13. Warstwy powierzchniowe gradientowych materiałów narzędziowych

Poprawa własności materiałów narzędziowych, a zwłaszcza korzystne połączenie bardzo dużej odporności powierzchni na zużycie ścierne z relatywnie wysoką ciągliwością rdzenia materiałów stosowanych na narzędzia wykrojnikowe i do obróbki plastycznej na gorąco, narzędzia skrawające kształtowe o odpowiednio dużej ciągliwości oraz na wysokowydajne narzędzia do skrawania z bardzo dużymi szybkościami, nie są możliwe do osiągnięcia przez zastosowanie materiałów konwencjonalnych. Celowe jest zatem wykorzystanie różnych nowoczesnych procesów technologicznych wytwarzania **gradientowych materiałów narzędziowych**, w tym laserowego wtapiania i stopowania, spiekania metodami metalurgii proszków, w tym m.in. przez formowanie wtryskowe proszku PIM oraz osadzania powłok z fazy gazowej PVD, m.in. w połączeniu ze shybrydyzowaną z tym procesem jarzeniową obróbką cieplno-chemiczną. W gradientowych materiałach narzędziowych z udziałem żelaza warstwy powierzchniowe wykazują zróżnicowane grubości i strukturę zmieniającą się na grubości warstwy wraz ze zmianą składu chemicznego lub składu fazowego materiału. W zależności od technologii wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych dobranych odpowiednio do zakresu zastosowania narzędzi, grubość ich warstwy powierzchniowej jest zawarta w zakresie $10^{-3} \div 10^{-6}$ m. Materiały te coraz częściej są uważane za oddzielną klasę materiałów inżynierskich, chociaż ciągle są stosowane w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej i dotychczas jedynie w nielicznych przypadkach spotkały się z zastosowaniami w praktyce przemysłowej [1, 2, 61].

Stopowanie i wtapianie laserowe podłoża z różnych stali narzędziowych stopowych, zwłaszcza do pracy na gorąco, ale również do pracy na zimno, a nawet szybkotnących, zapewnia najwyższej jakości warstwy wierzchnie o grubości 0,1÷1,5 mm i bardzo wysokiej jakości ich połączenia z podłożem, możliwe do wykorzystania dla sporej części narzędzi wytwarzanych z tolerancją wymiarową poniżej 0,1÷0,5 mm, gdy kryterium wymiarowe trwałości nie przekracza 0,5÷1,0 mm. Podwyższona odporność na zużycie ścierne, własności mechaniczne, trybologiczne, a także bardzo wysoka odporność na zmęczenie cieplne, którą wykazują te materiały, możliwe są do uzyskania w szczególności przez stopowanie cząstkami węglików NbC, TaC, TiC, VC i WC. Nie tylko właściwy dobór proszku ceramicznego użytego do

stopowania, lecz także jego rozmieszczenie oraz udział objętościowy w osnowie, dobierane w wyniku różnych operacji technologicznych, decydują o własnościach użytkowych gotowego produktu. Kształtowanie gradientowej struktury tą metodą prowadzi do uzyskania własności warstwy wierzchniej niemożliwych do osiągnięcia w wyniku konwencjonalnych procesów technologicznych, np. obróbki cieplnej [61, 63, 64, 66].

Metodą laserowego wtapiania i stopowania otrzymuje się warstwy drobnokrystaliczne przesycone węglem i innymi pierwiastkami pochodzącymi z rozpadu cząstek faz ceramicznych stosowanych do stopowania, charakteryzujące się dużą różnorodnością chemiczną i czystością metalurgiczną, co w konsekwencji szybkiej krystalizacji w wyniku krzepnięcia metalu prowadzi do gradientowej zmiany twardości i własności użytkowych warstwy wierzchniej tak wytworzonych materiałów. Temperatura przetapiania podłoża stalowego dochodzi do 3400°C. Jest to przyczyną superszybkich przemian fazowych wpływających na mechanizm strukturalny kształtowania warstw wierzchnich poddanych obróbce laserowej. Następuje wówczas silna cyrkulacja ciekłego metalu, a po przejściu wiązki laserowej gwałtowne krzepnięcie. Szybka krystalizacja prowadzi do zróżnicowania struktury w przekroju strefy przetopionej i charakterystycznej dla tych obszarów wielokrotnej zmiany kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Znacznie mniejsza wielkość kryształów w tej strefie, w porównaniu do centralnej części przetopienia, jest związana z inicjowaniem procesu krzepnięcia na nierozpuszczonych węglikach i częściowo przetopionych ziarnach materiału rodzimego. Kolejne etapy wzrostu kryształów (komórkowo-dendrytyczny i dendrytyczny) są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji, bowiem kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury, ponieważ cała objętość materiału obrabianego elementu przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania. W obszarze centralnym strefy przetopionej, gdzie odprowadzanie ciepła następuje we wszystkich kierunkach, tworzy się struktura drobnych, równoosiowych kryształów z siatką węglików. Wzrost mocy lasera powoduje częściowe ich rozpuszczenie w osnowie badanej stali, a w stopowanej warstwie wierzchniej miejscowe stężenie niobu, tantalu, wanadu, tytanu i/lub wolframu przekracza stężenia równowagowe. Wprowadzone do stali węgliki są obecne jedynie w strefie przetopionej, jednak ich udział wzrasta na granicach dendrytów. Wraz ze zwiększeniem mocy lasera występuje zawirowanie linii kapilarnych, które zaczynają się ze sobą łączyć, a pojawiające się konglomeraty węglików

układają się w charakterystyczne zawirowania. Osnowę warstwy wierzchniej tych materiałów gradientowych po stopowaniu stanowi martenzyt listwowy o dużej gęstości dyslokacji. Listwy martenzytu są bardzo drobne, o nieregularnym kształcie i w bardzo dużym stopniu są zbliźniaczone. W martenzycie warstwy wierzchniej stali stopowanych znajdują się również drobne węgliki typu M_3C, M_7C_3 lub M_4C_3, w zależności od rodzaju węglików użytych do stopowania, wydzielone w stanie stałym i rozmieszczone głównie na granicach listew martenzytu oraz na granicach bliźniaczych [61, 63-65].

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

- krystalizację warstwy wierzchniej stali stopowych narzędziowych po laserowym przetapianiu i związane z tym uzyskanie struktury martenzytu listwowego o dużej gęstości dyslokacji,
- utwardzanie dyspersyjne warstwy wierzchniej przez wtopione lub częściowo rozpuszczone węgliki NbC, TaC, TiC, VC lub WC,
- wzbogacenie warstwy wierzchniej w dodatki stopowe pochodzące z rozpuszczających się węglików,
- utwardzanie wydzieleniowe przez nowo wydzielone węgliki [66].

Zwiększenie mocy lasera powoduje zmniejszenie udziału nierozpuszczonych węglików utwardzających dyspersyjnie przetopioną osnowę warstwy wierzchniej stali. W wyniku tego następuje zwiększenie twardości powierzchni analizowanych materiałów nawet do ok. 1400 HV0,01 oraz poprawa własności trybologicznych warstwy wierzchniej tak wytworzonych materiałów gradientowych, w porównaniu do analogicznych własności stali konwencjonalnie obrobionej cieplnie. Dodatkowo występuje gradientowy spadek mikrotwardości w warstwie wierzchniej przy stopowaniu węglikami. Pojawienie się obszaru o wyraźnym spadku twardości do 500÷600 HV0,01, jest wynikiem utworzenia się strefy materiału odpuszczonego podczas obróbki laserowej, nagrzanego do temperatury wyższej od temperatury odpuszczania. Wytworzone w ten sposób materiały gradientowe mogą być stosowane do produkcji lub regeneracji narzędzi, zwłaszcza stosowanych do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco [114-115].

Kolejna grupa gradientowych materiałów narzędziowych na bazie żelaza obejmuje stale szybkotnące o tradycyjnym składzie chemicznym wzmacniane powierzchniowo na grubości

0,1÷1 mm twardymi fazami węglikowymi, azotkowymi i/lub tlenkowymi, np. typu NbC, VC, WC, TiC, TiN, VN, BN, Al_2O_3 i ZrO_2, otrzymywane metodami metalurgii proszków, o podwyższonych własnościach mechanicznych oraz zwiększonej odporności na zużycie ścierne i erozyjne, w tym również w podwyższonej temperaturze pracy, w porównaniu do konwencjonalnych i spiekanych stali szybkotnących, przy jednocześnie zapewnionej relatywnie dużej ciągliwości rdzenia, właściwej dla stali szybkotnącej [117, 118]. Zastosowane twarde fazy ceramiczne wzmacniające materiał w obszarze warstwy wierzchniej, zwiększają jej twardość i odporność na zużycie ścierne, w stosunku do bardziej ciągliwego rdzenia ze stali szybkotnącej. Struktura tak wytworzonego materiału cechuje się gradientem liniowym składu chemicznego i fazowego, przechodząc od struktury charakterystycznej dla typowej stali szybkotnącej w rdzeniu materiału do struktury węglikostali, stanowiącej warstwę wierzchnią (plansza **6**). Możliwe jest również wzmacnianie warstwy powierzchniowej proszkami wyżej stopowych stali szybkotnących [119].

Odmianą wymienionych gradientowych materiałów narzędziowych, lecz o niższych własnościach powierzchniowych, jest materiał uzyskiwany przez spiekanie mieszaniny proszków żelaza i grafitu o składzie chemicznym odpowiadającym stali niestopowej lub proszku stali niestopowej, powierzchniowo wzbogacany proszkiem stali szybkotnącej, o udziale wzrastającym w miarę zbliżania się do powierzchni. Warstwę wierzchnią, odporną na zużycie ścierne, stanowi wówczas stal szybkotnąca, a rdzeń stal niestopowa. Celem wytwarzania materiału gradientowego o tak dobranym składzie chemicznym i strukturze jest obniżenie zużycia stali szybkotnącej i zwiększenie ciągliwości rdzenia takiego materiału narzędziowego [117].

Kolejna grupa technologii kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych dotyczy metod metalurgii proszków. Możliwe jest wytwarzanie materiałów narzędziowych na bazie tradycyjnych stali szybkotnących i węglików spiekanych typu WC o osnowie kobaltowej, wzmacnianych powierzchniowo twardymi fazami węglikowymi i azotkowymi typu NbC, VC, TiC, TiN, VN i BN na grubości 0,1÷1 mm, i spowodowanym przez to podwyższeniem ich własności mechanicznych, odporności na zużycie ścierne i erozyjne, w tym również w podwyższonej temperaturze pracy, przy jednoczesnym zapewnieniu dużej ciągliwości właściwej dla osnowy, czyli stali szybkotnącej lub kobaltu [111-113, 117-119].

W celu uzyskania gradientu struktury i własności wytwarzanych materiałów stosowane są różne techniki formowania mieszanin proszków. Należą do nich prasowanie w matrycy jednoosiowej jednostronnej, prasowanie izostatyczne na zimno, formowanie niskociśnieniowe

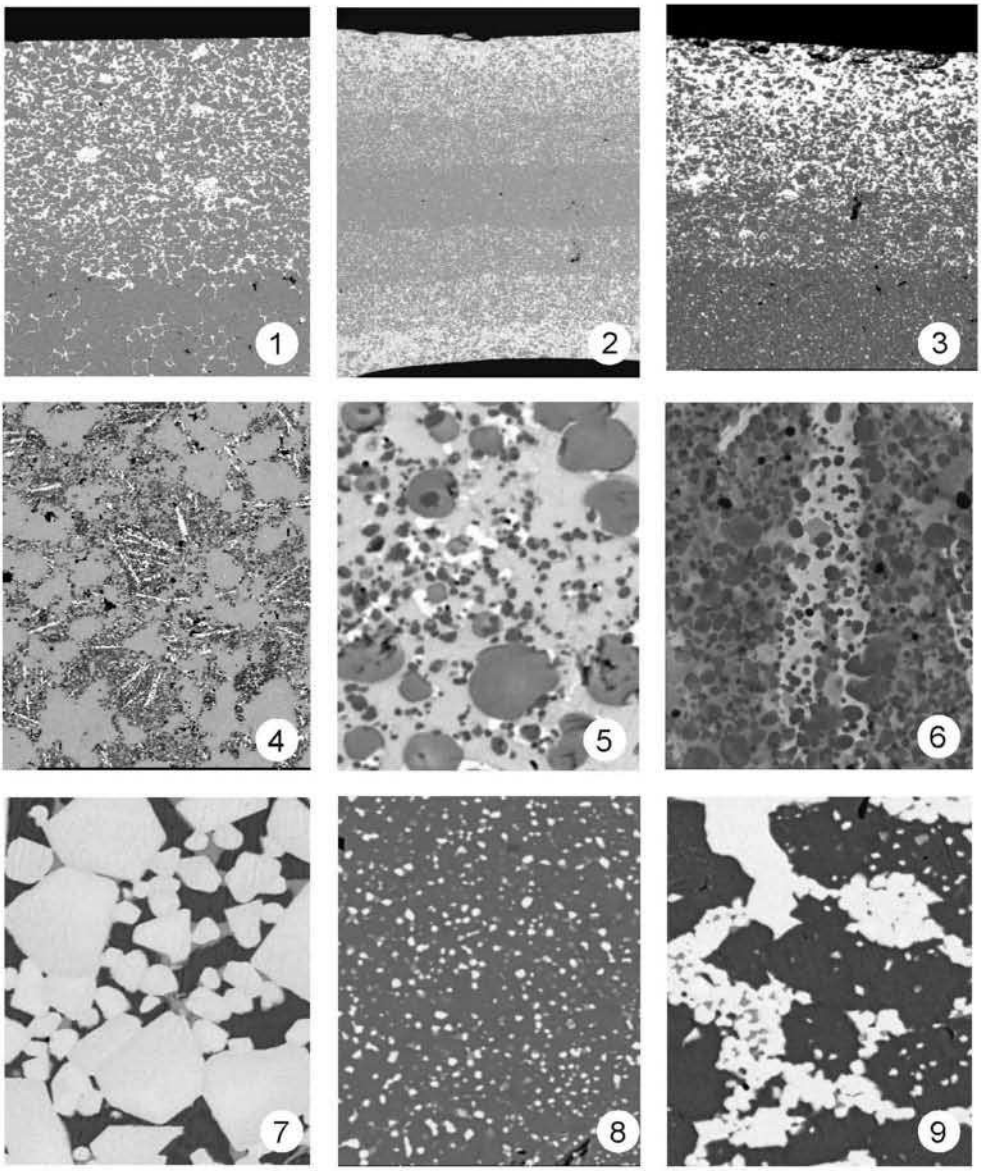
gęstwy polimerowo-proszkowej, formowanie wibracyjne i dogęszczanie w matrycy zamkniętej oraz formowanie sedymentacyjne, przy czym najbardziej korzystna jest metoda klasycznego prasowania w matrycy zamkniętej przez sekwencyjne zasypywanie matryc mieszaninami proszków, o udziale twardych faz ceramicznych rosnącym w kierunku warstwy wierzchniej, stanowiącej powierzchnię roboczą narzędzia. Uformowane kształtki są następnie spiekane w próżni lub w atmosferze gazów ochronnych. Struktura wyprasek otrzymywanych przez sekwencyjne zasypywanie matryc mieszaninami proszków ma charakter warstwowy, jednak procesy transportu masy występujące w wysokiej temperaturze podczas spiekania, umożliwiają otrzymanie spieku o praktycznie liniowym gradiencie składu chemicznego [52].

Zastosowanie formowania niskociśnieniowego gęstwy polimerowo-proszkowej jest natomiast szczególnie istotne ze względów ekonomicznych. Ograniczenia tej metody wynikają z konieczności degradacji termicznej polimeru w gęstwie polimerowo-proszkowej oraz jej kontroli, co może skutkować lokalnym zwiększeniem stężenia węgla, obniżeniem temperatury spiekania, rozrostem węglików lub nawet nadtopieniem obszarów bogatych w węgiel i dodatki stopowe obniżające temperaturę solidus [118].

Twardość analizowanej grupy gradientowych materiałów narzędziowych w stanie po odpuszczaniu jest o ok. 2÷3 HRC wyższa, w stosunku do twardości materiału w stanie hartowanym, co jest związane z efektem twardości wtórnej, wynikającym z zastosowania stali szybkotnącej jako osnowy tych materiałów [41-43].

Kolejna grupa technologii wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych z udziałem żelaza dotyczy nanoszenia powłok gradientowych typu (Ti,Al)N, Ti(C,N), (Ti,Al,Si)N i (Al,Ti,Si)N o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni na podłoże z konwencjonalnych lub spiekanych stali narzędziowych, chociaż najczęściej obejmuje ona pozostałe spiekane materiały narzędziowe, w tym węgliki spiekane, cermetale oraz tlenkową i azotkową ceramikę narzędziową z sialonami włącznie (plansze 3 i 4). Grubość warstwy gradientowej w tych przypadkach obejmuje zwykle 3÷5 μm. Technologia ta zapewnia znaczące polepszenie własności użytkowych materiałów narzędziowych i zwiększenie trwałości narzędzi, m.in. przez wyeliminowanie wzmożonego zużycia korozyjnego, występującego podczas stosowania tych materiałów.

Powłoki gradientowe PVD, np. (Ti,Al,Si)N lub Ti(C,N) mogą charakteryzować się płynną zmianą składu chemicznego w kierunku od podłoża do powierzchni powłoki, lub mogą być wykonywane jako warstwowe, jak np. (Ti,Al,Si)N. Nanoszenie przeciwzużyciowych powłok



Plansza 6. *Struktura warstw materiału gradientowego o osnowie stali szybkotnącej HS6-5-2 wzmacnianej węglikiem WC lub VC, badana w mikroskopie świetlnym 1) z warstwą wierzchnią zawierającą 10% WC, po spiekaniu w piecu próżniowym (PP) w 1270°C, pow. 400x; 2) z warstwą wierzchnią zawierającą 25% WC, PP w 1230°C, pow. 400x; 3) z warstwą wierzchnią zawierającą 25% WC, PP w 1210°C, pow. 400x; 4) warstwy wierzchniej zawierającej 25% VC, po spiekaniu w piecu z atmosferą N_2 + 5% H_2 (AZ) w 1250°C, pow. 300x; badana w mikroskopie elektronowym skaningowym: 5) warstwy wierzchniej zawierającej 25% VC, AZ w 1250°C, pow. 2500x; 6) warstwy wierzchniej zawierającej 25% VC, AZ w 1250°C, pow. 2000x; 7) warstwy wierzchniej zawierającej 25% WC, PP w 1230°C, pow. 2000x; 8) warstwy podłoża ze stali szybkotnącej, PP w 1210°C, pow. 2000x; 9) warstwy wierzchniej zawierającej 10% WC, PP w 1230°C, pow. 2000x*

gradientowych typu (Ti,Al)N, Ti(C,N), (Ti,Al,Si)N i (Al,Ti,Si)N m.in. na stale narzędziowe powoduje znaczące zwiększenie ich odporności na zużycie ścierne, co bezpośrednio wpływa na znaczne zwiększenie trwałości w stosunku do wykonanych z materiałów konwencjonalnych. Naniesienie wymienionych powłok wpływa na znaczący wzrost twardości warstwy wierzchniej. Wszystkie naniesione powłoki charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża. Bardzo dobra przyczepność powłok PVD do podłoża jest spowodowana nie tylko przez dobrą adhezję, jak sądzono dotychczas, ale również przez dyfuzyjne przemieszanie pierwiastków w strefie przejściowej, między podłożem a powłoką, przy dwóch równocześnie możliwych strumieniach dyfuzji, tj. pierwiastków tworzących powłoki do podłoża oraz węgla, a jeszcze lepiej azotu (a może także niektórych metali) od podłoża do powłoki. Stąd bardzo dobre rezultaty uzyskuje się w wyniku hybrydyzacji wymienionej technologii z uprzednim azotowaniem, najlepiej jonizacyjnym, powierzchni np. stali szybkotnących i to zarówno konwencjonalnych, jak i spiekanych oraz stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco i na zimno. Grubość całkowita hybrydowej gradientowej warstwy powierzchniowej sięga wówczas kilkudziesięciu μm i zwykle nie przekracza 100 μm [1, 2].