeb. Rysunek 4.38 przedstawia ciśnienie wtrysku podczas wypełniania gniazda. W wyniku procesu symulacji wtrysku można zaobserwować wyraźne skoki ciśnienia w funkcji czasu wypełnienia gniazda wtryskarki.

Na krzywej (rys. 4.38) widać 3 etapy wypełnienia gniazda: wypełnienie układu wlewowego, przewężki, oraz formy próbki. Najbardziej znaczący przyrost ciśnienia można zaobserwować przy całkowicie wypełnionym kanale wlewowym, kiedy dochodzi do przejścia tworzywa przez przewężkę (rys 4.39b). Szare pole to obszar jeszcze nie wypełniony tworzywem.

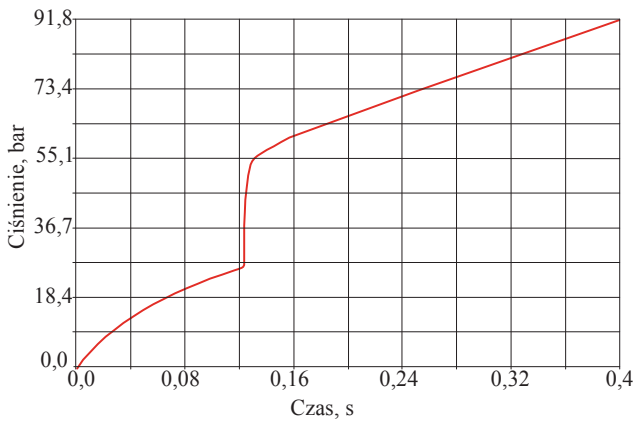


Rysunek 4.36. Krzywa płynięcia uplastycznionego polimeru w zależności od temperatury

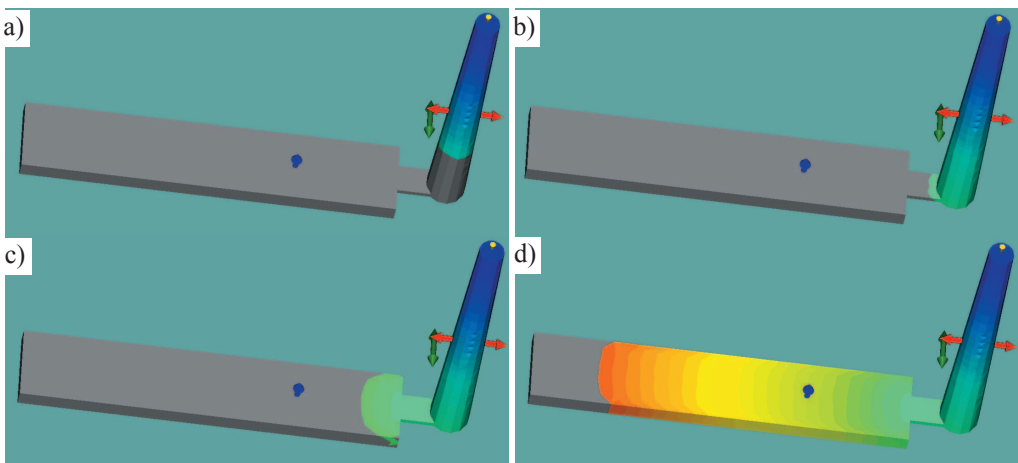


Rysunek 4.37. Model z nałożoną siatką elementów skończonych

W dalszych fazach wtrysku, ciśnienie nadal rośnie (rys 4.39c i d) ale nie występują już gwałtowne skoki, a przyrost ciśnienia ma charakter liniowy aż do maksymalnej wartości tj. około 9,2 MPa dla mieszaniny A (rys 4.39 d). Prędkość przepływu gęsty istotnie wzrasta w obszarze przewężki, co często prowadzi do wzrostu temperatury lepiszcza, jego degradacji oraz powstawania pęcherzy gazowych w objętości kształtki. Modelowanie fazy stygnięcia wypraski w formie wykazało, że czas chłodzenia jest proporcjonalny do kwadratu grubości ścianki formowanego elementu, zatem najdłużej będzie się chłodzić kanał doprowadzający tworzywo, a najkrócej przewężka. Na rysunku 4.40 przedstawiono widoki ekranów symulacji formowania wtryskowego

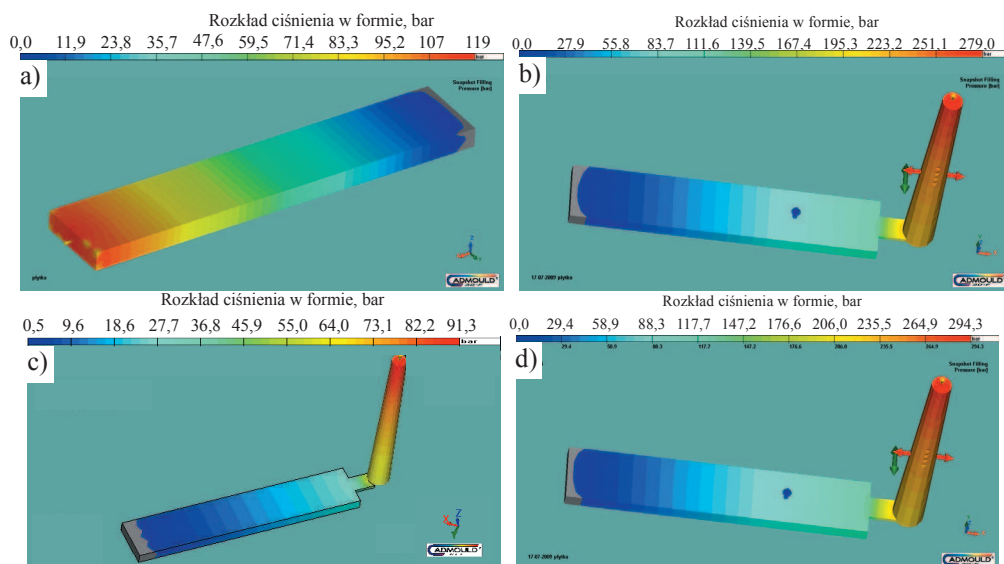


**Rysunek 4.38.** Wzrost ciśnienia wtrysku podczas wypełniania gniazda wtryskarki materiałem A

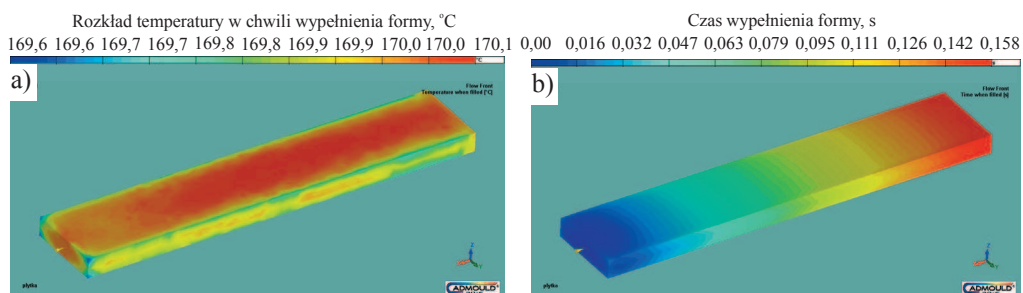


**Rysunek 4.39.** Widok ekranu przedstawiającego ciśnienie wtrysku podczas wypełniania gniazda (stopień wypełnienia: a) 31 %, b) 33 %, c) 50 %, d) 90 %

uwzględniające rozkład ciśnienia w gnieździe wtryskarki dla materiału A, E opisanych w tabelicy 4.3 oraz czystego HDPE. Należy zwrócić uwagę, że maksymalne ciśnienie wynoszące około 23,5 MPa wymagane jest do formowania czystego HDPE. Niezależnie od zastosowanego lepiszcza, mieszaniny polimerowo-proszkowe wytworzone i przeznaczone do badań nie wymagają tak wysokiego ciśnienia koniecznego do wypełnienia gniazda wtryskarki. Analizując wyniki przedstawione na rysunku 4.40 a i b dla tego samego materiału E, można wnioskować, że ciśnienie potrzebne do wypełnienia układu bez kanału wlewowego i przewężki jest ponad



**Rysunek 4.40.** Widok ekranu przedstawiającego ciśnienie wtrysku podczas wypełniania gniazda a) z pominięciem przewężki dla materiału E, oraz z przewężką i kanałem wlewowym dla materiału E, b) materiału A i c) dla czystego HDPE



**Rysunek 4.41.** Widok ekranu przedstawiającego a) temperaturę na powierzchni próbki tuż po wypełnieniu gniazda i b) czas potrzebny do wypełnienia gniazda

dwukrotnie niższe niż dla całego układu. Dodatkowo zmiana punktu wtrysku i skrócenie drogi przepływu gęstwy obniża ponad dwukrotnie ciśnienie w modelu w którym nie uwzględniono kanału doprowadzającego i przewężki. Ciśnienie wtrysku i siła zwarcia wtryskarki konieczne do formowania wtryskowego badanych mieszanin polimerowo-proszkowych porównywalne są z wartościami odpowiadającymi komercyjnym polimerom przedstawionym w tabelicy 4.4, co potwierdza, że badane mieszaniny polimerowo-proszkowe nadają się do formowania wtryskowego. Wyniki symulacji wtrysku przedstawiają również temperaturę na powierzchni próbki tuż po wypełnieniu gniazda (rys. 4.41), skurcz objętościowy oraz miejsca gdzie mogą powstać załamania powierzchni.

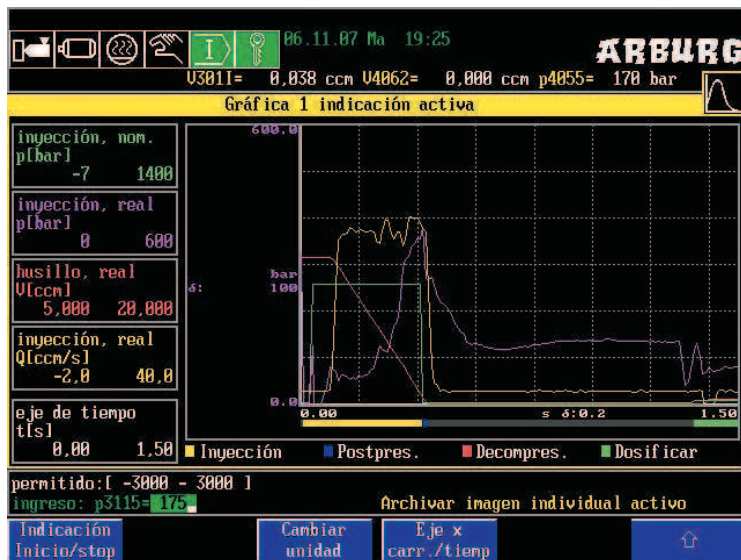
Wyniki przeprowadzonego modelowania formowania wtryskowego gęstwy polimerowo-proszkowej są porównywalne z rzeczywistymi warunkami wtrysku przedstawionymi na rysunku 4.42. Szczególną uwagę należy zwrócić na czas potrzebny do wypełnienia formy. Zarówno podczas rzeczywistego wypełnienia formy jak i w procesie modelowanym czas wtrysku wynosi ok. 0,4 s. Stąd wniosek, że zastosowany model i warunki wtrysku zostały dobrane poprawnie.

W celu wyznaczenia temperatury wtrysku przeprowadzono badania maksymalnej temperatury topnienia lepszczu oraz początku temperatury degradacji. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono temperaturę wtrysku, wynoszącą 170°C. Wyniki badań temperatury topnienia i krystalizacji lepszczu, wyznaczonej metodą kalorymetrii różnicowej, przedstawiono w tabelicy 4.5.

**Tablica 4.4.** Wyniki modelowania wtrysku materiałów badanych oraz komercyjnych

Materiał	Ciśnienie wypełnienia gniazda, MPa	Siła zwarcia, kN
A	9,13	2,0
E	28,52	6,8
HDPE	26,99	7,2
PP	17,96	4,9
A (bez kanału doprowadzającego)	2,7	1,1
E (bez kanału doprowadzającego)	12,18	4,8
HDPE (bez kanału doprowadzającego)	6,71	5,1
PP (bez kanału doprowadzającego)	5,84	2,7

Na rysunku 4.43 przedstawiono przykdowy wynik pomiaru temperatury topnienia dla lepiszcza zawierającego polietylen i parafinę (PP/PW), gdzie niższa temperatura odpowiada temperaturze topnienia parafiny a wyższa polipropylenu. Temperatura topnienia polipropylenu wynosi 163°C jednak po zmieszaniu go z parafinę o takim samym udziale temperatura topnienia spada do 137°C.

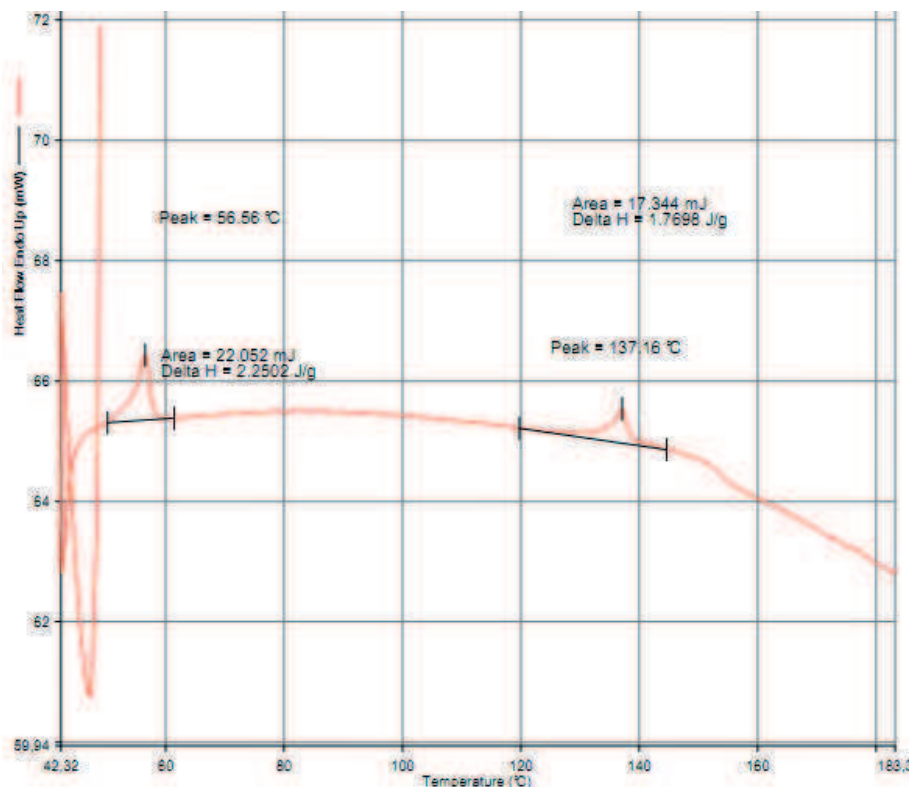


Rysunek 4.42. Rzeczywiste warunki formowania wtryskowego wsadu A w urządzeniu firmy Arburg

Tablica 4.5. Temperatura topnienia oraz krystalizacji skladnikw lepiszcza

Material	Temperatura topnienia, °C	Temperatura krystalizacji, °C
HDPE	130	61
PP	163	108
PW	58,3	47,5
SA	73	62
HDPE/PW	$t_1 = 57,8; t_2 = 127$	$t_1 = 43; t_2 = 72$
PP/PW	$t_1 = 56,6; t_2 = 137$	$t_1 = 45; t_2 = 90$



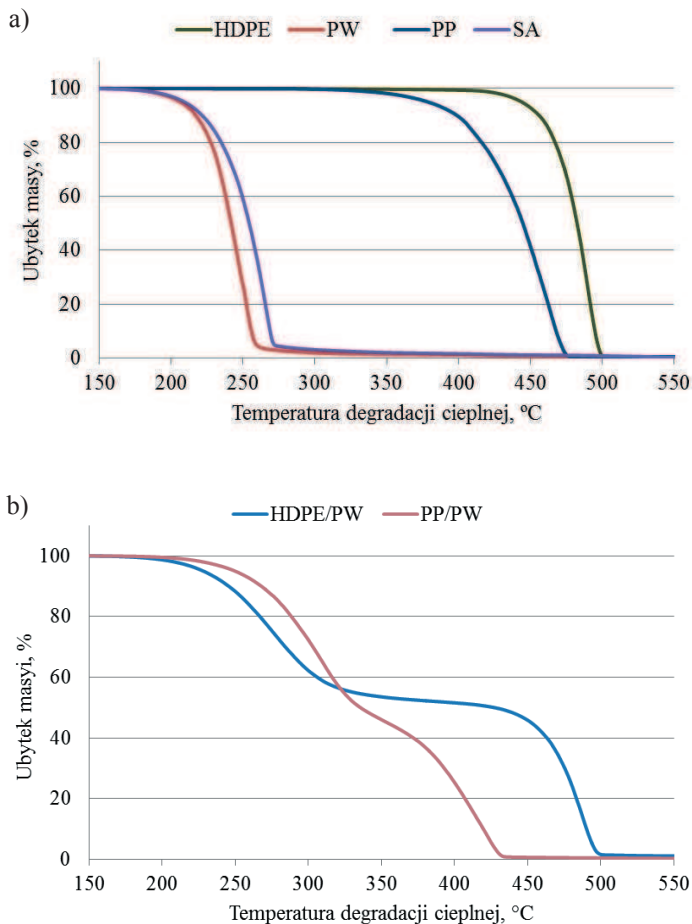


*Rysunek 4.43. Termogram z różnicowego kalorymetru skaningowego dla lepiszcza zastosowanego w mieszaninie A*

### 4.2.3. Wyniki badań degradacji cieplnej i rozpuszczalnikowej lepiszcza

W celu określenia temperatury początku degradacji cieplnej i doboru cyklu degradacji cieplnej, poprzedzającej spiekanie, przeprowadzono badania termogravimetryczne stosowanych polimerów, gotowych lepiszczy oraz gotowych mieszanin polimerowo-proszkowych. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4.44 i 4.45 oraz w tabelicy 4.6. Przyjęto, że udział objętościowy parafiny (PW) w stosunku do lepiszcza głównego będzie wynosił 50%. Zwiększenie udziału PW obniża własności wytrzymałościowe formowanej kształtki, natomiast wzrost udziału polipropylenu (PP) wyklucza stosowanie degradacji rozpuszczalnikowej.

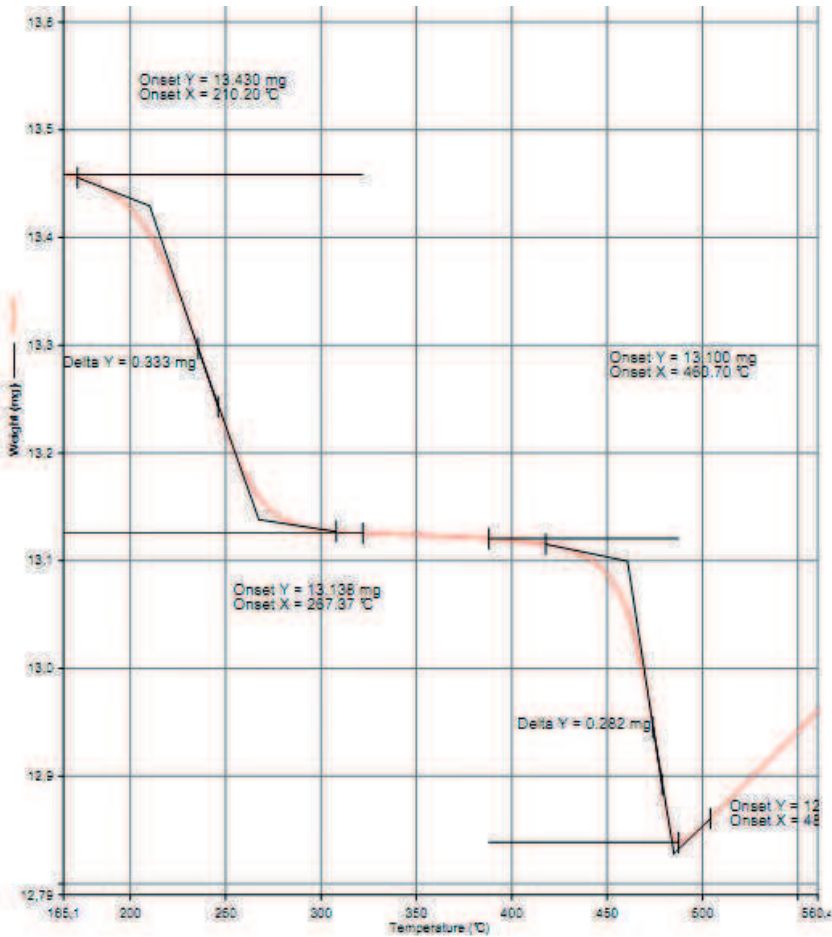
Na podstawie wyników badań termogravimetrycznych dobrano cykl degradacji cieplnej przedstawiony na rysunku 4.46. Szybkość nagrzewania została dobrana eksperymentalnie. W badaniach termogravimetrycznych szybkość nagrzewania wynosiła 5°C/min. Podczas



**Rysunek 4.44.** Krzywe termogravimetryczne a) skłádników lepiszczy oraz b) ich mieszanin

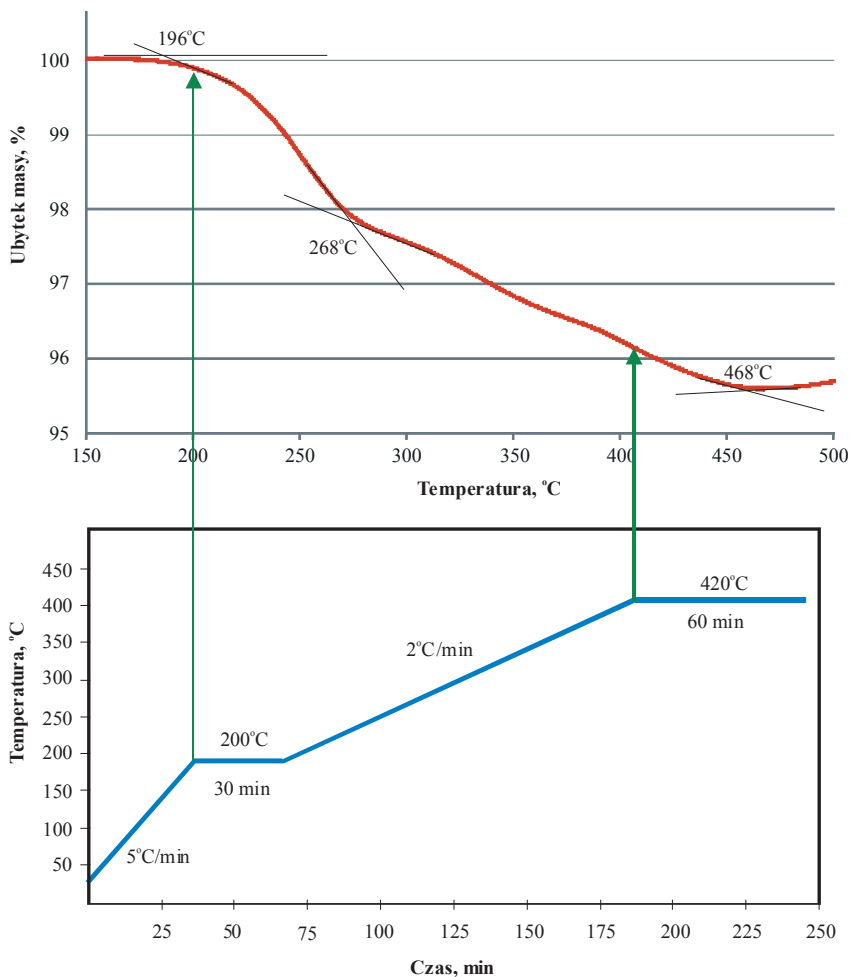
**Tablica 4.6.** Temperatura początku i końca degradacji cieplnej poszczególnych skłádników lepiszcza oraz ich mieszanin

Material	Temperatura początku degradacji cieplnej, °C	Temperatura końca degradacji cieplnej, °C
HDPE	378	503
PP	320	480
PW	198	278
SA	204	286
HDPE/PW	234	479
PP/PW	215	482



*Rysunek 4.45. Krzywa termograwimetryczna mieszaniny polimerowo-proszkowej typu A*

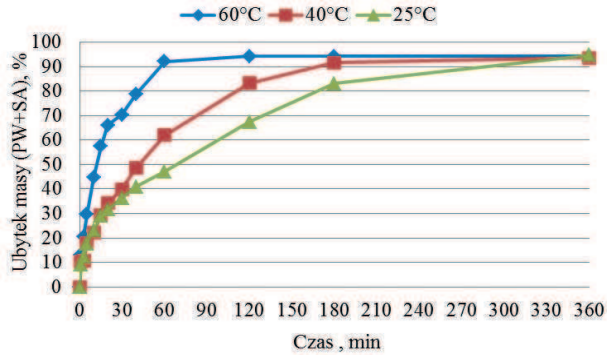
szybkiego nagrzewania w zakresie temperatury degradacji cieplnej lepiszczka mogą powstać wady materiału w postaci pęknięć. Jest to spowodowane wzrostem ciśnienia produktów gazowych, jakie tworzą się w wyniku degradacji cieplnej. Z tego względu, szybkość nagrzewania obniżono do wartości 2°C/min, stosując dodatkowo przystanek izotermiczny w temperaturze 200°C, tj. temperaturze początku degradacji parafiny. Drugi przystanek izotermiczny jest zależny od kilku czynników, takich jak wielkość komory grzewczej, szybkość przepływu gazów ochronnych czy konieczność transportu materiału do komory innego urządzenia w celu spiekania. W przypadku gdy konieczny jest transport próbek, degradacja powinna skończyć się w temperaturze niższej od temperatury wynikającej z krzywej termogravimetrycznej.



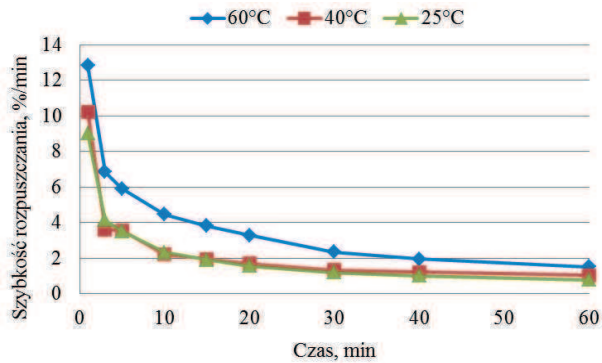
**Rysunek 4.46.** Krzywa termograwimetryczna oraz dobrany na jej podstawie cykl degradacji cieplnej lepiszcza mieszaniny F

Cykl degradacji cieplnej można skrócić rozpuszczając jeden ze składników lepiszcza. Wyniki badań zastosowanej degradacji rozpuszczalnikowej przedstawiono na rysunkach 4.47 i 4.48.

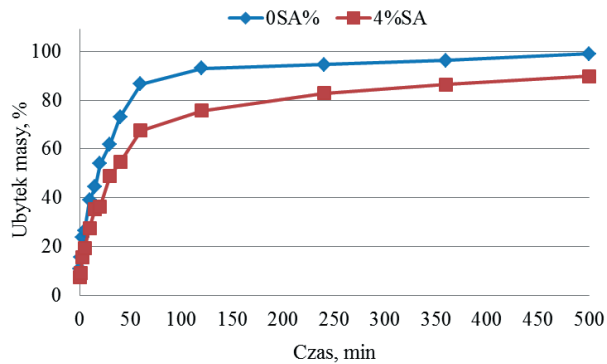
Na podstawie badania ubytku masy próbek rozpuszczanych w heptanie, w temperaturze 25, 40 i 60°C stwierdzono, że około 95% PW i SA rozpuszcza się w czasie odpowiednio 6, 2 i 1 h, zatem temperatura rozpuszczalnika ma istotny wpływ na szybkość rozpuszczania się składników lepiszcza, tj. PW i SA. Ponadto SA rozpuszcza się wolniej w stosunku do PW (rys. 4.49). Zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej nie wymaga stosowania przystanku izotermicznego w temperaturze 200°C, odpowiadającej degradacji parafiny. Umożliwia to również zwiększenie



*Rysunek 4.47. Wpływ czasu i temperatury degradacji rozpuszczalnikowej na ubytek masy parafiny i kwasu stearynowego w mieszaninie A*



*Rysunek 4.48. Wpływ czasu rozpuszczania i temperatury na zmianę szybkości rozpuszczania się parafiny i kwasu stearynowego w mieszaninie A*



*Rysunek 4.49. Wpływ temperatury i czasu rozpuszczania na ubytek masy parafiny oraz parafiny i kwasu stearynowego odpowiednio w mieszaninie F oraz G*

szybkości nagrzewania wsadu do temperatury degradacji PP lub HDPE. Składniki lepiszcza w postaci PP lub HDPE nie ulegają degradacji rozpuszczalnikowej, a ich rolą jest utrzymanie kształtu formowanych próbek, do możliwie maksymalnej temperatury.

Przeprowadzenie degradacji cieplnej lepiszcza w temperaturze odpowiadającej końcowej temperaturze degradacji PP lub HDPE, wyznaczonej na krzywej termogravimetrycznej i przedstawionej na rysunku 4.22 oraz tablicy 4.6 wiąże się z całkowitą degradacją lepiszcza łączącego cząstki proszku, zatem taki cykl grzewczy może się odbywać jedynie w piecu wysokotemperaturowym, umożliwiającym bezpośrednie spiekanie po zakończonej degradacji.

W przeciwnym razie, przenoszenie próbek z niskotemperaturowych urządzeń grzewczych, przeznaczonych głównie do degradacji cieplnej, do komór urządzeń wysokotemperaturowych jest wyjątkowo trudne i niebezpieczne dla wytwarzanych materiałów, z uwagi na ich niską wytrzymałość mechaniczną. W tablicy 4.7 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie wtryskiwanych kształtek w zależności od sposobu degradacji oraz temperatury degradacji cieplnej lepiszcza. Degradacja lepiszcza w temperaturze 500°C uniemożliwia pomiar z uwagi na dużą kruchość materiału.

Wpływ atmosfery oraz temperatury degradacji na stężenie węgla w badanych próbkach stali szybkoznającej przedstawiono w tablicy 4.8. Niezależnie od atmosfery wzrost temperatury degradacji powoduje obniżenie stężenia węgla aż do wartości zbliżonej do stężenia węgla w proszku stali szybkoznającej HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5, odpowiednio 0,86 lub 1,55% C. Świadczy to o kompletnej degradacji lepiszcza.

**Tablica 4.7.** Wytrzymałość na zginanie próbek wtryskiwanych w zależności od warunków degradacji lepiszcza

Temperatura degradacji cieplnej, °C	Wytrzymałość na zginanie $R_g$ , MPa		
	D	E	A
Próbka po formowaniu	24,8	22,1	21,44
Próbka po degradacji rozpuszczalnikowej	Brak wyników	Brak wyników	13,17
400	21,3	18,9	6,5
450	17,3	16,7	-
475	8,4	7,7	-
500	-	-	-

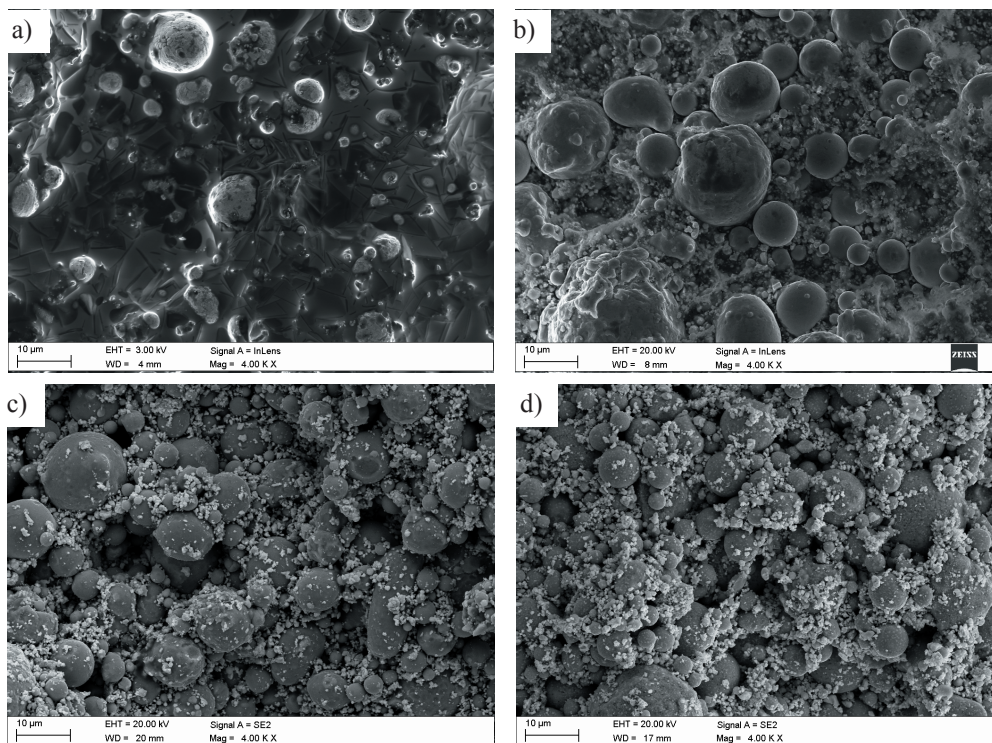
**Tablica 4.8.** Wpływ temperatury degradacji cieplnej oraz atmosfery na stężenie węgla mieszaniny D i E formowanej wtryskowo

Mieszanina	Warunki obróbki cieplnej	Temperatura degradacji cieplnej, °C			
		400	450	475	500
		Stężenie masowe węgla, %			
D	Degradacja w atmosferze argonu	3,14	3,07	2,09	0,91
	Degradacja w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	3,58	3,23	2,22	1,06
	Degradacja w atmosferze argonu i spiekanie w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	1,06	0,94	0,87	0,87
E	Degradacja w atmosferze argonu	3,7	2,9	2,41	1,59
	Degradacja w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	3,93	3,44	2,87	1,66
	Degradacja w atmosferze argonu i spiekanie w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	1,37	1,34	1,34	1,33
	Degradacja w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub> i spiekanie w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	1,47	1,44	1,41	1,32

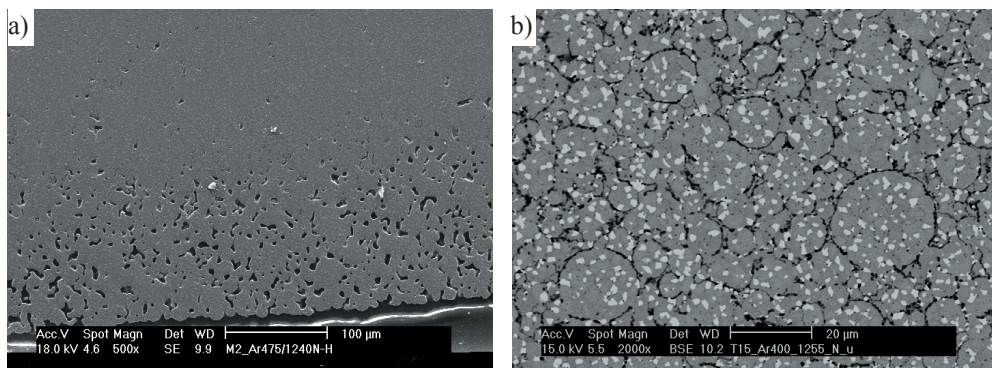
Temperatura degradacji lepszczą w którym zastosowano polietylen (HDPE), zapewniająca zachowanie minimalnych własności mechanicznych kształtki umożliwiających jej transport, powinna się mieścić w zakresie od 450 do 475°C. W temperaturze ok. 500°C następuje kompletna degradacja lepszczą zawierającego polietylen o wysokiej gęstości, co wyklucza ewentualne przenoszenie lub jakiegokolwiek przesuwanie próbki i tym samym pomiar wytrzymałości na zginanie.

#### 4.2.4. Wyniki badań struktury i własności mechanicznych w zależności od warunków degradacji i spiekania

Wyniki badań struktury kształtki materiału D, odpowiednio formowanej wtryskowo, poddanej degradacji rozpuszczalnikowej, cieplnej oraz wstępnemu spiekaniu w temperaturze 1000°C przedstawiono na rysunku 4.50. Na przedstawionych rysunkach można zauważyć wyraźny wzrost porowatości badanych materiałów po kolejnych operacjach procesu technologicznego. Na podstawie badań struktury materiałów w stanie spiekaniem stwierdzono, że stosowanie argonu podczas degradacji cieplnej, a zwłaszcza brak kontroli temperatury punktu rosy, nie zapewnia skutecznej ochrony powierzchni kształtek przed utlenianiem proszku metalu. Struktura stali szybkołnącej spiekanej z proszku HS6-5-2 (O) lub HS12-1-5-5 po degradacji cieplnej w atmosferze argonu i spiekanej w temperaturze odpowiednio 1240 i 1255°C



*Rysunek 4.50. Struktura przelomów materiału D a) po formowaniu, b) po degradacji rozpuszczalnikowej, c) po degradacji cieplnej, d) po spiekaniu w temperaturze 1000°C*



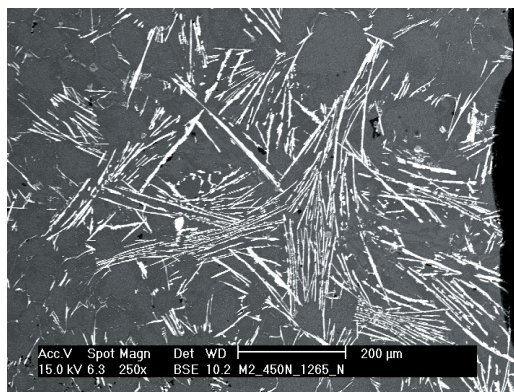
*Rysunek 4.51. Struktura warstwy wierzchniej po degradacji cieplnej w atmosferze argonu a) HS6-5-2 (O) spiekana w temperaturze 1240°C, b) HS12-1-5-5 spiekana w temperaturze 1255°C*

w atmosferze  $N_2-10\%H_2$ , cechuje się porowatą warstwą powierzchniową (rys. 4.51). W materiale poddanym degradacji i spiekaniu w atmosferze redukującej  $N_2-10\%H_2$ , mimo braku kontroli

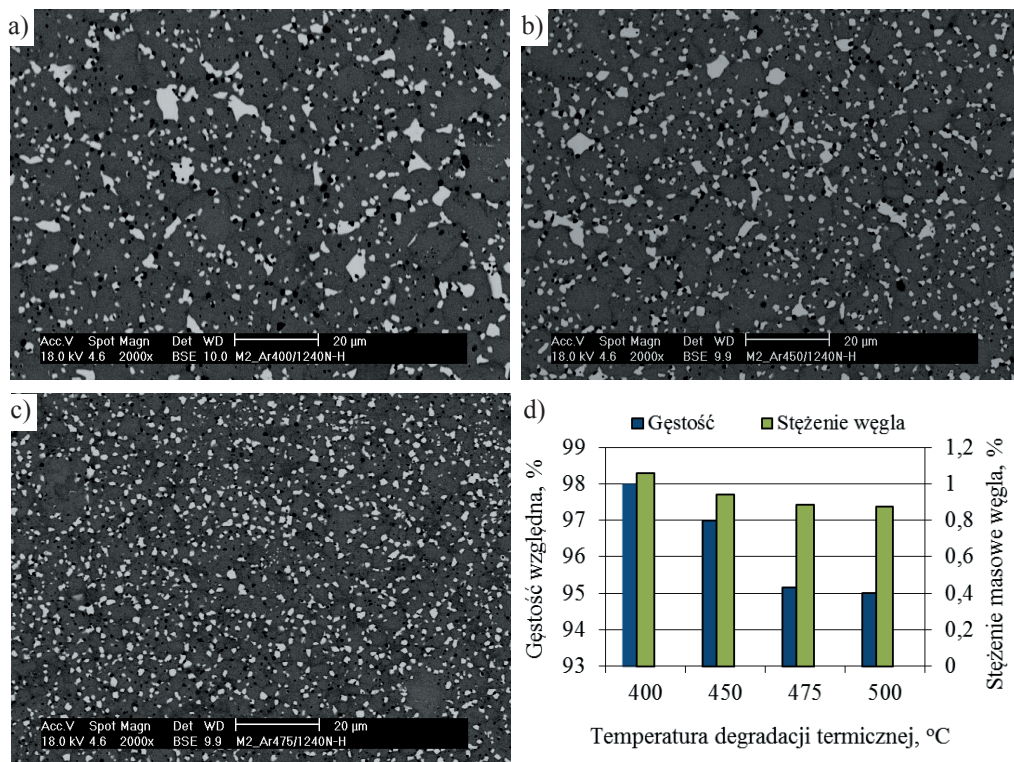


temperatury punktu rosy, udział porów jest jednorodny w całej objętości próbki. Stosując atmosferę redukcyjną należy dokładnie kontrolować stężenia węgla. Źle dobrane warunki degradacji cieplnej mogą prowadzić do lokalnego wzrostu stężenia węgla i rozrostu węglików lub nawet nadtopienia, co przedstawiono na rysunku 4.52.

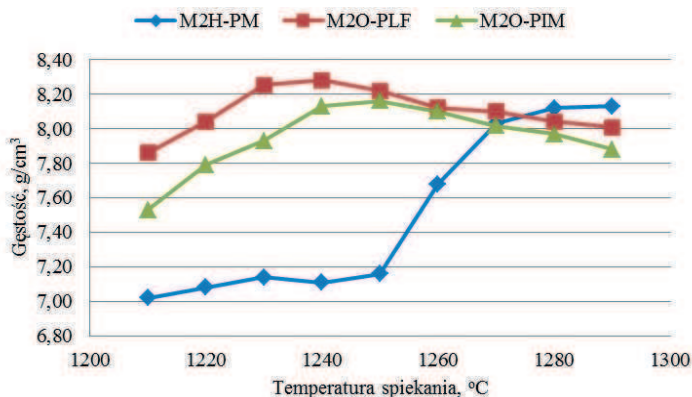
Odpowiednio przeprowadzona degradacja lepszca, nawet jeśli jest niekompletna, powinna zapewnić równomierne stężenie węgla w całej objętości próbki. Na rysunku 4.53 przedstawiono strukturę stali wytworzonej z kompozytu D po degradacji w temperaturze 475°C i spiekaniu w 1240°C, która cechuje się dużą dyspersją węglików (rys. 4.53c). Obniżenie temperatury degradacji do 450 i następnie 400°C powoduje, że węgliki podczas spiekania w tej samej temperaturze 1240°C ulegają rozrostowi i koagulacji, co jest konsekwencją większego stężenia węgla obniżającego temperaturę solidus (rys. 4.53a). W rezultacie badań gęstości stali HS6-5-2 (O) spiekanej w temperaturze 1240°C, w zależności od temperatury degradacji w zakresie od 400 do 500°C stwierdzono, że najwyższą gęstość (około 98% gęstości teoretycznej) wykazuje stal HS6-5-2 (O) o najwyższym stężeniu węgla tj. (1,06%), uzyskanym w wyniku degradacji cieplnej w najniższej temperaturze 400°C. Wyniki badań gęstości oraz stężenia węgla w zależności od temperatury degradacji stali wytwarzanych metodą PIM przedstawia rysunek 4.53d. Na podstawie wyników badań gęstości stali HS6-5-2 (O) poddanej degradacji cieplnej w temperaturze 450°C, w atmosferze N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> i spiekanej w zakresie temperatury od 1210 do 1290°C ze stopniowaniem co 10°C stwierdzono, że w temperaturze od 1240 do 1260°C stal osiąga gęstość zbliżoną do teoretycznej, czyli stali nie wykazującej żadnych porów (rys. 4.54). W celu przedstawienia wpływu metody wytwarzania na gęstość stali spiekanej na rysunku 4.54



**Rysunek 4.52.** *Struktura stali HS6-5-2 (O) po niekompletnej degradacji cieplnej i spiekaniu w temperaturze 1265°C*

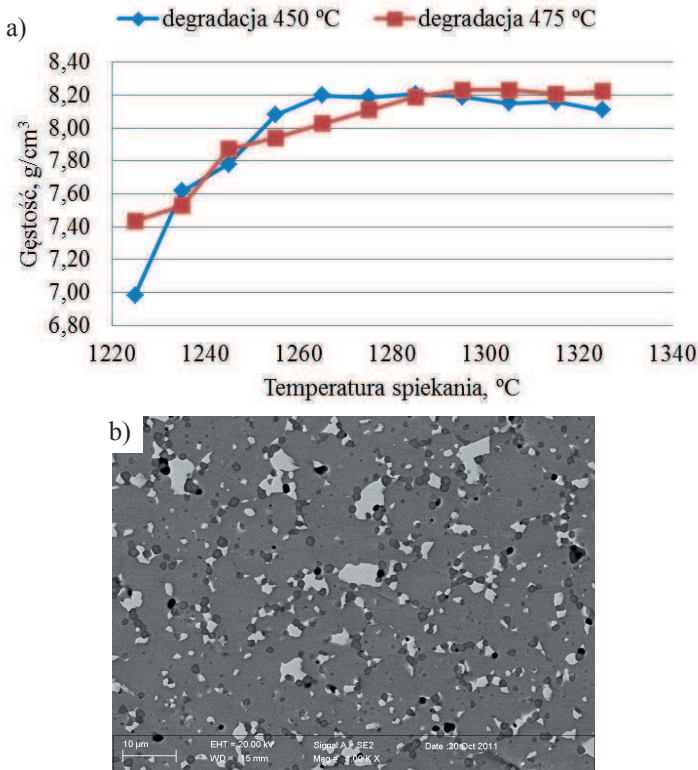


**Rysunek 4.53.** Struktura materiału D spiekanego w temperaturze 1240°C w zależności od temperatury degradacji a) 400, b) 450, c) 475°C oraz d) wpływ temperatury degradacji na gęstość i stężenie węgla w stali HS6-5-2 (O)



**Rysunek 4.54.** Wpływ metody formowania proszków oraz temperatury spiekania na gęstość stali HS6-5-2 (O)

zamieszczono również wyniki badań gęstości stali HS6-5-2 (O) formowanej bezcisnieniowo oraz HS6-5-2 (H) prasowanej i spiekanej. Badania mikrostruktury stali spiekanej w powyższym zakresie temperatury ze stopniowaniem co 5°C pozwalają stwierdzić, że optymalna temperatura spiekania, zapewniająca wysoką gęstość oraz jednorodną strukturę z drobnymi wydzieleniami węglików pierwotnych, nie powinna przekroczyć 1255°C. W stalach formowanych bezcisnieniowo można zauważyć duże, sferyczne pory o średnicy dochodzącej do około 0,5 mm, które są pozostałością pęcherzy gazowych tworzących się podczas formowania i których ze względu na rozmiar nie można wyeliminować w procesie spiekania. Stal HS6-5-2 (H) prasowana wymaga spiekania w wyższej temperaturze i nie osiąga tak wysokiej gęstości jak stal formowana bezcisnieniowo lub wtryskowo. Wyniki badań gęstości stali HS12-1-5-5 przedstawione na rysunku 4.55a potwierdzają że niższa temperatura degradacji cieplnej obniża temperaturę spiekania. Próbkę poddanej degradacji w temperaturze 450°C osiągają maksymalną gęstość w temperaturze

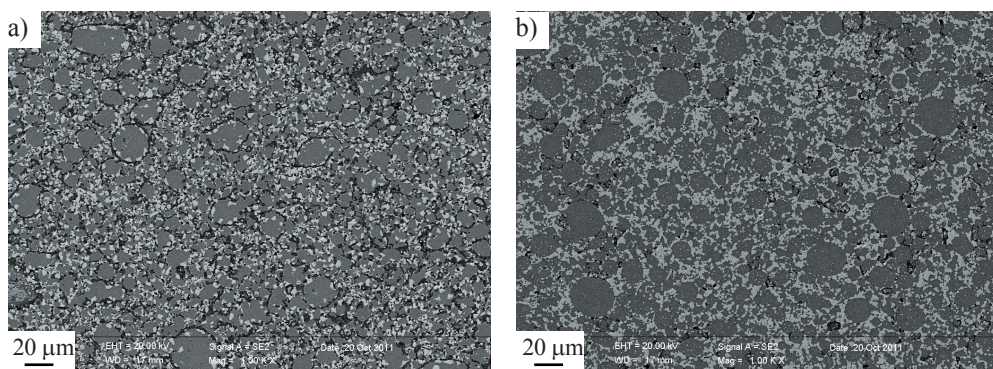


**Rysunek 4.55.** a) wpływ temperatury degradacji materiału E oraz temperatury spiekania na gęstość stali HS12-1-5-5, b) struktura stali HS12-1-5-5 spiekanej w temperaturze 1285°C

spiekania 1240°C. Zwiększenie temperatury degradacji o 25°C powoduje konieczność zwiększenia temperatury spiekania o 30°C w celu otrzymania maksymalnej gęstości spieku. Ogólnie stal HS12-1-5-5 można spiekać w szerszym zakresie temperatury. Na rysunku 4.55b przedstawiono strukturę stali HS12-1-5-5, tj. materiału E po degradacji cieplnej w temperaturze 450°C i spiekaniu w 1285°C, który charakteryzuje się drobnymi wydzieleniami węglkoazotków MX widocznymi jako ciemne fazy oraz jasnymi węglnikami  $M_6C$ , których maksymalna wielkość nie przekracza 15  $\mu m$ .

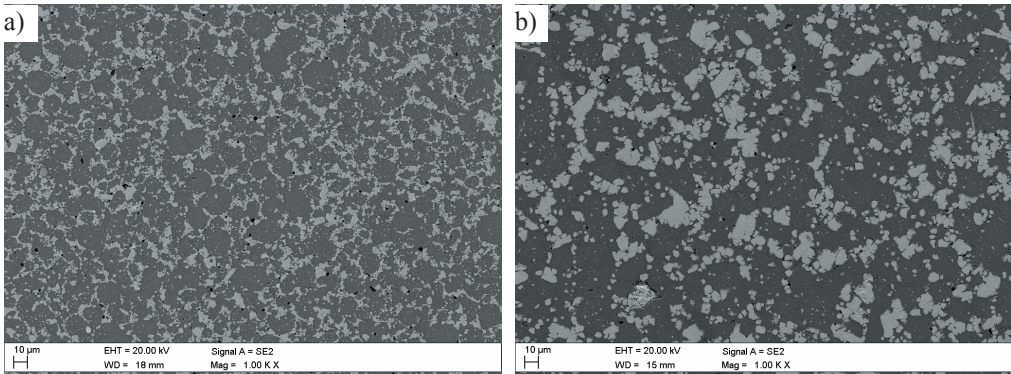
Na podstawie obserwacji struktury spiekanych węglkostali w których zastosowano pokrywane i niepokrywane kwasem stearynowym węgliki (materiał odpowiednio A i B) stwierdzono, że dodatek SA oprócz obniżenia lepkości powoduje obniżenie temperatury spiekania, która zapewnia otrzymanie nieporowatej, jednorodnej struktury z drobnymi wydzieleniami węglików (rys. 4.56). Materiał w którym nie zastosowano SA, po spiekaniu w tej samej temperaturze tj. 1220°C charakteryzuje się bardziej porowatą strukturą, szczególnie na granicach ziaren stali szybko tnącej. Spadek porowatość wraz z nieznacznym rozrostem węglików w tym materiale można zaobserwować po spiekaniu w temperaturze 1230°C.

Zarówno w materiale A jak i B węgliki otaczające ziarna stali szybko tnącej hamują ich rozrost. Wielkość ziaren osnowy spieku jest porównywalna z cząstkami zastosowanego proszku stali szybko tnącej. Struktura węglkostali typu A spiekanej w temperaturze 1230°C, wykazuje nieznaczny rozrost i koagulację węglików w stosunku do struktury materiału B, spiekanego w tej samej temperaturze. Mimo to struktura węglkostali typu A jest nadal jednorodna i drobnoziarnista z węglnikami otaczającymi kuliste ziarna stali szybko tnącej.

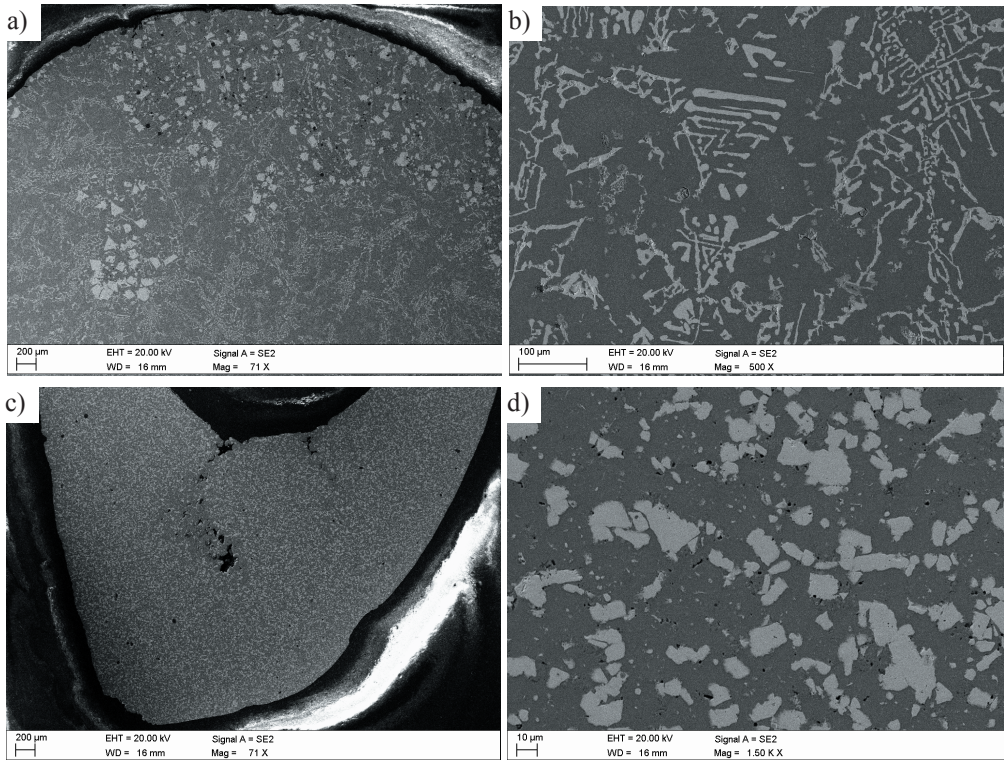


**Rysunek 4.56.** Struktura węglkostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1220°C, z węglnikami a) niepokrywanymi SA (materiał B), b) pokrywanymi SA (materiał A)

Końcową degradację cieplną materiałów, w których zastosowano lepiszcze na bazie PP, przeprowadzono w temperaturze 420°C, ze względu na niższą temperaturę degradacji cieplnej



*Rysunek 4.57. Struktura węglkostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze a) 1210°C i b) 1280°C*



*Rysunek 4.58. Struktura materiałów spiekanych w temperaturze 1300°C a) i b) stali szybkotnącej HS6-5-2 (O), c) i d) węglkostali HS6-5-2 (O)/MW*

tego lepiszcza, wynikającą z krzywych TGA. Kompletną degradację w temperaturze 450°C prowadzono dla materiałów, które następnie bezpośrednio spiekano w tym samym piecu. Strukturę próbek materiału A w stanie spiekonym przedstawiono na rysunku 4.57.

Porównując materiały A oraz C bez dodatku węglików, spiekane w tych samych warunkach, w temperaturze 1300°C, można stwierdzić, że w obydwu próbkach wystąpiła silna dystorsja świadcząca o licznie występującej fazie ciekłej podczas spiekania. Struktura węglíkostali spiekanej w temperaturze 1300°C (rys. 4.58c i d) nie wykazuje jednak eutektyki typowej dla stali szybko tnącej, przedstawionej na rysunku 4.58a i b. Węgliki w stali szybko tnącej o charakterystycznym kształcie „rybich szkieletów”, które ujawniają się jako jasne fazy na obrazie elektronów wtórnych i zawierają głównie Fe, W, Mo i niewielkie stężenie V. Rozmiar tych wydzieleni dochodzi do 1 mm. Średni rozmiar wydzieleni w węglíkostali spiekanej w temperaturze 1300°C wzrasta o około 0,1 μm w stosunku do węglików występujących w próbce spiekanej w temperaturze 1280°C, której strukturę przedstawiono na rysunku 4.57b.

Średni i maksymalny rozmiar węglików oraz ich udział objętościowy w węglíkostalach HS6-5-2 (O)/MW spiekanych w całym zakresie temperatury przedstawiono w tabelicy 4.9. Wzrost temperatury spiekania z 1200 do 1300°C powoduje wzrost średniej wielkości węglików o około 70%, zatem można stwierdzić, że tak dobrany skład chemiczny węglíkostali spiekanej w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> umożliwia spiekanie w szerokim zakresie temperaturowym zapewniającym jednorodną strukturę.

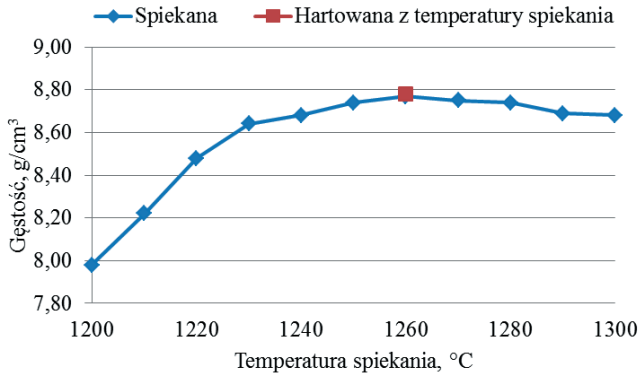
Maksymalną gęstość 8,77 g/cm<sup>3</sup> materiał A osiąga po spiekaniu w temperaturze 1260°C (rys. 4.59). Wartości gęstości celowo nie zostały odniesione do gęstości teoretycznej wytworzonego materiału, która na podstawie obliczeń powinna wynosić 8,69 g/cm<sup>3</sup>. Zmieniający się

**Tablica 4.9.** Średni i maksymalny rozmiar węglików oraz ich udział objętościowy w węglíkostalach w zależności od temperatury spiekania

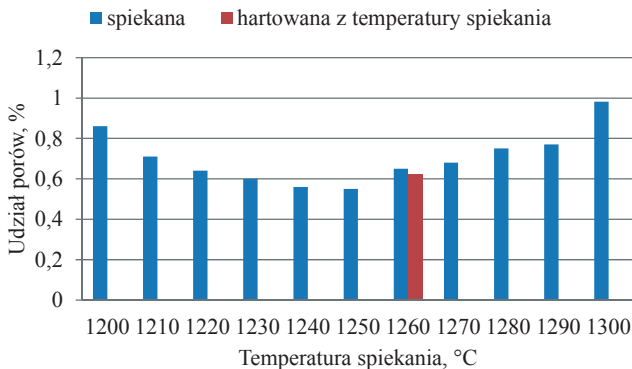
Temperatura spiekania, °C	1200	1210	1220	1230	1240	1250	1260	1270	1280	1290	1300
Udział węglików, %	36,2	36	35,9	34,7	33,8	33,6	33,2	34,1	34,2	33,9	34,2
Średni rozmiar węglików, μm	1,65	1,87	2,06	2,09	2,2	2,4	2,66	2,76	2,71	2,75	2,82
Maksymalny rozmiar węglików, μm	21,57	22,76	25,68	27,11	28,54	29,36	31,58	34,65	38,17	38,98	40,58

skład chemiczny spieku w wyniku wzrostu stężenia węgla, zależnego od degradacji lepiszcza oraz azotu pochodzącego z atmosfery podczas spiekania i tworzącego węglikoazotki, nie pozwala dokładnie określić jaka powinna być jego gęstość maksymalna. Ponadto wprowadzone węgliki WC, TiC, TaC i NbC rozpuszczają się podczas spiekania w wysokiej temperaturze i tworzą węgliki typu  $M_6C$  i MC lub węglikoazotki MX w przypadku spiekania w atmosferze zawierającej azot, zidentyfikowane metodami dyfrakcyjnymi. Gęstość nowo powstałych faz jest różna od węglików wprowadzonych, co wpływa na ogólną gęstość spieku. Z tego względu bardziej interesującą informacją jest porowatość spieku przedstawiona na rysunku 4.60.

Niezależnie od temperatury spiekania wszystkie materiały cechują się niską porowatością nieprzekraczającą 1%, odpowiednią dla materiałów narzędziowych. W najbardziej interesującym



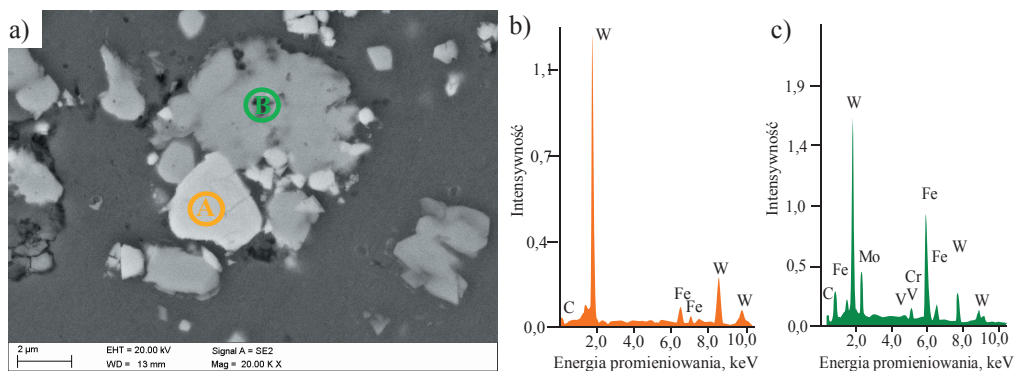
**Rysunek 4.59.** Gęstość węglikostali w zależności od temperatury spiekania oraz węglikostali hartowanej z temperatury spiekania 1260°C



**Rysunek 4.60.** Udział porów w węglikostali HS6-5-2 (O)/MW w zależności od temperatury spiekania oraz hartowanej z temperatury spiekania 1260°C

zakresie temperatury spiekania od 1240 do 1260°C udział porów wynosi około 0,6%. W większości pory mają kształt kulisty nie przekraczający wielkości 2  $\mu\text{m}$ , jednak lokalnie mogą występować duże nieregularne pory, które najprawdopodobniej tworzą się w wyniku powstawania pęcherzy gazowych, podczas formowania wtryskowego lub degradacji cieplnej. Wyniki badań struktury oraz rentgenowska analiza fazowa wykazały, że w niskiej temperaturze spiekania można zauważyć występowanie nierozpuszczonych węglików WC, które zostały wprowadzone do stali w mieszaninie węglików MW (WC, TiC, TaC, NbC).

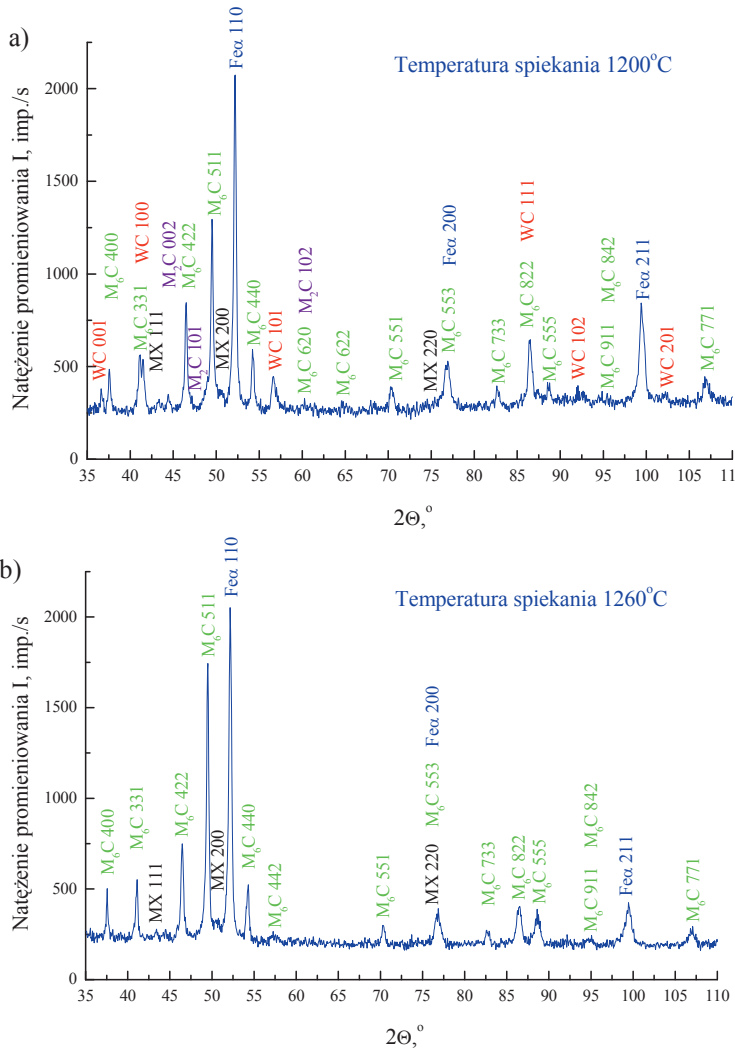
Na rysunku 4.61 przedstawiono węgiel WC o jasnej barwie na obrazie elektronów wtórnych. Faza o barwie szarej bogata w W, Fe, V i Mo powstała z dodatków stopowych znajdujących się w stali szybko tnącej lub z pierwiastków pochodzących z rozpuszczonych, wprowadzonych do stali węglików. W wyższej temperaturze spiekania nie stwierdzono występowania węglików WC, co potwierdzają wyniki badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej przedstawione na rysunku 4.62. Zidentyfikowano natomiast typowe dla stali szybko tnącej węgliki  $\text{M}_6\text{C}$  i  $\text{MC}$ . Rozrost jasnych węglików ujawniających się na obrazie elektronów wtórnych, bogatych w W, Mo i Fe jest ograniczony przez otaczające je szare, sferyczne wydzielenia bogate w Ti oraz V, przedstawione na rysunku 4.63, których wielkość nie przekracza 1  $\mu\text{m}$ . Podczas obserwacji mikrostruktury węglkostali w mikroskopie skaningowym nie stwierdzono występowania typowych dla stali szybko tnącej węglików  $\text{M}_2\text{C}$  bogatych w molibden, w postaci długich igieł, które wydzielają się w wysokiej temperaturze spiekania i które znacznie obniżają własności mechaniczne [46, 50]. Na podstawie badań struktury i własności węglkostali w stanie spiekany



**Rysunek 4.61.** a) Struktura węglkostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1200°C, oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a odpowiednio b) A i c) B

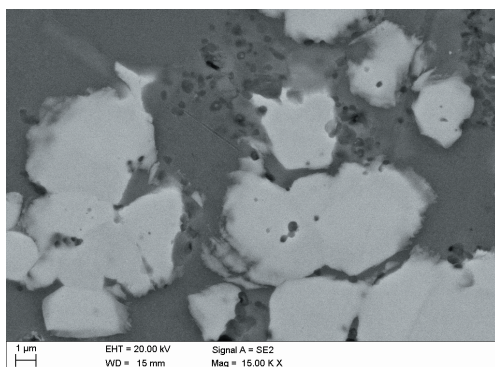


oraz hartowanym z temperatury spiekania 1260°C stwierdzono, że gęstość i porowatość badanych materiałów jest porównywalna. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach 4.59 i 4.60. Wielkość węglików węglkostali hartowanej z temperatury spiekania jest porównywalna z węglkami węglkostali hartowanej konwencjonalnie. Średnia wielkość tych wydzieleni wynosi odpowiednio 2,66 i 2,68µm. Również udział powierzchniowy węglików w tych materiałach jest porównywalny i wynosi około 33%.

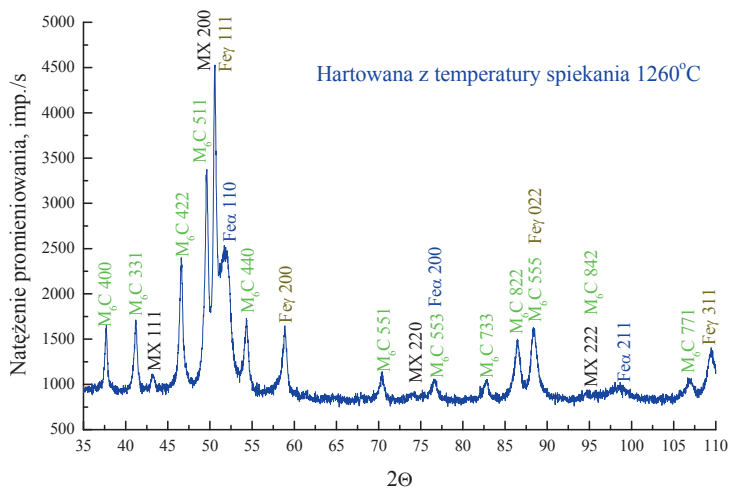


**Rysunek 4.62.** Dyfraktogramy rentgenowskie węglkostali spiekanych w temperaturze a) 1200 i b) 1260°C

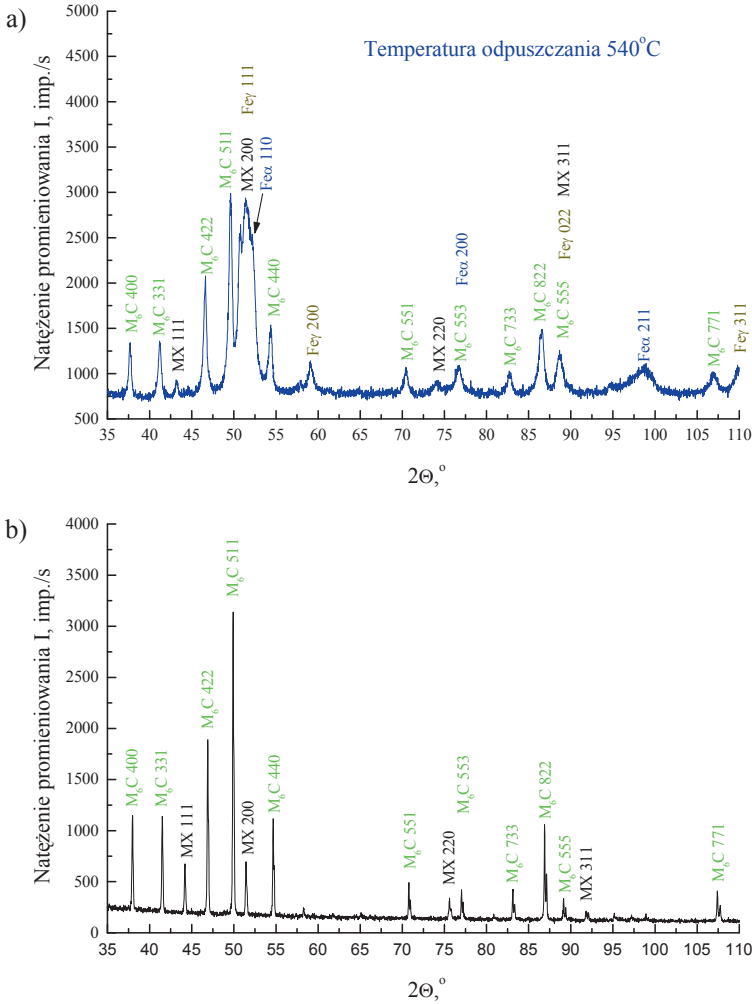
Sposób hartowania nie wpływa również na udział austenitu szczątkowego, którego generalnie jest znacznie więcej w stosunku do klasycznych stali szybko tnących, co potwierdziła rentgenowska analiza fazowa jakościowa i ilościowa. Na rysunkach 4.64 i 4.65a przedstawiających dyfraktogramy dla węglíkostali HS6-5-2 (O)/MW po hartowaniu oraz hartowaniu i trzykrotnym odpuszczaniu w temperaturze 540°C występują wyraźne refleksy od austenitu szczątkowego. Wyniki badań osadów węglików wyizolowanych elektrolitycznie nie wykazały występowania innych wydzieli niż  $M_6C$  i MX (4.65b). Wyniki badań udziału austenitu szczątkowego w zależności od temperatury odpuszczania wykazały, że konieczne jest odpuszczanie badanego materiału w temperaturze wyższej w stosunku do stali szybko tnącej, tj. około 600°C.



Rysunek 4.63. Struktura węglíkostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1280°C

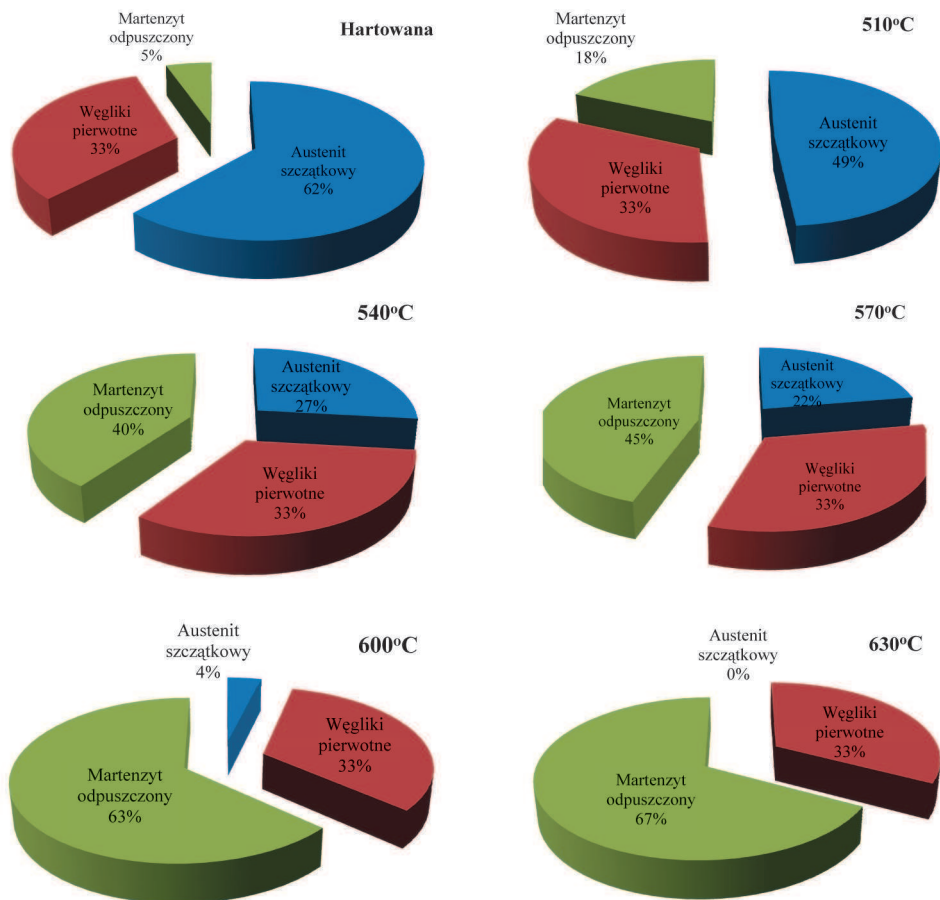


Rysunek 4.64. Dyfraktogram rentgenowski węglíkostali zahartowanej z temperatury spiekania 1260°C



**Rysunek 4.65.** Dyfraktogram rentgenowski węglkostali zahartowanej i odpuszczonej w temperaturze 540°C a) materiału litego, b) osadu wydzieleni wyizolowanych elektrolitycznie

Wyższy udział austenitu szcążkowego w węglkostali w stosunku do klasycznych stali szybkochnących jest spowodowany wzrostem stężenia węgla pozostającego po degradacji lepszca. Dodatkowo węgiel zostaje uwolniony w wyniku tworzenia się węglikoazotków oraz rozpuszczania się wprowadzonych węglków. Udział austenitu szcążkowego w zależności od warunków obróbki cieplnej przedstawiono na rysunku 4.66. Wzrost stężenia węgla powoduje obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej, stąd udział austenitu szcążkowego po hartowaniu w tych materiałach dochodzi do około 62%. Trzykrotne odpuszczanie



Rysunek 4.66. Wpływ temperatury odpuszczania na udział austenitu szczątkowego

węglíkostali w temperaturze 540°C powoduje obniżenie udziału austenitu jedynie do 27%. Dopiero odpuszczanie w temperaturze 600°C powoduje spadek udziału austenitu do około 4%. Dalszy wzrost temperatury odpuszczania do 630°C powoduje całkowite zanikanie refleksów od płaszczyzn fazy Fe<sub>γ</sub>. Na tej podstawie można sądzić, że udział austenitu jest bliski 0%.

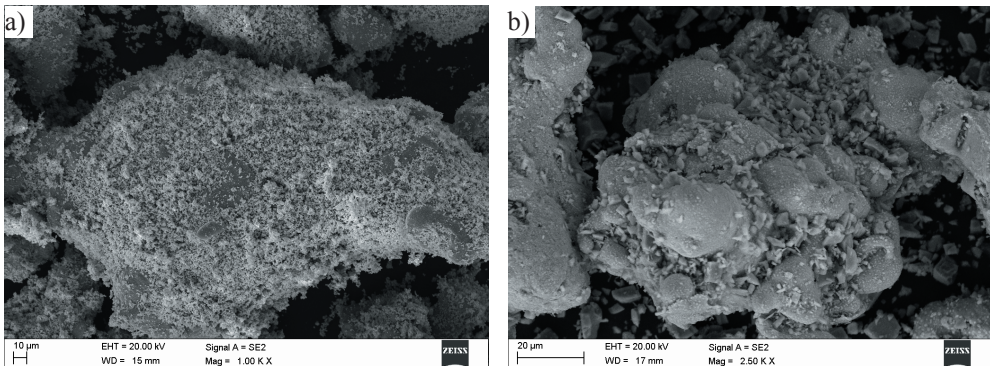
### 4.3. Wyniki badań materiałów prasowanych w matrycy

#### 4.3.1. Wyniki badań własności mieszaniny proszków

Wyniki badań wykonanych w mikroskopie skaningowym pozwalają ocenić, że dobrane warunki wytwarzania mieszanin proszków przeznaczonych do prasowania umożliwiają otrzy-

manie jednorodnej mieszaniny (rys. 4.67). Niezależnie od zastosowanych węglików, tj. WC lub TiC, cząstki te przylegają do powierzchni cząstek stali szybko tnącej HS6-5-2 (H) lub wypełniają pory i wgłębienia na jej powierzchni. Wyniki badań sypkości przedstawione w tabelicy 4.10 wykazują, że wzrost udziału proszków węglików w mieszaninie obniża jej sypkość oraz obniża gęstość nasypową i gęstość nasypową z usadem.

Wyniki badań gęstości nasypowej oraz gęstości nasypowej z usadem mieszaniny o największym udziale objętościowym węglików, tj. 12%, przedstawiono w tabelicy 4.10. Badanie wstępne gęstości wyprasek prasowanych jednostronnie oraz swobodnie nie potwierdziły zasadności stosowania prasowania swobodnego, wykorzystującego przesuw matrycy wskutek działania sił tarcia między prasowanym proszkiem i ściankami bocznymi matrycy. Relatywnie niska wysokość wyprasek, duże ciśnienie prasowania oraz wysokie własności plastyczne proszku stali HS6-5-2 (H) powodują, że niezależnie od metody prasowania, gęstość wyprasek jest porównywalna i mimo wprowadzenia twardych faz TiC lub WC wynosi około 75% obliczonej

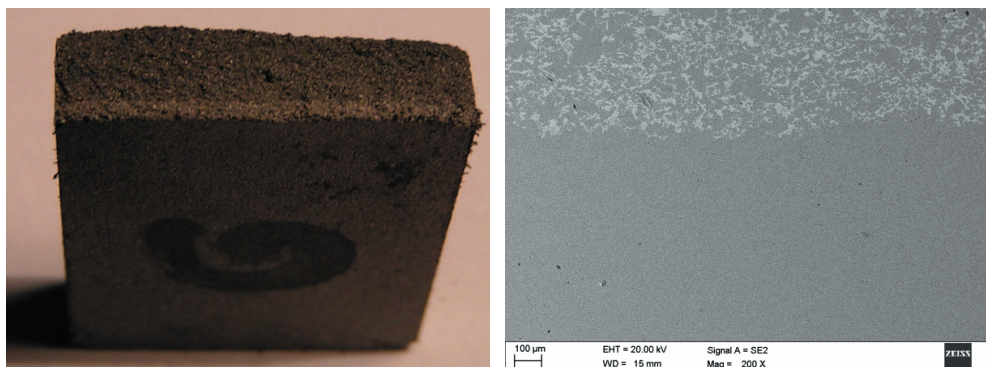


**Rysunek 4.67.** Mieszanina proszków a) HS6-5-2 (H)/12%WC, b) HS6-5-2 (H)/12%TiC

**Tablica 4.10.** Własności technologiczne mieszanin proszków

Mieszanina proszków	Własności mieszanin proszków			
	Maksymalna (obliczona) gęstość kompozytu, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość nasypowa, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm <sup>3</sup>	Sypkość, s
HS6-5-2 (H)/12%TiC	7,76	2,16	3,25	43
HS6-5-2 (H)/12%WC	9,04	2,55	3,98	41

gęstości teoretycznej. Przykładową strukturę wypraski formowanej przez zasypianie kolejnych warstw mieszaninami proszków, o rosnącym udziale WC w kierunku górnej powierzchni próbki przedstawiono na rysunku 4.68. Nie stwierdzono pęknięć i rozwarstwień badanych materiałów zarówno w stanie prasowanym jak i spiekaniem. Ponadto w wyniku spiekania następuje zanik wyraźnych granic pomiędzy warstwami, a badana w mikroskopie skaningowym struktura ma typowy gradientowy charakter o liniowo rosnącym udziale węglików od podłoża do warstwy wierzchniej. Warstwy wierzchnie charakteryzują się strukturą węglikostali. Zasypywanie gniazda matrycy kolejnymi warstwami proszków o rosnącym udziale węglików jest technologicznie trudne. W celu realizacji tej operacji w skali przemysłowej należy stosować zasypywanie sekwencyjne, co wiąże się z koniecznością stosowania kilku zasobników, zależnie od liczby warstw wypraski.



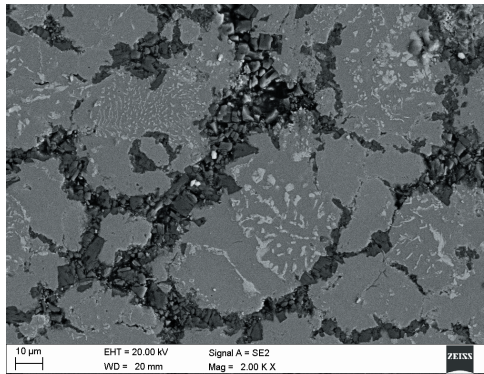
*Rysunek 4.68. Przelom wypraski o strukturze warstwowej i rosnącym udziale proszku WC w kierunku powierzchni oraz struktura materialu gradientowego HS6-5-2/WC spiekanego w temperaturze 1260°C*

### 4.3.2. Wyniki badań struktury materiałów prasowanych i spiekanych

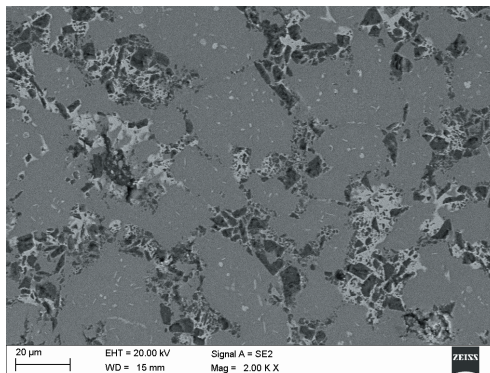
Na podstawie porównania wyników badań mikrostruktury materiałów gradientowych wzmacnianych węglikiem TiC, spiekanych w próżni oraz w atmosferze przepływającej mieszanki gazów  $N_2-10\%H_2$  stwierdzono, że spiekanie w mieszaninie gazów azot-wodór pozwala na uzyskanie lepszych rezultatów. Na rysunku 4.69 przedstawiono materiał spiekany w temperaturze 1260°C w próżni, charakteryzujący się dużą porowatością zwłaszcza na granicach cząstek proszku stali szybko tnącej, które dodatkowo rozdzielane są drobnymi, szarymi cząstkami fazy TiC. Spiekanie w wyższej temperaturze w celu obniżenia porowatości spieku nie jest wskazane

z uwagi na duże, jasne wydzielenia węglików bogatych w W i Fe występujących w ziarnach stali szybkoctnącej. Dalszy wzrost temperatury może doprowadzić do lokalnych nadtopień.

W przypadku materiałów spiekanych w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów  $N_2-10\%H_2$ , w tej samej temperaturze i czasie, struktura jest bardziej zwarta z jedynie lokalnie występującymi porami. Zarówno węgliki TiC, wprowadzone do stali widoczne jako szare wydzielenia na obrazie uzyskanym przez detekcję elektronów wtórnych w mikroskopie skanin-gowym, jak również węgliki bogate w Fe i W, widoczne jako jasne wydzielenia w stali szybkoctnącej, tworzą wspólnie duże konglomeraty na granicach cząstek proszku HS6-5-2 (H) (rys. 4.70.). Badania stężenia tlenu w proszku stali szybkoctnącej HS6-5-2 (H) wykazały że jego stężenie wynosi około 0,12%. W porównaniu do proszków HS6-5-2 (O) wartość ta jest trzykrotnie wyższa. Udział tlenu w materiałach prasowanych i spiekanych w próżni jest



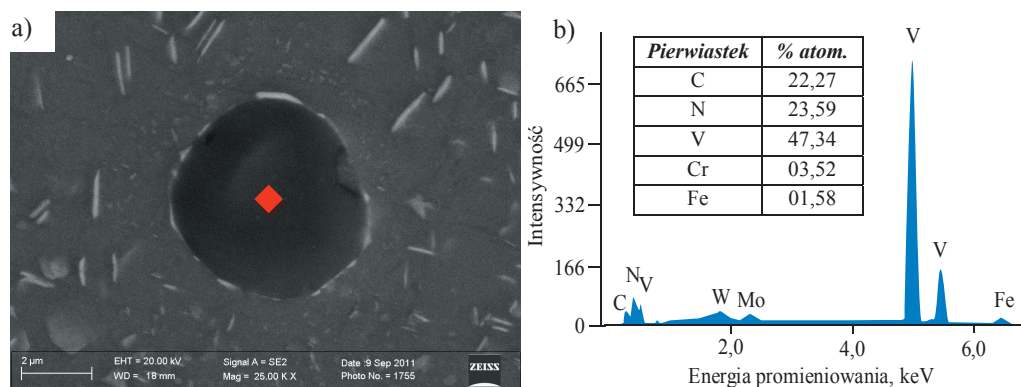
**Rysunek 4.69.** Struktura materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanego w temperaturze 1260°C, w próżni



**Rysunek 4.70.** Struktura warstwy materiału gradientowego HS6-5-2 (H)/TiC spiekanej w temperaturze 1260°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$

porównywalny, natomiast udział tlenu w materiałach spiekanych w atmosferze bogatej w wodór wynosi około 0,06%. Wynika to z redukcji tlenków znajdujących się na powierzchni proszku, przez przepływający wodór, podczas nagrzewania do temperatury spiekania, co w następstwie ułatwia spiekanie. Niewątpliwie korzystnie na spiekanie wpływają niektóre pierwiastki, zwane aktywatorami, jak np. węgiel. Tworzenie się węglikoazotków widocznych na rysunku 4.71. bogatych w V, powoduje wzrost stężenia węgla przez częściowe uwolnienie tego pierwiastka, zgodnie z mechanizmem  $MC + N \rightarrow M(X) + C$  [62, 140]. Stężenie atomowe węgla, przedstawione na rysunku 4.71b, zbadane zostało metodą EDS. Wynik ten potwierdzono stosując detektor WDS. Wzrost stężenia wolnego węgla w osnowie obniża temperaturę solidus i tym samym temperaturę spiekania aktywując ten proces [80, 92, 140].

Przedstawione na rysunku 4.71. węglikoazotki najczęściej występują w stali szybko tnącej HS6-5-2 (H) bez dodatku TiC lub WC, stanowiącej podstawę materiału gradientowego. W materiałach spiekanych w piecu próżniowym nie stwierdzono występowania tego rodzaju faz. Fazy te są trwałe do wysokiej temperatury spiekania lub austenitizowania, co świadczy o ich trudnej rozpuszczalności. Wyniki te potwierdzają dane literaturowe [9, 188]. Ponadto z literatury wiadomo, że azot wpływa korzystnie na własności stali szybko tnącej ponieważ obniża skłonności stali do adhezyjnego połączenia z wiórem podczas obróbki skrawaniem [46, 146]. Ponadto azot hamuje wydzielanie się węglików  $M_2C$  o strukturze heksagonalnej, które w wysokiej temperaturze spiekania stali szybko tnącej mają postać igieł, obniżając własności mechaniczne, natomiast stabilizuje fazy o sieci regularnej typu  $M_6X$  lub MX [46].

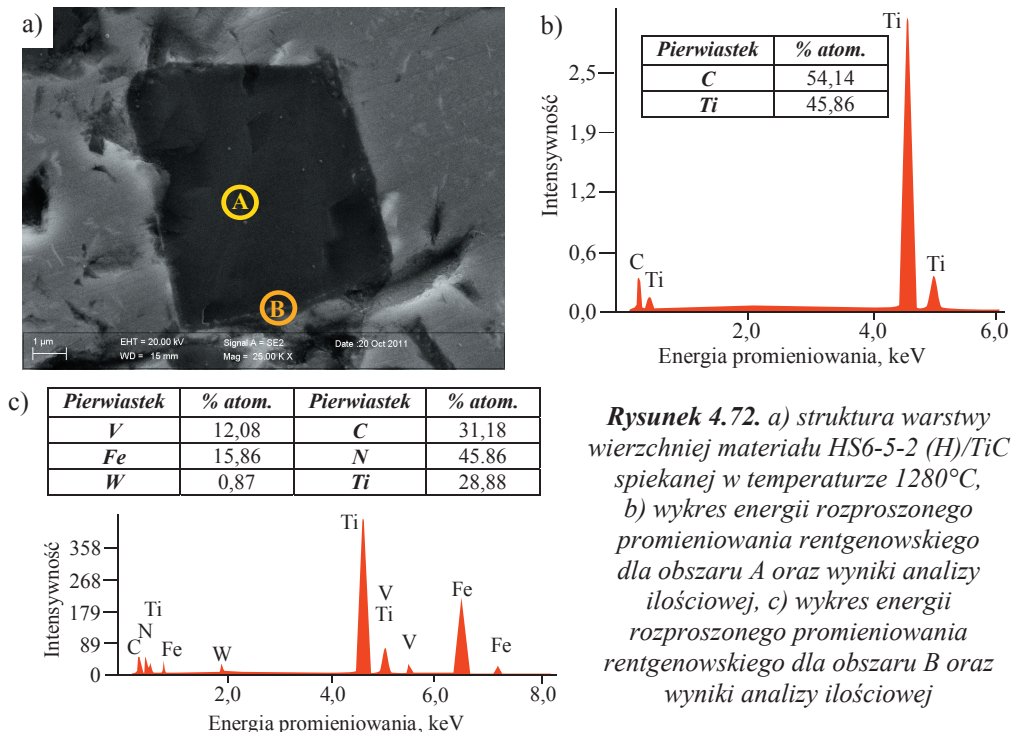


**Rysunek 4.71.** a) struktura podłoża węglikostali HS6-5-2 (H)/TiC, spiekanej w temperaturze 1280°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$ , b) wykres funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wskazanego obszaru oraz wyniki analizy ilościowej



W obszarach wzmacnianych TiC nie stwierdzono występowania drobnych i kulistych węglikoazotków MX bogatych w V. Stwierdzono natomiast, że na węgluku TiC tworzy się warstwa węglikoazotka MX bogata w Ti oraz V. Morfologia tych faz jest różna od złożonych węglikoazotków badanych przez S. Gimenez i innych [62, 187]. Różnica w mechanizmie tworzenia się warstwowych węglikoazotków wynika stąd, że duże węgliki TiC, o średnim rozmiarze wynoszącym 5  $\mu\text{m}$  nie ulegają rozpuszczeniu podczas spiekania i stanowią podstawę do tworzenia się warstwy węglikoazotków (rys. 4.72).

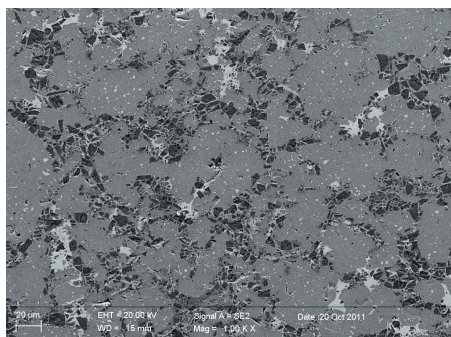
Materiały wzmacniane węglnikami TiC, stabilnymi w wysokiej temperaturze, można spiekać stosując atmosferę w postaci mieszaniny gazów  $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ , w temperaturze przewyższającej nawet 1300°C, co w istotny sposób wpływa na uzyskanie dużej gęstości spieków, w których jednocześnie nie występują nadtopienia i charakterystyczne dla stali szybkoctnących węgliki w kształcie rybiego szkieletów. Zatem wprowadzenie do stali węglików TiC oraz spiekanie tych materiałów w atmosferze przepływającej mieszaniny azot-wodór pozwala na rozszerzenie wąskiego zakresu temperatury spiekania tzw. „okna spiekania”, które dla stali szybkoctnącej HS6-5-2 wynosi zaledwie 5°C [80]. Jest to szczególnie istotne w przypadku stosowania pieców



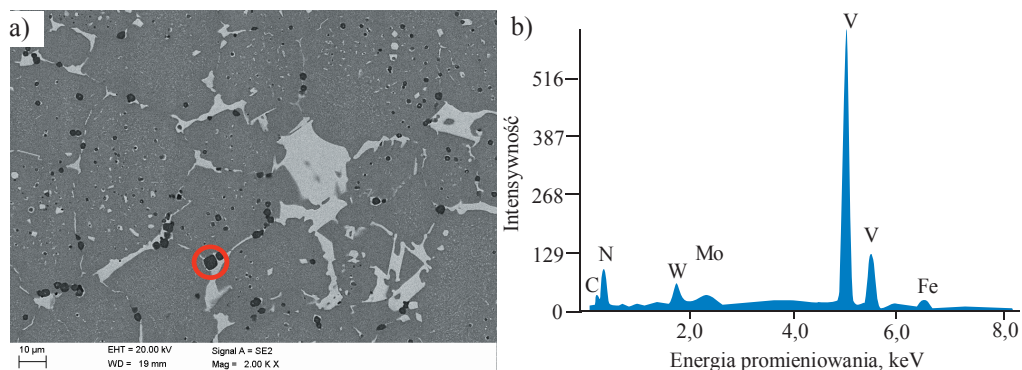
**Rysunek 4.72.** a) struktura warstwy wierzchniej materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanej w temperaturze 1280°C, b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru A oraz wyniki analizy ilościowej, c) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru B oraz wyniki analizy ilościowej

przemysłowych, gdzie kontrola temperatury jest trudniejsza niż w warunkach laboratoryjnych. Oprócz węglikoazotków, w badanych materiałach występują również fazy bogate w W i Fe, o składzie chemicznym podobnym do węglików  $M_6C$ , występujących w stalach szybko tnących, widoczne jako jasne wydzielenia na obrazie elektronów wtórnych (rys. 4.73).

Na podstawie badań gradientowych materiałów narzędziowych wzmacnianych węglikiem WC, spiekanych w atmosferze  $N_2-10\%H_2$  stwierdzono, że w strukturze stali szybko tnącej stanowiącej podłoże, podobnie jak w materiałach wzmacnianych węglikiem TiC, występują węglikoazotki MX oraz węgliki  $M_6C$  (rys. 4.74). W warstwach wzmacnianych węglikiem WC nie stwierdzono występowania węglikoazotków MX lub innych faz bogatych w azot. Węglik WC rozpuszcza się w wysokiej temperaturze spiekania i tworzy fazę  $M_6C$ , bogatą w wolfram



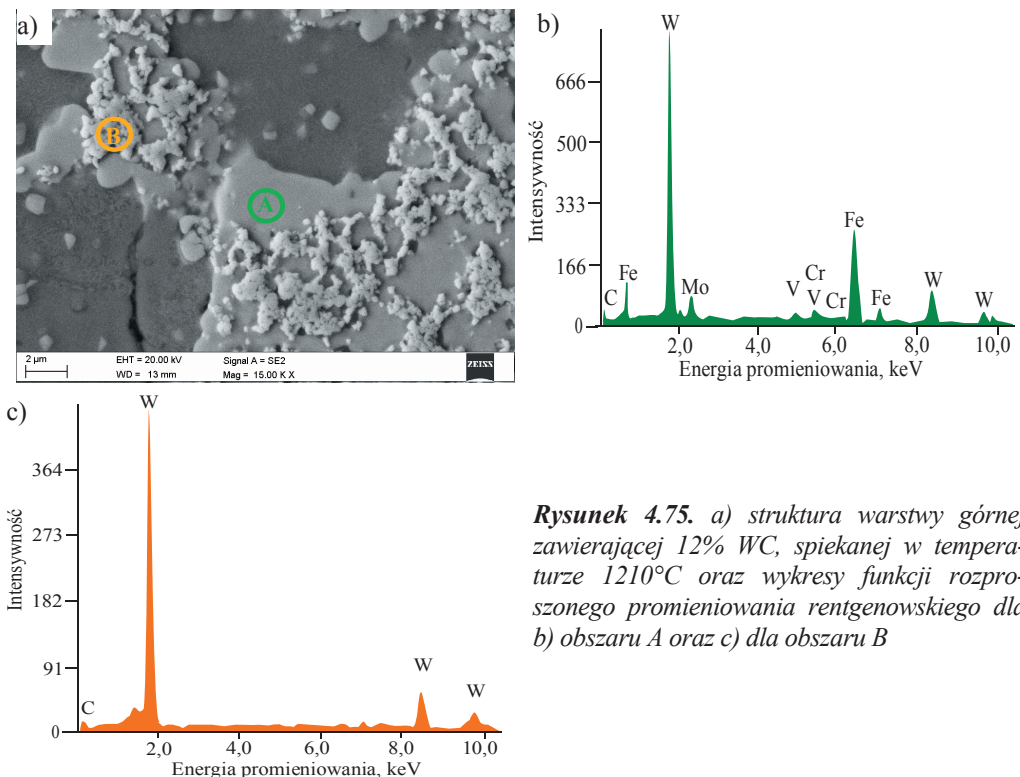
**Rysunek 4.73.** Struktura stali szybko tnącej HS6-5-2 (H) wzmacnianej węglikiem TiC i spiekanej w temperaturze 1310°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$



**Rysunek 4.74.** a) struktura podłoża materiału gradientowego HS6-5-2 (H)/WC spiekanego w temperaturze 1260°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$ , b) wykres funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wskazanego obszaru

pochodzący z węgla oraz żelazo pochodzące z osnowy. Badanie struktury materiałów o maksymalnym udziale węgla WC w warstwie wierzchniej wynoszącym 12% wykazało, że w tym obszarze wprowadzony węgiel WC rozpuszcza się całkowicie w osnowie stali szybko tnącej w temperaturze spiekania 1260°C tworząc węgiel  $M_6C$ .

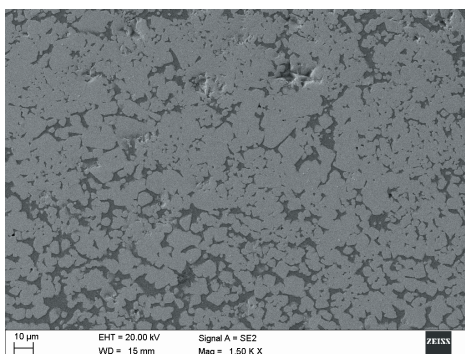
Na rysunku 4.75. przedstawiającym strukturę warstwy o maksymalnym udziale WC wynoszącym 12%, widać jasne, drobne fazy WC otoczone węglikiem  $M_6C$ . W temperaturze 1210°C, węgiel WC nie rozpuszcza się całkowicie. Na rysunku 4.76 przedstawiono węglkostal o osnowie stali HS6-5-2 (H) wzmacnianej węglikiem WC o udziale 32%, spiekana w temperaturze 1260°C. Węgiel WC ulega całkowitemu rozpuszczaniu w tej temperaturze na korzyść wydzielającego się węgla  $M_6C$ , którego udział objętościowy, badany metodą metalograficzną, wzrasta do wartości 76%. Obszar ten przypomina strukturę cermetu o niskim udziale fazy wiążącej. Dalszy wzrost temperatury spiekania do 1270°C powoduje dystorsję powierzchni próbki bogatej w WC oraz zaokrąglenie krawędzi, co świadczy o wysokim udziale fazy ciekłej występującej podczas spiekania. W materiale tym nie stwierdzono jednak występowania struktury eutektycznej typowej na przykład dla nadtopionych stali szybko tnących.



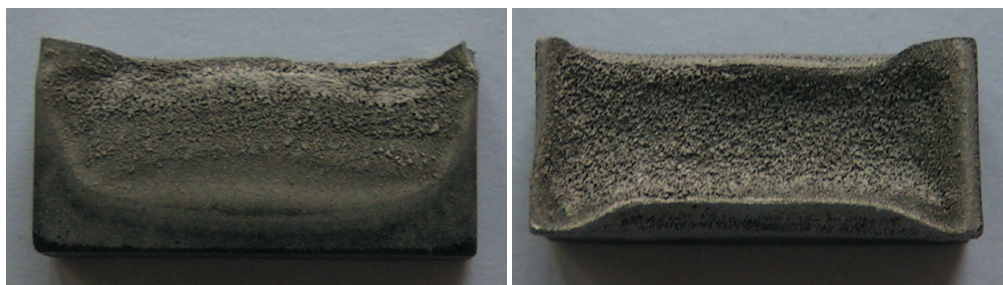
**Rysunek 4.75.** a) struktura warstwy górnej zawierającej 12% WC, spiekanej w temperaturze 1210°C oraz wykresy funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla b) obszaru A oraz c) dla obszaru B

Wydzielanie się węglika  $M_6C$  kosztem rozpuszczonego WC, jest niekorzystne z uwagi na spadek twardości. Twardość węglika  $M_6C$  wynosi około 1600 HV, zaś twardość węglika WC ok. 2350 HV [176, 208]. Zakres temperatury spiekania dla materiału gradientowego wzmocnionego węglikiem WC jest wąski, ponieważ podłoże spiekane poniżej temperatury  $1250^{\circ}C$  charakteryzuje się drobnymi węglkami, ale również dużym udziałem porów wynoszącym ok. 8%. Wzrost temperatury spiekania do  $1270^{\circ}C$  powoduje deformację warstwy wierzchniej świadcząca o nadtopieniu. Zatem temperatura spiekania powinna się mieścić w wąskim zakresie, około  $1260^{\circ}C$ . Maksymalny udział węglika WC nie powinien przekraczać 12% w warstwie wierzchniej. Dalszy wzrost udziału węglika powoduje obniżenie temperatury spiekania i dystorsję warstwy wierzchniej (rys. 4.77.)

Badania metodą rentgenowskiej analizy fazowej potwierdzają występowanie węglków WC w materiałach spiekanych w niskiej temperaturze, np.  $1200^{\circ}C$  (rys. 4.78). Oprócz wprowadzonych węglków WC w strukturze występują typowe dla stali szybko tnącej węgliki  $M_6C$ .

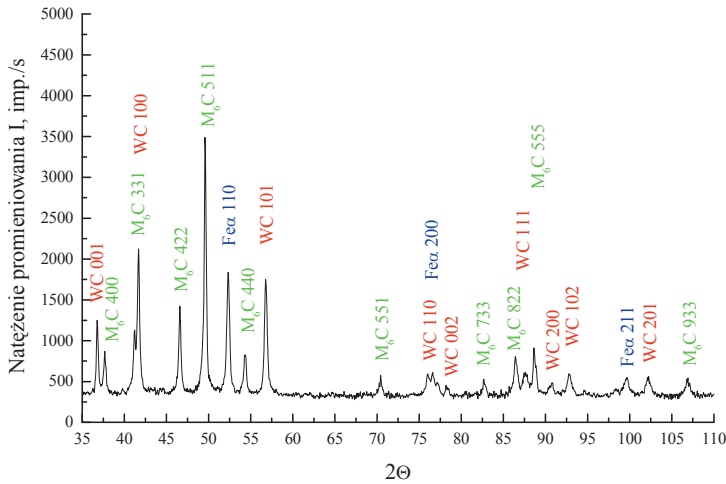


**Rysunek 4.76.** Struktura węglkostali o osnowie stali HS6-5-2 (H) wzmocnianej węglikiem WC o udziale 32%, spiekanej w temperaturze  $1260^{\circ}C$ , w atmosferze mieszaniny gazów  $N_2-10\%H_2$

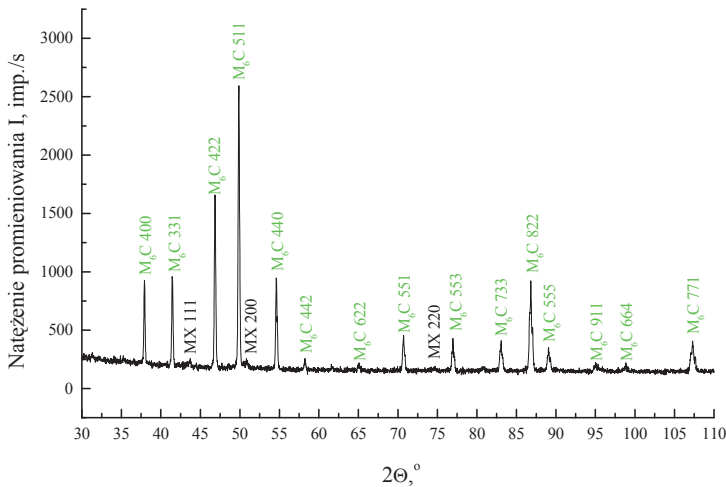


**Rysunek 4.77.** Widok materiału o maksymalnym udziale WC wynoszącym 32%, spiekany w temperaturze  $1270^{\circ}C$  w atmosferze  $N_2-10\%H_2$

Osnowę stanowi roztwór Fe<sub>α</sub>. Po spiekaniu w temperaturze 1260°C refleksy od węgla WC całkowicie zanikają (rys. 4.79). Potwierdza to wcześniejsze wyniki badań prowadzone w mikroskopie skaningowym i przypuszczenia, że węgiel WC rozpuszcza się na korzyść węgla M<sub>6</sub>C, który oprócz wolframu tworzą również żelazo i dodatki stopowe znajdujące się w stali szybko tnącej. Niezależnie od temperatury spiekania oraz zastosowanego węgla połączenie pomiędzy poszczególnymi warstwami ma charakter dyfuzyjny. Struktura wytworzonych

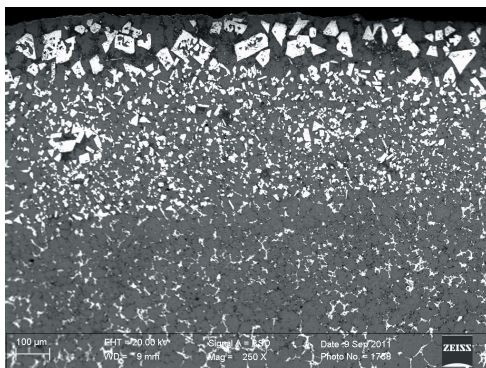


**Rysunek 4.78.** Dyfraktogram rentgenowski z węglkostali HS6-5-2 (H)/12%WC, spiekanej w temperaturze 1200°C

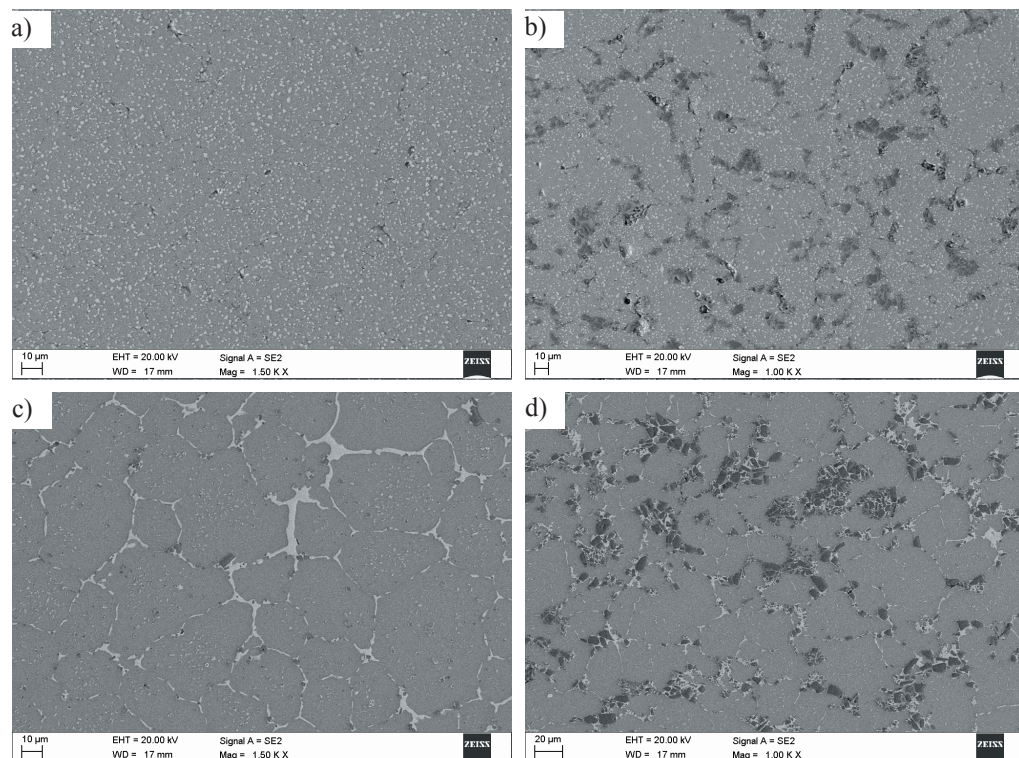


**Rysunek 4.79.** Dyfraktogram rentgenowski z osadu wydzieleni wyizolowanych elektrolitycznie węglkostali HS6-5-2 (H)/12%WC, spiekanej w temperaturze 1260°C

materiałów przyjmuje liniowy lub dyskretny charakter gradientu, który jest zależny od grubości formowanych warstw. Silna dyfuzja podczas spiekania wypraski formowanej z cienkich warstw powoduje, że struktura ma charakter gradientowy zmieniający się w sposób liniowy. Przykład



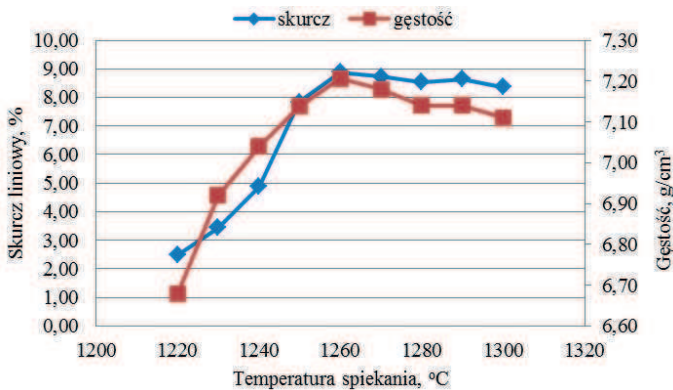
**Rysunek 4.80.** Material HS6-5-2(H)/WC o skokowym gradiencie spiekany w temperaturze 1230°C



**Rysunek 4.81.** Struktura materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanego w temperaturze 1260°C, a) podłoże, c)warstwa wierzchnia, oraz spiekanego w 1300°C, b) podłoże, d) warstwa wierzchnia

materiału HS6-5-2(H)/WC o strukturze gradientowej zmieniającej się w sposób dyskretny, spiekane w temperaturze 1230°C przedstawiono na rysunku 4.80. Przykładowe struktury podłoża oraz warstwy wierzchniej materiału HS6-5-2(H)/TiC w zależności od temperatury spiekania przedstawiono na rysunku 4.81. Węglik TiC o sieci regularnej, jest stabilny w wysokiej temperaturze spiekania i nie rozpuszcza się w osnowie stalowej tak jak WC. Wyniki badań gęstości i skurczu liniowego przedstawione na rysunku 4.82 wykazują, że maksymalną gęstość 7,21 g/cm<sup>3</sup>, materiały wzmacniane węglikiem TiC osiągają po spiekaniu w temperaturze 1260°C.

Wartość skurczu liniowego również jest maksymalna po spiekaniu w tej temperaturze i wynosi około 8,8%. Dalszy wzrost temperatury spiekania powoduje minimalny spadek gęstości i skurczu spieku. Wyniki badań gęstości oraz skurczu podane są ogólnie dla wszystkich warstw materiału gradientowego, jednak każda warstwa charakteryzuje się inną gęstością zależną od rodzaju i udziału węglików wzmacniających osnowę. Węgliki WC lub TiC wymuszają odpowiednio obniżenie lub podwyższenie temperaturę spiekania w celu uzyskania wysokiej gęstości i pożądanej struktury, stąd pomiar udziału porów wykonano dla każdej warstwy materiału gradientowego. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 4.11.



**Rysunek 4.82.** Wykres zależności skurczu liniowego i gęstości od temperatury spiekania dla materiału HS6-5-2 (H)/TiC

**Tablica 4.11.** Udział porów w poszczególnych warstwach materiałów HS6-5-2 (H)/WC oraz HS6-5-2 (H)/TiC spiekanych w temperaturze odpowiednio 1210 i 1280°C

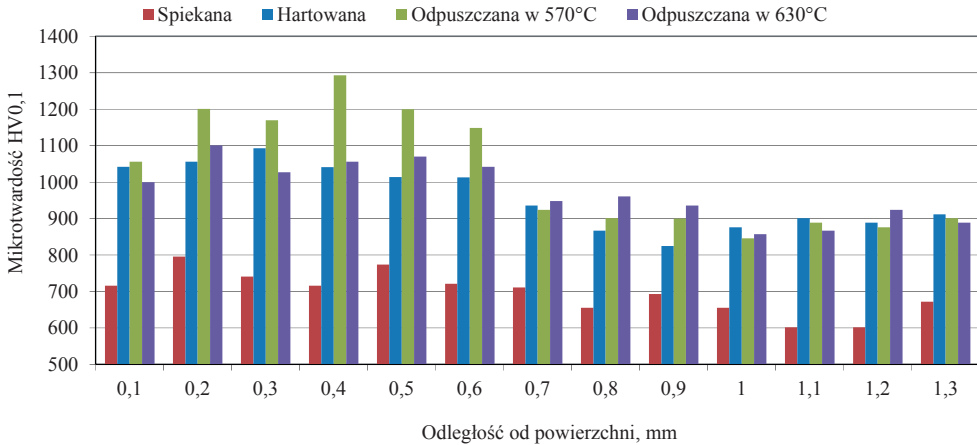
Materiał	Udział węglika w warstwie, %			
	3	6	9	12
	Udział porów w warstwie, %			
HS6-5-2 (H)/WC	2,9	2,3	1,9	1,4
HS6-5-2 (H)/TiC	0,9	1,1	1,4	2,1

#### 4.4. Własności mechaniczne opracowanych materiałów narzędziowych

Wyniki badań twardości warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą formowania bezciśnieniowego (PLF) potwierdzają zasadność stosowania tej metody. W każdej z badanych warstw powierzchniowych stwierdzono wzrost twardości w stosunku do twardości materiału podłoża. Największym wzrostem twardości charakteryzuje się pokrywana stal 41Cr4. Wyniki badań mikrotwardości w stanie spiekaniem stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/WC, w której udział WC wynosił 12%, wykazały ponad dwukrotnie wyższą mikrotwardość warstwy w stosunku do podłoża wynoszącą około 780 HV<sub>0,1</sub> przy twardości podłoża 300 HV<sub>0,1</sub>. Obróbka cieplna nie wpływa na wzrost twardości warstwy powierzchniowej, zapewnia jednak odpowiednie dla podłoża własności wytrzymałościowe. Wygrzewanie stali 41Cr4 w temperaturze spiekania i związany z tym rozrost ziarna austenitu pierwotnego, nie zapewnia jej odpowiednio wysokich własności mechanicznych. W tym celu po spiekaniu wykonano austenityzowanie i odpuszczanie w warunkach zalecanych dla tej stali, tj. w temperaturze odpowiednio 850 i 550°C, co nie spowodowało zmiany twardości warstwy powierzchniowej. W przypadku stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową w postaci stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) bez dodatku węglików, mikrotwardość warstwy po spiekaniu wynosi jedynie 550 HV<sub>0,1</sub> i wymaga przeprowadzenia obróbki cieplnej. W tym celu wykonano obróbkę cieplną właściwą dla stali szybko tnącej, tj. hartowanie z temperatury 1220°C i odpuszczanie w temperaturze 560°C, co spowodowało wzrost twardości warstwy powierzchniowej do wartości 820 HV<sub>0,1</sub>. Obróbka cieplna w warunkach zalecanych dla rdzenia tj. stali 41Cr4, zapewnia twardości warstwy powierzchniowej wynoszącą jedynie 650 HV<sub>0,1</sub>.

Obróbka cieplna stali szybko tnącej HS6-5-2 pokrytej węglíkostalową warstwą powierzchniową o strukturze gradientowej HS12-1-5-5/MW, w której maksymalny udział węglików MW wynosił 12%, polegająca na hartowaniu w temperaturze 1230°C i odpuszczaniu w temperaturze 570°C spowodowała wzrost twardości warstwy powierzchniowej do wartości około 70 HRC, przy twardości podłoża około 65 HRC. Tak wysoka twardość warstwy jest spowodowana dużym udziałem objętościowym węglików. Badanie mikrotwardości na przekroju próbki (rys. 4.83) potwierdzają gradientowy rozkład własności mechanicznych korespondujący ze strukturą. Maksymalna mikrotwardość dochodzi lokalnie w warstwie wierzchniej do 1300 HV<sub>0,1</sub>, przy mikrotwardości podłoża wynoszącej około 900 HV<sub>0,1</sub>. Wzrost temperatury odpuszczania do 630°C powoduje nieznaczny spadek twardości do wartości uzyskanej po hartowaniu. Pomiary



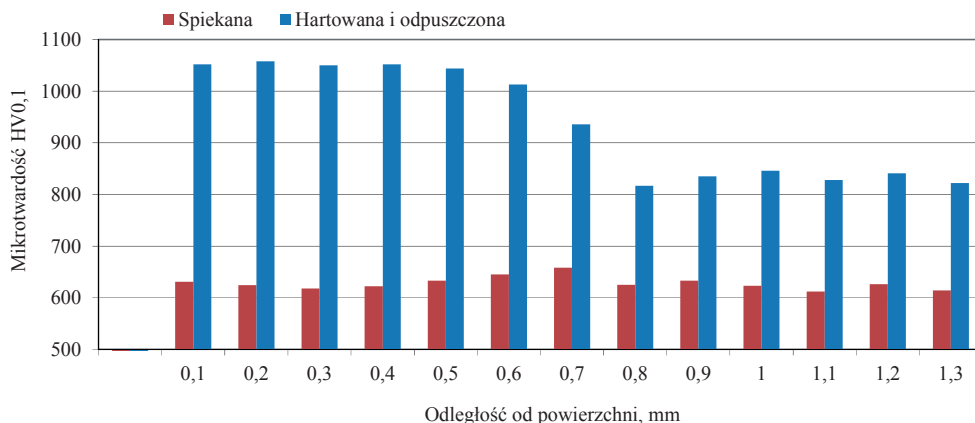


**Rysunek. 4.83.** Rozkład mikrotwardości na przekroju stali HS6-5-2 z gradientową warstwą powierzchniową HS12-1-5-5/MW o grubości 0,5 mm w zależności od rodzaju obróbki cieplnej

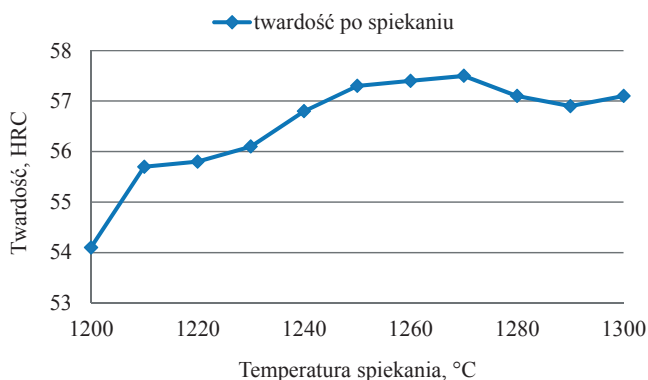
mikrotwardości węglików i węglikoazotków wykazały, że średnia twardość wydzielań w gradientowej warstwie powierzchniowej HS12-1-5-5/MW wynosi 1830 HV. Dla porównania średnia twardość węglików badanych w stali szybko tnącej typu PMHS6-5-3 (ASP23) wynosi 1020 HV.

Badania węglikostalowych warstw powierzchniowych o strukturze gradientowej HS6-5-2 (O)/MW w których maksymalny udział węglików MW wynosił 12%, wytworzonych na podłożu ze stali 41Cr4 wykazały, że mikrotwardość podłoża i warstwy po spiekaniu wynosi odpowiednio około 300 HV<sub>0,1</sub> i 1000 HV<sub>0,1</sub>. Rozkład mikrotwardości po spiekaniu i obróbce cieplnej na przekroju badanego materiału przedstawiono na rysunku 4.84. Materiał spiekano w temperaturze 1240°C. Obróbka cieplna polegała na hartowaniu bezpośrednio po spiekaniu w tej samej temperaturze, tj. 1240°C i trzykrotnym odpuszczaniu w temperaturze 570°C.

Wyniki pomiaru twardości warstw powierzchniowych formowanych wtryskowo w stanie spiekaniem wykazują, że wzrost twardości koresponduje ze wzrostem gęstości materiału i spadkiem porowatości. Maksymalną twardością charakteryzują się próbki spiekane w temperaturze 1270°C, która wynosi około 57 HRC (rys. 4.85). Nie jest to wartość, która może konkurować z twardością węglików spiekanych lub stali szybko tnących obrobionych cieplnie, stąd konieczne jest przeprowadzenie dalszej obróbki cieplnej tak wytworzonych węglikostali. Wzrost temperatury spiekania do 1280°C i wyższej powoduje minimalny spadek twardości. Wynik pomiaru mikrotwardości osnowy i dużych wydzielań węglików próbki spiekanej w temperaturze 1300°C wynosi odpowiednio około 550 HV<sub>0,05</sub> i 1600 HV<sub>0,05</sub>. Twardość badanego węglika koresponduje z twardością węglików M<sub>6</sub>C [208].



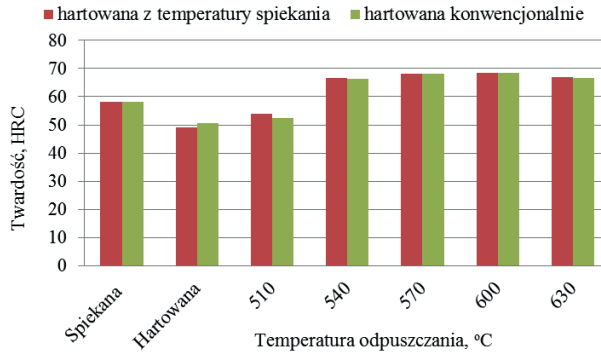
**Rysunek 4.84.** Rozkład mikrotwardości na przekroju stali 41Cr4 z gradientową warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/MW o grubości 0,5 mm po spiekaniu oraz obróbce cieplnej



**Rysunek 4.85.** Twardość węglಿಕostalowej warstwy powierzchniowej w zależności od temperatury spiekania

Wyniki badań twardości węglಿಕostalowej warstwy powierzchniowej formowanej wtryskowo w stanie obrobionym cieplnie wykazały, że przeprowadzenie hartowania i odpuszczania jest uzasadnione, ze względu na znaczny wzrost twardości badanych materiałów. W szczególności interesująca jest obróbka cieplna polegająca na hartowaniu z temperatury spiekania.

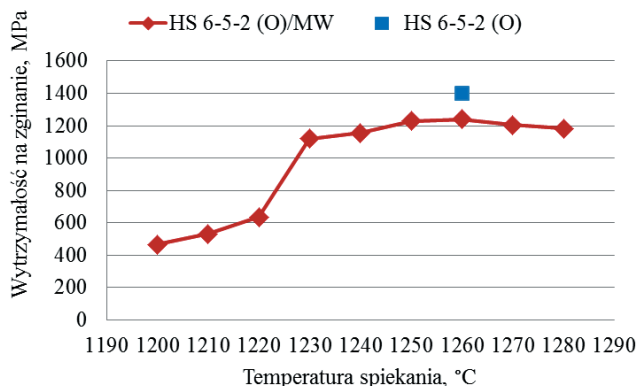
Brak konieczności ponownego nagrzewania spieku do temperatury austenitowania, znacznie obniża koszt wytwarzania badanych materiałów. Obróbka ta nie wpływa natomiast na obniżenie twardości warstwy powierzchniowej w stosunku do materiałów klasycznie hartowanych z temperatury austenitowania i odpuszczanych. Niestety minimalna temperatura spiekania warstwy powierzchniowej wynosząca 1240°C, konieczna dla zapewnienia niskiej



**Rysunek 4.86.** Wpływ temperatury odpuszczania na efekt twardości wtórnej węglikostalowej warstwy powierzchniowej HS6-5-2 (O)/MW w stanie obrobionym cieplnie

porowatości, jest zbyt wysoka dla podłoża ze stali HS6-5-2. Wydzielenia w postaci siatki węglików na granicach ziaren austenitu pierwotnego, a nawet lokalne nadtopienia, obniżają własności mechaniczne podłoża.

Wpływ temperatury odpuszczania na efekt twardości wtórnej dla materiałów formowanych wtryskowo, hartowanych konwencjonalnie oraz z temperatury spiekania przedstawiono na rysunku 4.86. Analizując wyniki pomiaru twardości w stanie hartowanym i odpuszczonym można stwierdzić, że nowo opracowane materiały z węglikostalowymi warstwami powierzchniowymi charakteryzują się większym efektem twardości wtórnej, w stosunku do stali szybko tnących. Jest to spowodowane niską twardością po hartowaniu oraz wyższą twardością po odpuszczaniu w stosunku do klasycznej stali szybko tnącej. Średnia twardość po hartowaniu z temperatury austenitzowania 1260°C wynosi około 50,5 HRC i jest nieznacznie wyższa w stosunku do węglikostalowej warstwy powierzchniowej hartowanej bezpośrednio z temperatury spiekania 1260°C, wynoszącej około 49 HRC. Twardość ta wzrasta do wartości maksymalnej wynoszącej około 69 HRC, po trzykrotnym odpuszczaniu w temperaturze 600°C. Dalsze zwiększenie temperatury odpuszczania do 630°C powoduje nieznaczny spadek twardości do wartości około 67 HRC. Niska twardość węglikostalowej warstwy powierzchniowej po hartowaniu jest spowodowana dużym udziałem ilościowym austenitu szczątkowego, występującego niezależnie od sposobu hartowania. Węglikostale HS6-5-2(O)/MW formowane wtryskowo, zastosowane jako warstwy powierzchniowe po spiekaniu charakteryzują się wytrzymałością na zginanie wynoszącą maksymalnie 1250 MPa (rys. 4.87). Maksymalna wytrzymałość na zginanie stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) formowanej wtryskowo i spiekanej bez dodatku węglików wynosi około 1400 MPa.



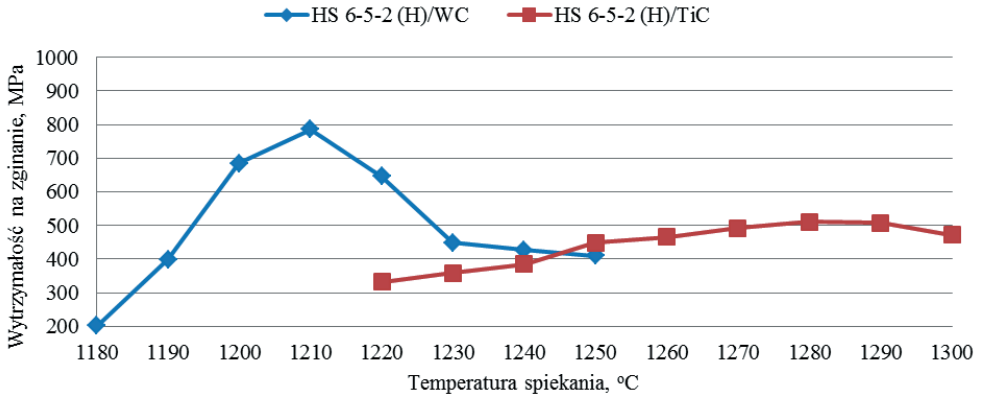
**Rysunek 4.87.** Wytrzymałość na zginanie węglkostali HS6-5-2(O)/MW oraz stali HS6-5-2(O) formowanych wtryskowo

Po hartowaniu wytrzymałość na zginanie minimalnie spada, natomiast po dwukrotnym odpuszczaniu w temperaturze 600°C jest porównywalna z wartością otrzymaną po spiekaniu.

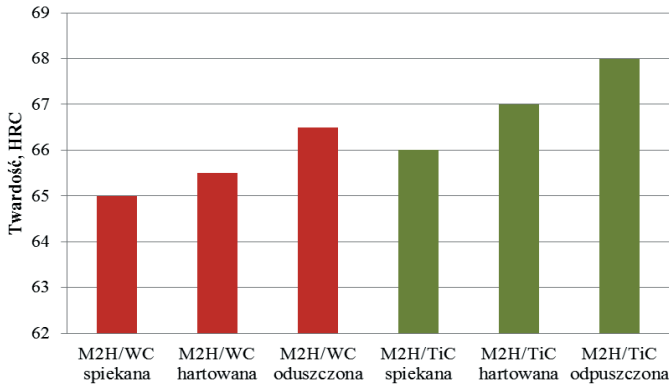
Wytrzymałość na zginanie materiałów formowanych wtryskowo jest niższa od stali szybko-tnących klasycznie odlewanych [46, 208]. Najniższą wytrzymałością na zginanie charakteryzują się materiały gradientowe prasowane w matrycy i spiekane. Materiały wzmacniane węglikiem TiC charakteryzują się niską wytrzymałością na zginanie w całym zakresie temperaturowym spiekania. Wartość maksymalna wynosi około 500 MPa po spiekaniu w temperaturze 1280°C. Wytrzymałość na zginanie materiałów gradientowych wzmacnianych węglikiem WC jest nieco większa po spiekaniu w zakresie temperatury od 1200 do 1220°C, a wartość maksymalna wynosi około 800 MPa po spiekaniu w temperaturze 1210°C (rys. 4.88).

Obróbkę cieplną oraz badanie twardości materiałów gradientowych klasycznie prasowanych i spiekanych (PM) HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC wykonano dla próbek chłodzonych bezpośrednio z temperatury spiekania odpowiednio 1210 i 1280°C zapewniającej najlepsze własności. Wyniki pomiaru twardości po hartowaniu w oleju i dwukrotnym odpuszczaniu w temperaturze 570°C przedstawiono na rysunku 4.89. Wyższą twardością niezależnie od rodzaju obróbki cieplnej charakteryzuje się materiał HS6-5-2 (H)/TiC. W stanie spiekany węglkostale HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC osiągają twardość odpowiednio 65 i 66 HRC. Po hartowaniu materiały te osiągają twardość 65,5 i 67 HRC. Natomiast trzykrotne odpuszczanie powoduje wzrost twardości do wartości 66,5 i 68 HRC.

Z analizy wyników badań własności mechanicznych wytworzonych materiałów trzema różnymi technikami formowania proszków i spiekania wynika, że najlepszymi własnościami



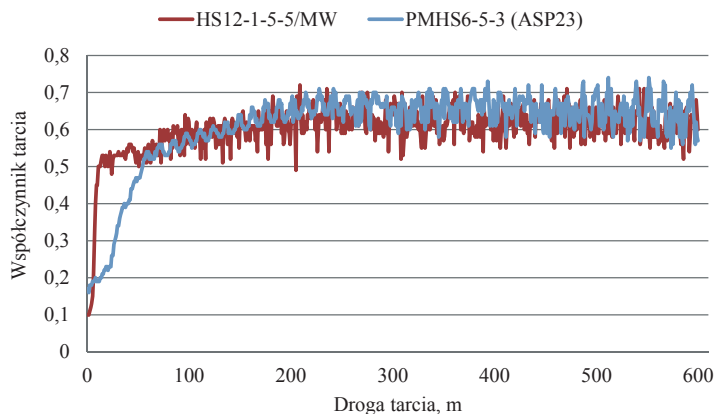
**Rysunek 4.88.** Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od temperatury spiekania materiałów gradientowych HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC



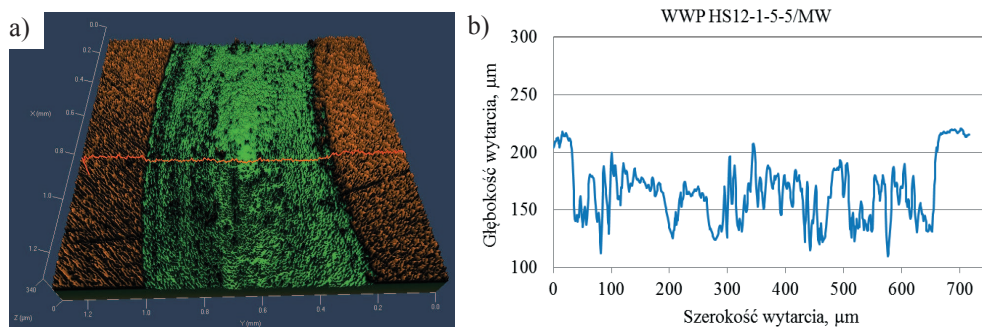
**Rysunek 4.89.** Wykres zależności twardości od rodzaju obróbki cieplnej przeprowadzonej dla materiałów prasowanych i spiekanych HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC

charakteryzują się materiały wytwarzane metodą formowania bezciśnieniowego proszków i formowania wtryskowego, zatem tylko te materiały zostały wyselekcjonowane do badań trybologicznych.

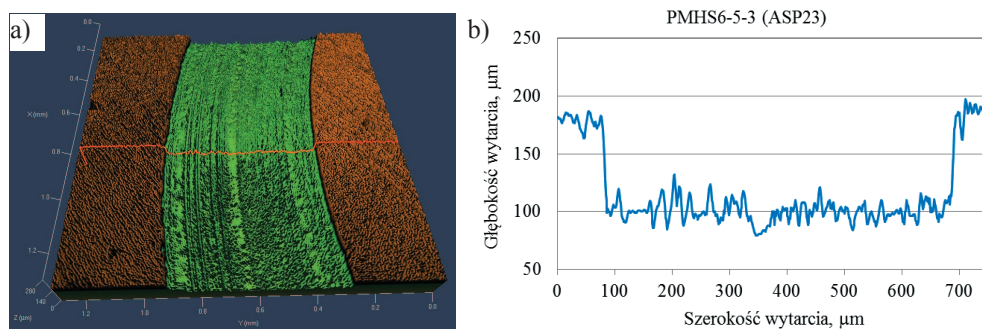
Wyniki badań trybologicznych wykonanych metodą „pin-on-disc” na węglkostalowej warstwie powierzchniowej HS12-1-5-5/MW oraz spiekanej metodą HIP stali szybko tnącej PMHS6-5-3 (ASP23) potwierdzają zasadność wytwarzania warstw powierzchniowych metodą bezciśnieniowego formowania proszków i spiekania. Węglkostalowe warstwy powierzchniowe charakteryzują się większą odpornością na zużycie od stali szybko tnącej przy porównywalnym współczynniku tarcia (rys. 4.90).



**Rysunek 4.90.** Współczynnik tarcia rejestrowany podczas badania metodą „pin-on-disc”, pomiędzy materiałami kulka  $Al_2O_3$ -węglkostalowa warstwa powierzchniowa HS12-1-5-5/MW oraz  $Al_2O_3$ -stal PMHS6-5-3 (ASP23)

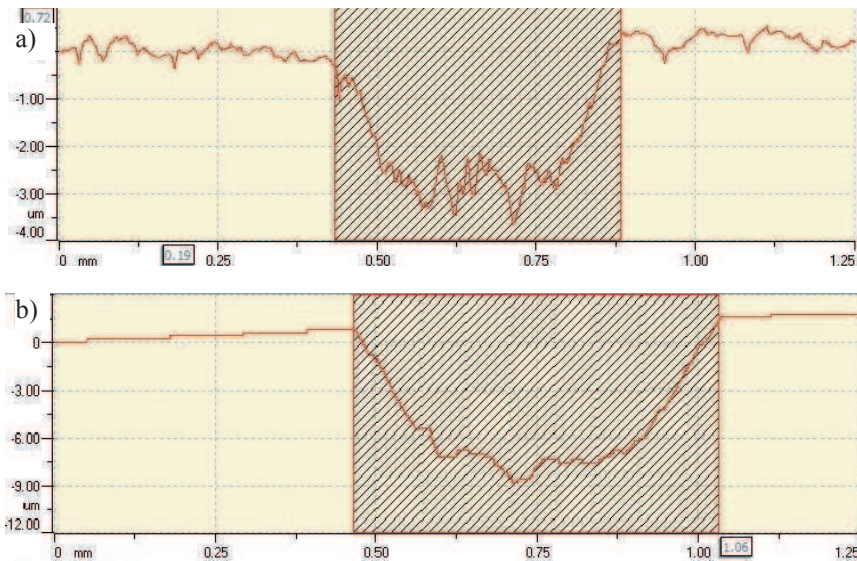


**Rysunek 4.91.** Ślad wytarcia warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/MW oraz jego profil

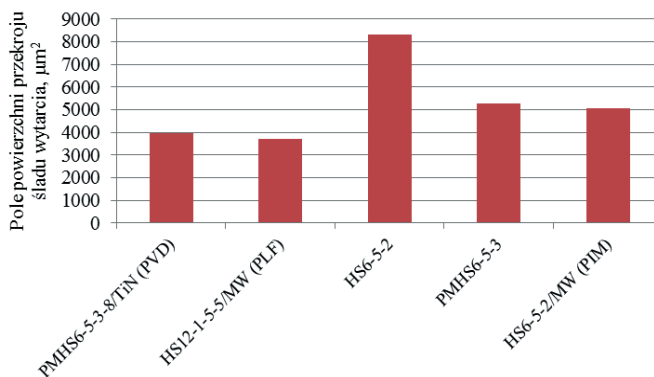


**Rysunek 4.92.** Ślad wytarcia stali PMHS6-5-3 oraz jego profil

Rodzaj tego zużycia należy określić jako tarciove z uwagi na różne mechanizmy występujące podczas testu „pin-on-disc” lub „pin-on-plate” [52, 75]. Na podstawie pomiarów profilu śladów wytarcia powstałych podczas testu „pin-on-disc”, warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/MW oraz spiekanej metodą HIP stali szybko tnącej PMHS6-5-3 (ASP23) należy stwierdzić, że głębokość śladu wytarcia węglিকostali HS12-1-5-5/MW przedstawiona na rysunku 4.91 jest mniejsza od głębokości śladu wytarcia na stali PMHS6-5-3 (ASP23) przedstawionego na rysunku 4.92. Badania przeprowadzone na mikroskopie konfokalnym



**Rysunek 4.93.** Profil śladu wytarcia a) węglিকowej warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/MW, b)stali szybko tnącej PMHS6-5-3-8 z powłoką TiN



**Rysunek 4.92.** Porównanie pola powierzchni przekrojów śladów wytarcia materiałów powstałych podczas badania metodą „pin-on-plate”

wykazały, że średnia głębokość śladu wytarcia w stali komercyjnej PMHS6-5-3 jest większa o około 10  $\mu\text{m}$ . Przedstawione wyniki odnoszą się do drogi tarcia wynoszącej 600 m.

Na podstawie profili śladów wytarcia powstałych podczas testu „pin-on-plate”, węglkostalowej warstwy powierzchniowej o strukturze gradientowej HS12-1-5-5/MW oraz spiekanej metodą HIP stali szybko tnącej PMHS6-5-3-8, pokrywanej metodą PVD powłoką TiN o grubości 3,8  $\mu\text{m}$  i mikrotwardości 2200 HV należy stwierdzić, że nieznacznie lepszymi własnościami charakteryzuje się materiał gradientowy, wytworzony metodą formowania bezciśnieniowego proszku (rys. 4.93). Analizując pole powierzchni przekroju śladu wytarcia dla każdego badanego materiału metodą „pin-on-plate” można stwierdzić, że najmniejszym zużyciem tarciovym cechuje się węglkostalowa warstwa powierzchniowa HS6-5-2/MW oraz stal PMHS6-5-3-8 pokrywana powłoką TiN. Większym polem powierzchni przekroju śladu wytarcia charakteryzuje się węglkostalowa warstwa powierzchniową HS6-5-2/MW formowana wtryskowo i spiekana. Porównywalną do niej odpornością na zużycie tarciove cechuje się stal PMHS6-5-3, natomiast najgorszymi własnościami charakteryzuje się klasycznie odlewana stal HS6-5-2 (rys. 4.94).