

# OPEN ACCESS LIBRARY



Scientific International Journal of the World Academy  
of Materials and Manufacturing Engineering  
publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials

**Volume 7 (13) 2012**

**Grzegorz Matula**

## **Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane**



# OPEN ACCESS LIBRARY

Scientific International Journal of the World Academy  
of Materials and Manufacturing Engineering  
publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials **Volume 7 (13) 2012**

## Editor-in-Chief

Prof. Leszek A. Dobrzański – Poland

## Editorial Board

Prof. Gilmar Batalha – Brazil  
Prof. Emin Bayraktar – France  
Prof. Rudolf Kawalla – Germany  
Prof. Klaudiusz Lenik – Poland  
Prof. Petr Louda – Czech Republic  
Prof. Cemal Meran – Turkey  
Prof. Stanisław Mitura – Poland  
Prof. Piotr Niedzielski – Poland  
Prof. Jerzy Nowacki – Poland  
Prof. Ryszard Nowosielski – Poland  
Prof. Jerzy Pacyna – Poland

Prof. Peter Palček – Slovak Republic  
Prof. Zbigniew Rdzawski – Poland  
Prof. Maria Richert – Poland  
Prof. Maria Helena Robert – Brazil  
Prof. Mario Rosso – Italy  
Prof. Stanislav Rusz – Czech Republic  
Prof. Yuriy I. Shalapko – Ukraine  
Prof. Božo Smoljan – Croatia  
Prof. Mirko Soković – Slovenia  
Prof. Zinoviy Stotsko – Ukraine  
Prof. Leszek Wojnar – Poland

## Patronage



World Academy of Materials and Manufacturing Engineering



Association of Computational Materials Science and Surface Engineering



Institute of Engineering Materials and Biomaterials of the Silesian University  
of Technology, Gliwice, Poland

## Abstracting services

Journal is cited by Abstracting Services such as:



The Directory of Open Access Journals

## Reading Direct

This journal is a part of Reading Direct, the free of charge alerting service which sends tables of contents by e-mail for this journal and in the promotion period also the full texts of monographs. You can register to Reading Direct at

[www.openaccesslibrary.com](http://www.openaccesslibrary.com)

## Journal Registration

The Journal is registered by the Civil Department of the District Court in Gliwice, Poland

## Publisher



International OCSCO World Press  
Gliwice 44-100, Poland, ul. S. Konarskiego 18a/366  
e-mail: [info@openaccesslibrary.com](mailto:info@openaccesslibrary.com)

Bank account: Stowarzyszenie Komputerowej Nauki o Materiałach i Inżynierii Powierzchni

Bank name: ING Bank Śląski

Bank address: ul. Zwycięstwa 28, 44-100 Gliwice Poland

Account number/ IBAN CODE: PL 76105012981000002300809767

Swift code: INGBPLPW

Gliwice

© 2012 International OCSCO World Press. All rights reserved

© The paper used for this Journal meets the requirements of acid-free paper Printed in Poland





Grzegorz Matula

**Gradientowe warstwy  
powierzchniowe  
z węglkostali narzędziowych  
formowane bezciśnieniowo  
i spiekane**



## Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane

### OPINIODAWCY:

**Prof. dr hab. inż. Janusz Konstanty**  
(Akademia Górniczo-Hutnicza – Kraków)

**Prof. dr hab. inż. Jerzy Nowacki**  
(Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny – Szczecin)

### REDAKCJA TECHNICZNA:

**Mgr inż. Justyna Hajduczek**  
(Politechnika Śląska – Gliwice)

### ŹRÓDŁO FINANSOWANIA:

Koszty druku książki pokryto w ramach pracy naukowo-badawczej BK-201/RMT1/2011 pod tytułem „Struktura i własności materiałów inżynierskich w zależności od procesów technologicznych wytwarzania i przetwórstwa oraz obróbki cieplnej i powierzchniowej” wykonanej w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej

ISSN 2083-5191

ISBN 978-83-63553-04-3

EAN 9788363553043

## Spis treści

<b>Streszczenie</b> .....	5
<b>Abstract</b> .....	7
<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń</b> .....	9
<b>1. Wprowadzenie</b> .....	11
<b>2. Rola materiałów narzędziowych i wybrane kierunki ich rozwoju</b> .....	15
2.1. Ogólny wpływ metalurgii proszków na rozwój i kształtowanie materiałów narzędziowych .....	15
2.2. Technologie formowania gęstw polimerowo-proszkowych i spiekania .....	21
<b>3. Cel i zakres pracy</b> .....	36
3.1. Teza pracy .....	36
3.2. Analizowane technologie .....	39
3.3. Materiał do badań .....	41
3.4. Metodyka badań .....	46
<b>4. Wyniki badań oraz ich dyskusja</b> .....	54
4.1. Wyniki badań materiałów z warstwami powierzchniowymi formowanymi bezciśnieniowo .....	54
4.1.1. Wpływ lepiszcza i warunków degradacji na własności spieków .....	54
4.1.2. Wyniki badań strukturalnych .....	57
4.2. Wyniki badań materiałów formowanych wtryskowo .....	72
4.2.1. Wyniki badań własności gęstwy polimerowo-proszkowej .....	72
4.2.2. Symulacja formowania wtryskowego z wykorzystaniem programu Cadmold i dobór warunków procesu .....	80
4.2.3. Wyniki badań degradacji cieplnej i rozpuszczalnikowej lepiszcza .....	86
4.2.4. Wyniki badań struktury i własności mechanicznych w zależności od warunków degradacji i spiekania .....	92
4.3. Wyniki badań materiałów prasowanych w matrycy .....	105
4.3.1. Wyniki badań własności mieszaniny proszków .....	105
4.3.2. Wyniki badań struktury materiałów prasowanych i spiekanych .....	107
4.4. Własności mechaniczne opracowanych materiałów narzędziowych .....	117
<b>5. Podsumowanie i wnioski</b> .....	126
<b>Literatura</b> .....	134



## Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane

Grzegorz Matula

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska,

ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska

Adres korespondencyjny e-mail: grzegorz.matula@polsl.pl

### Streszczenie

**Cel:** Celem niniejszej monografii jest opracowanie materiałów narzędziowych będących wynikiem koncepcji połączenia inżynierii powierzchni jako dziedziny wiedzy i technologii jaką jest metalurgia proszków. Wynikiem tego są wytworzone materiały o gradientowych, węglkostalowych warstwach powierzchniowych na podłożu stalowym, łączące wykluczające się własności mechaniczne takie jak wysoka twardość warstwy powierzchniowej i ciągliwość narzędzia. Do wytworzenia materiałów zastosowano trzy techniki formowania proszków z których autorska metoda formowania bezciśnieniowego jest najlepsza, z uwagi na własności gotowego narzędzia. Opracowanie i zastosowanie nowej technologii formownia bezciśnieniowego, możliwe jest dzięki wyjaśnieniu wpływu polimerowego lepiszcza, stosowanego w nowoczesnych metodach formowania proszków, oraz węgla pochodzącego z jego degradacji na aktywację procesu spiekania. Możliwość zastosowania nowoczesnych technik formowania proszków, w szczególności techniki formowania bezciśnieniowego powłok, została oceniona na podstawie analizy kompleksowych badań, począwszy od doboru składników, warunków homogenizacji mieszaniny, formowania i degradacji lepiszcza, a także przemian strukturalnych podczas spiekania oraz obróbki cieplnej.

**Projekt/metodologia/podejście:** Do wytworzenia opracowanych materiałów narzędziowych zastosowano nowoczesne technologie formowania proszków, tj. formowanie wtryskowe i bezciśnieniowe oraz klasyczne prasowanie. Technologie wykorzystujące lepiszcze, są znane i szeroko stosowane w produkcji elementów z materiałów polimerowych. Głównie polimery termoplastyczne, mają duże znaczenie podczas formowania proszków i pełnią rolę lepiszcza obniżającego lepkość i umożliwiające formowanie gęstwy polimerowo-proszkowej. Na każdym etapie wytwarzania prowadzono szczegółowe badania struktury i własności otrzymanych półproduktów, które obejmowały badania własności technologicznych mieszanin proszków i polimerowo-proszkowych, własności reologicznych, dobór warunków wyciskania oraz formowania wtryskowego i bezciśnieniowego. Dobór optymalnych warunków formowania wtryskowego proszku został poprzedzony modelowaniem tego procesu z wykorzystaniem programu Cadmold, szeroko stosowanego do modelowania procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych. Wykonano badania wpływu degradacji rozpuszczalnikowej i cieplnej lepiszcza na wzrost stężenia węgla oraz dobrano na tej podstawie całkowity cykl procesu degradacji i spiekania materiałów formowanych wtryskowo lub bezciśnieniowo. Spiekanie

prowadzono w warunkach próżni lub atmosfery ochronnej, która pozwala na bezpośrednie hartowanie materiału z temperatury spiekania. Próbki hartowane z temperatury spiekania jak również klasycznie hartowane z temperatury austenitzowania poddano trzykrotnemu odpuszczaniu, zapewniając maksymalną twardość warstwy powierzchniowej. Badania własności mechanicznych obejmowały pomiar twardości, wytrzymałości na zginanie oraz określenie odporności na zużycie ściernie. W celu określenia wpływu temperatury i atmosfery podczas spiekania na rodzaj i wielkość wydzieleni węglkowych i węglikoazotkowych przeprowadzono szczegółowe badania strukturalne. Ponadto określono udział austenitu szczątkowego po hartowaniu i odpuszczaniu.

**Osiągnięcia:** Oryginalnym osiągnięciem jest opracowanie metody formowania gęstwy polimerowo-proszkowej do wytwarzania powłok, które w wyniku degradacji lepiszcza i spiekania tworzą jednorodne lub gradientowe węglkostalne warstwy powierzchniowe na gotowym lub wytwarzanym w tym samym procesie technologicznym podłożu stalowym. Materiały narzędziowe wytworzone tą metodą charakteryzują się wysoką ciągliwością rdzenia stalowego oraz wysoką twardością warstwy powierzchniowej.

**Ograniczenia badań/zastosowań:** Założeniem techniki formowania wtryskowego proszku, jest formowanie małych elementów o złożonych kształtach i dlatego technologia ta nie jest przewidziana do wytwarzania dużych gabarytowo narzędzi. W przypadku formowania bezciśnieniowego powierzchniowych warstw z węglkostali na rdzeniu stalowym lub w przypadku regeneracji powierzchni zużytego narzędzia, ograniczenia wynikają jedynie z wielkości komory urządzenia grzewczego i konieczności nagrzewania całego obrabianego elementu.

**Praktyczne zastosowania:** Przewiduje się, że opracowane i wytworzone nowej generacji materiały narzędziowe, wypełnią lukę pod względem własności mechanicznych pomiędzy relatywnie ciągliwymi stalami szybko tnącymi i kruchymi węglkami spiekany. Nowo opracowana metoda może być wykorzystana w warunkach produkcji masowej lub jednostkowej pozwalającej np. na regenerację zużytych powierzchni kosztownych narzędzi. Możliwości aplikacyjne technik formowania proszków do wytwarzania materiałów lub jedynie węglkostalnych warstw powierzchniowych o strukturze gradientowej wydają się być szersze niż tylko do materiałów narzędziowych. Otrzymane rozwiązania mogą mieć również zastosowanie dla elementów maszyn i urządzeń pracujących w warunkach zużycia tarcowego.

**Oryginalność/wartość:** Zastosowanie nowoczesnych technik formowania proszków, w szczególności formowania bezciśnieniowego oraz spiekania w atmosferze przepływającej mieszaniny azot-wodór, pozwala na wytwarzanie materiałów narzędziowych o strukturze warstwowej lub gradientowej, o wielokierunkowym, rosnącym udziale twardych faz węglkowych lub węglikoazotkowych. Mimo dużego zainteresowania materiałami o strukturze gradientowej, umożliwiającymi łączenie twardości i ciągliwości narzędzi, oprócz technik PVD i CVD nie opracowano dotychczas taniej i względnie prostej metody otrzymywania narzędzi o strukturze warstwowej lub gradientowej.

**Słowa kluczowe:** Formowanie wtryskowe proszku; Formowanie bezciśnieniowe; Spiekanie; Obróbka cieplna; Materiały narzędziowe; Materiały gradientowe; Węglkostale

**Cytowania tej monografii powinny być podane w następujący sposób:**

G. Matula, Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane, Open Access Library, Volume 7 (13) (2012) 1-144.

## Gradient surface layers from tool cermets formed pressurelessly and sintered

Grzegorz Matula

Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology,  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

Corresponding e-mail address: grzegorz.matula@polsl.pl

### *Abstract*

**Goal:** *The goal of this monograph is development of the tool materials being the outcome of the concept of merging the surface engineering as the domain of knowledge with technology which is the powder metallurgy. The result are the fabricated materials with the gradient, cermet surface layers on steel substrate, combining the mutually exclusive mechanical properties like the high surface hardness and ductility of a tool. Three powder forming techniques were used for fabrication of the materials, out from which the authorial pressureless forming method is the best one, owing to properties of the completed tool. Development and implementation of the new pressureless forming method is possible thanks to elucidation of the effect of the polymer binding agent used in the contemporary powder forming methods and carbon from its degradation on activation of the sintering process. Feasibility of employing the modern powder forming methods, and especially of the pressureless coatings forming technique, was assessed based on analysis of the complex technological tests, including selection of components, conditions of mix homogenisation conditions, forming, and binding agent degradation, and also investigation of the structural transformations during sintering and heat treatment.*

**Project/methodology/approach:** *Modern powder forming technologies were used for fabrication of the developed tool materials, e.g., powder injection moulding, pressureless forming, and classic compacting. Technologies employing the binding agent are known and widely used in production of elements from polymer materials. Mostly the thermoplastic polymers are of significant importance during moulding of powders and play a role of the binding agent reducing viscosity and making forming the polymer-powder slurry possible. Detailed structure examinations and tests of properties of the obtained semiproducts were carried out at every fabrication stage, including tests of the technological properties of powder- and polymer-powder mixtures, their rheological properties, selection of the extrusion- and injection moulding and pressureless forming conditions. Selection of the optimum powder injection moulding conditions was preceded by modelling of this process using Cadmold program, widely used for modelling of injection moulding of the thermoplastic materials. Investigations were made on the effect of the solvent- and thermal degradation of the binding agent on growth of carbon concentration, which was the base for working out the complete debinding and sintering process cycle for the injection moulded- or pressurelessly formed materials.*



Sintering was carried out in the vacuum or protective atmosphere conditions, which makes direct material hardening possible from the sintering temperature. Specimens hardened from the sintering temperature, and also hardened classically from the austenitizing temperature were subjected to triple tempering, ensuring the maximum surface hardness. Testing of mechanical properties encompassed hardness testing, bending strength testing, and determining the abrasion wear resistance. Detailed structural examinations were carried out to determine the effect of temperature and atmosphere during sintering on type and size of the carbide- and carbonitride precipitations. Moreover, retained austenite portion was determined after hardening and tempering.

**Achievements:** The original achievement is development of the method of the polymer-powder slurry moulding for fabrication of coatings which, because of the binding agent degradation and sintering, form the homogeneous or gradient cermet surface layers (CSL) on the steel substrate- completed or fabricated in the same technological process. Tool materials fabricated with this method are characteristic of high ductility of the steel core and high hardness of the surface layer.

**Limitations of research/applications:** The assumption of the powder injection moulding technique is forming of the small elements with complex shapes and, therefore, this technology is not designed for fabrication of tools with the big overall dimensions. In case of the pressureless forming of the surface layers from cermets on the steel core or in case of regeneration of the tool worn out, the limitations come only from the heating device chamber size and the necessity to heat up the entire treated element.

**Practical applications:** It is anticipated that the worked out and fabricated tool materials of the new generation will fill a gap in respect of the mechanical properties between the relatively ductile high-speed steels and the brittle sintered carbides. The newly developed method may be used in the mass- or piece production conditions making, e.g., regeneration possible of the costly tools' surfaces. The application potential of the powders forming techniques for constituting materials or only CSL with the gradient structure seems to be more extensive than for the tool materials alone. The solutions obtained may also find applications for elements of machines and equipment operated in the abrasion wear conditions.

**Originality/value:** Employment of the modern powders forming techniques, and especially of the pressureless forming and sintering in the flowing nitrogen-hydrogen mixture atmosphere, makes it possible to fabricate tool materials with the layered or gradient structure with the multidirectional growing portion of the hard carbide- or carbonitride phases. In spite of the great interest in materials with gradient structure making merging hardness and ductility of tools possible, apart from the PVD and CVD techniques no inexpensive and relatively simple method was developed so far to obtain tools with the layered or gradient structure.

**Keywords:** Powder injection moulding; Pressureless forming; Sintering; Heat treatment; Tool materials; Gradient materials; Cermets

**Reference to this monograph should be given in the following way:**

G. Matula, Gradient surface layers from tool cermets formed pressurelessly and sintered, Open Access Library, Volume 7 (13) (2012) 1-144 (in Polish).

## Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

- ASP23 – stal szybko tnąca spiekana z gatunku HS6-5-3 wytwarzana metodą prasowania izostaticznego na gorąco,
- CMC (ang. Ceramic Matrix Composite) – kompozyty o osnowie ceramicznej,
- $C_E$  – współczynnik ekwiwalentu węgla,
- DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) – różnicowa kalorymetria skaningowa,
- EBSD (ang. Electron Backscatter Diffraction) – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych,
- EDS (ang. Energy Dispersion Spectroscopy) – spektroskopia energii,
- HDPE – polietylen o wysokiej gęstości,
- MW – mieszanina węglików WC, TiC, TaC i NbC (ang. Tetra Carbides), o udziale objętościowym wynoszącym odpowiednio 47, 14, 33, 6%,
- MMC (ang. Metal Matrix Composite) – kompozyty o osnowie metalowej,
- M2 – Stal szybko tnąca HS6-5-2 oznaczona wg normy ASTM,
- $\mu$ PIM (ang. Micro Powder Injection Moulding) – wytwarzanie elementów o wielkości poniżej 1 mm przez formowanie wtryskowe proszku.
- PIM (ang. Powder Injection Moulding) – formowanie wtryskowe proszku,
- PEM (ang. Powder Extrusion Moulding) – wyciskanie proszku,
- PLF (ang. Pressureless Forming) – formowanie bezciśnieniowe,
- PM (ang. Powder Metallurgy) – metalurgia proszków, w szczególności klasyczne prasowanie w matrycy zamkniętej i spiekanie proszków,
- PP (ang. Polypropylene) – polipropylen,
- PW (ang. Parafin Wax) – parafina,
- SA (ang. Stearic Acid) – kwas stearynowy,
- Sw – współczynnik nachylenia krzywej rozkładu wielkości cząstek proszków,
- TGA (ang. Thermogravimetric Analysis) – analiza termogravimetryczna,
- TGM (ang. Tool Gradient Materials) – gradientowe materiały narzędziowe,
- T15 – Stal szybko tnąca HS12-1-5-5 oznaczona wg normy ASTM,
- WDS (ang. Wavelength Dispersion Spectroscopy) – spektroskopia długości fal,
- WWP – węglkostalowe warstwy powierzchniowe,



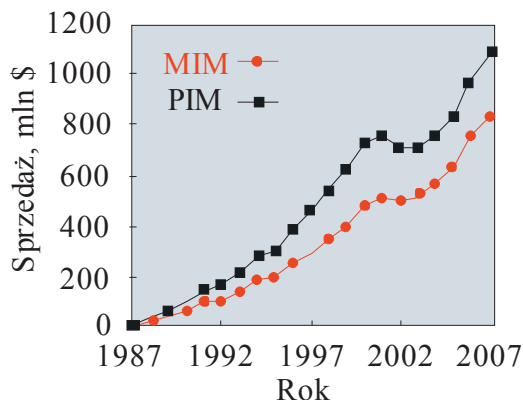


## 1. Wprowadzenie

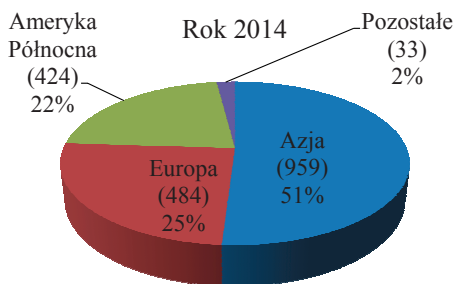
Rozwój technik wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych stwarza możliwość opracowania i wytworzenia uniwersalnych narzędzi, których niekomplementarne dotąd własności takie jak wysoka twardość i odporność na zużycie powierzchni z relatywnie wysoką ciągliwością rdzenia można łączyć dzięki nowoczesnym metodom formowania i konsolidacji proszków. Formowanie i spiekanie proszków ceramicznych lub metalowych jest wykorzystywane do produkcji wielu materiałów inżynierskich, w tym kompozytowych [11, 20, 63, 68-70, 129, 130, 132, 139, 153]. Ponadto metalurgia proszków stosowana jest wtedy, gdy klasycznego odlewania metali i stopów nie można zastosować [3, 21, 27, 28, 30, 34, 51, 60, 83, 91, 104, 109, 128, 131, 142, 161, 165, 190, 204, 208]. Metoda ta powoduje częściowe ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie obróbki skrawaniem oraz obróbki plastycznej i silnie wpływa na rozwój technologii „near-net-shape” lub przyrostowych „additive manufacturing” co wiąże się z możliwością obniżenia kosztów produkcji. W przypadku metali i stopów odlewanych konwencjonalnie, obniżenie kosztów produkcji związane jest ze zwiększeniem efektywności obróbki skrawaniem przez np. zwiększenie szybkości skrawania i zmniejszenie liczby przestojów technologicznych związanych z wymianą narzędzi, co z kolei wpływa na konieczność poszukiwania materiałów narzędziowych o lepszych właściwościach użytkowych. W tym celu wiele ośrodków naukowo-badawczych prowadzi intensywne badania nad poprawą właściwości użytkowych narzędzi [7, 8, 31, 35, 38, 46, 55, 62, 66, 80, 81, 85, 88, 97, 103, 131, 151, 189, 213]. Wyniki tych badań publikowane są w wielu czasopismach naukowych i przedstawiane na konferencjach dotyczących wyłącznie problematyki narzędzi, a wiele konferencji poświęca tym zagadnieniom specjalne sesje naukowe.

Ciągłe dążenie projektantów i wytwórców materiałów narzędziowych do zwiększenia ich właściwości skierowane jest w ostatnich latach w stronę materiałów o strukturze warstwowej lub gradientowej, których pierwowzorem są materiały występujące w środowisku naturalnym. Dzięki gradientowej strukturze ich właściwości znacznie przewyższają właściwości materiałów jednorodnych. W ten sposób rozpoczęto, inspirowane przez naturę, badania nad funkcjonalnymi materiałami gradientowymi określanymi jako FGM (ang. Functionally Gradient Materials) [72, 87, 90, 141, 162, 163]. Ich koncepcja powstała już w latach 70-tych ubiegłego stulecia, lecz pierwsze kompleksowe badania rozpoczęto pod koniec lat 80-tych w Japonii a następnie w Niemczech. Ta idea została również zastosowana do wytwarzania materiałów

narzędziowych, które czasami określa się jako narzędziowe materiały gradientowe TGM (ang. Tool Gradient Materials) [41, 44, 47]. Jako pierwsza swój sukces odniosła japońska firma Sumitomo wprowadzając na rynek cermetalowe materiały skrawające. Również w Polsce prowadzono badania materiałów o strukturze gradientowej w ramach grantu zamawianego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [42]. Projektując i badając materiały narzędziowe, niewątpliwie można zauważyć, że zastosowanie struktury warstwowej lub gradientowej narzędzia umożliwia znaczne zwiększenie jego własności użytkowych. Wydaje się, że oprócz metod PVD i CVD [45, 127] oraz natryskiwania cieplnego, które umożliwiają otrzymanie struktury warstwowej lub gradientowej jedynie samych powłok, najbardziej popularną techniką wytwarzania TGM jest ogólnie rozumiana metalurgia proszków, która w tym przypadku dotyczy również proszków ceramicznych [87, 88, 162, 163]. Nieznaczna modyfikacja klasycznego prasowania proszków w matrycy umożliwia wytworzenie materiału narzędziowego o strukturze gradientowej ciągłej lub dyskretniej w całej jego objętości. Jednym z założeń nowoczesnych technik wytwarzania materiałów spiekanych jest produkcja masowa lub wielkoseryjna. Formowanie proszków w matrycach zamkniętych, w taki sposób, by spiek charakteryzował się strukturą warstwową lub gradientową jest technologicznie trudne. Ponadto takie formowanie proszków pozwala uzyskać wypraski o nieskomplikowanych kształtach [5, 47, 163]. Elementy małogabarytowe o rozbudowanej powierzchni można natomiast wytwarzać dzięki dynamicznie rozwijającej się technologii formowania wtryskowego proszku PIM (ang. Powder Injection Moulding) [10, 13, 14, 19, 33, 37, 48, 61, 67, 79, 110, 112, 122, 125, 193]. Z uwagi na duże koszty inwestycyjne związane z koniecznością stosowania wysokiej klasy urządzeń, technologia ta jest przewidziana wyłącznie do produkcji masowej. Mimo wysokich kosztów metoda PIM rozwija się wyjątkowo szybko, zwłaszcza w Ameryce Północnej, Niemczech, Japonii a w ostatnim czasie Chinach [17, 18, 36, 37, 56-61, 107, 113, 145, 147, 148, 152, 191, 199]. Przedstawione na rysunku 1.1 dane dotyczące sprzedaży elementów wytwarzanych techniką PIM w latach od 1987 do 2007 jednoznacznie dowodzą jak silny jest rozwój tej metody. Szczególnie znaczenie ma formowanie proszku metalicznego MIM (ang. Metal Injection Moulding). Sumę sprzedanych elementów ceramicznych, metalowych i kompozytowych reprezentuje krzywa oznaczona jako PIM. Przedstawione na rysunku 1.2. prognozy na rok 2014 dotyczą formowania wtryskowego proszków metalowych z podziałem na różne regiony świata, których sumaryczna wartość wytworzonych produktów będzie wynosić 1,9 miliarda dolarów amerykańskich, a wskaźnik wzrostu wyniesie 13,9%.



**Rysunek 1.1.** Sprzedaż elementów wytworzonych metodą formowania wtryskowego proszku metalowego – MIM oraz metalowego i ceramicznego łącznie – PIM [56]



**Rysunek 1.2.** Prognozy rozwoju z podziałem na regiony świata – w nawiasie podano wartości w milionach dolarów amerykańskich [201]

Dla materiałów ceramicznych wartość produkcji i wskaźnik wzrostu będą wynosić odpowiednio 801 milionów dolarów amerykańskich i 15,2%. W głównej mierze spieki wytwarzane tą metodą charakteryzują się jednorodną strukturą, a jedynie proces spiekania [144, 171] lub wtryskiwanie sekwencyjne i natryskiwanie powłok na podłożu umożliwia otrzymanie struktury warstwowej [12, 22, 106].

Możliwość otrzymywania struktury wielowarstwowej lub gradientowej materiału narzędziowego zapewnia zaproponowana metoda formowania bezciśnieniowego powłok o rosnącym udziale twardych cząstek ceramicznych w kierunku powierzchni narzędzia, na materiale podłoża wytwarzanym w tym samym procesie technologicznym metodą PIM lub na innym materiale.

Największy udział w stosowanych materiałach narzędziowych stanowią węgliki spiekane oraz stale szybko tnące [15, 16, 46, 50, 80, 86, 94, 115, 151, 173, 183, 208]. Podjęte przez



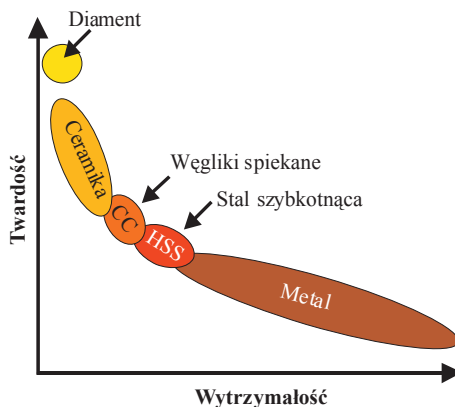
autora badania dotyczą zatem nowych materiałów narzędziowych o zmieniającej się strukturze od stali w rdzeniu do węglkostali na powierzchni, w celu zachowania możliwie wysokiej ciągliwości rdzenia i względnie wysokiej twardości warstwy powierzchniowej wzmacnianej twardymi węglnikami.

Celem pracy jest wyjaśnienie wpływu lepiszcza, stosowanego w nowoczesnych metodach formowania proszków i warunków jego usuwania, na wzrost stężenia węgla aktywującego proces spiekania, co pozwala na wytwarzanie materiałów narzędziowych o strukturze warstwowej lub gradientowej. Węglkostalowa warstwa powierzchniowa wytworzonych materiałów powinna charakteryzować się wysoką twardością i odpornością na zużycie, natomiast stalowe podłoże wysoką wytrzymałością na zginanie. Na uwagę zasługuje zastosowanie formowania bezciśnieniowego do wytwarzania powłok na gotowych lub wytwarzanych w tym samym procesie technologicznym narzędziach.

## **2. Rola materiałów narzędziowych i wybrane kierunki ich rozwoju**

### **2.1. Ogólny wpływ metalurgii proszków na rozwój i kształtowanie materiałów narzędziowych**

Zapotrzebowanie na nowoczesne materiały narzędziowe charakteryzujące się wysokimi własnościami użytkowymi, a także na technologie umożliwiające ich wytwarzanie wynika z szeroko stosowanej obróbki skrawaniem oraz obróbki plastycznej. Grupa tych materiałów określana jest jako materiały narzędziowe. Mimo ich względnie niskiego udziału w ogólnej skali produkcyjnej materiałów inżynierskich pełnią one kluczową rolę w procesie wytwarzania gotowych produktów lub półproduktów. Postępująca automatyzacja i robotyzacja procesów technologicznych w szczególności obróbki skrawaniem wymusza konieczność unifikacji narzędzi, zwiększenia ich niezawodności podczas pracy i ograniczenia przestojów technologicznych [179]. Ze względów ekonomicznych stosuje się obróbkę z dużą prędkością skrawania – HSC (ang. High Speed Cutting), obróbkę wysokowydajną – HPC (ang. High Performance Cutting) oraz obróbkę na sucho lub z ograniczeniem stosowania cieczy chłodząco-smarującej [86]. Obróbka na sucho podyktowana jest również względami ekologicznymi, ponieważ ciecze chłodzące są szkodliwe dla środowiska i trudne do utylizacji, stąd ograniczenie zużycia może obniżyć koszt produkcji od około 7 do 17%. Zatem poszukiwanie narzędzi zachowujących wysokie własności podczas pracy bez konieczności ich chłodzenia jest jak najbardziej uzasadnione. Niewątpliwie do supertwardych materiałów narzędziowych zaliczany jest regularny azotek boru (CBN) oraz diament. Ten ostatni charakteryzuje się najwyższą twardością, jednak dopiero jego synteza w latach 50-tych a później spiekanie proszków diamentu w osnowie metalicznej w latach 70-tych ubiegłego stulecia dały możliwość jego szerszego zastosowania jako materiału narzędziowego. Obecnie możliwość wytwarzania powłok diamentowych z fazy gazowej pozwala na powszechne zastosowanie tego typu narzędzi do obróbki materiałów twardych z wyjątkiem stali i stopów niklu. Obróbka tych materiałów diamentem w wysokiej temperaturze powoduje szybkie zużycie dyfuzyjne ostrza. Do obróbki stopów żelaza nadaje się natomiast ceramika narzędziowa i CBN, który zachowuje swoją twardość w wysokiej temperaturze pracy [46, 86, 94, 135, 136, 173, 176, 208]. Biorąc pod uwagę wszystkie grupy materiałów narzędziowych nadal główną rolę odgrywają cermetale (w tym węgliki spiekane) oraz stale

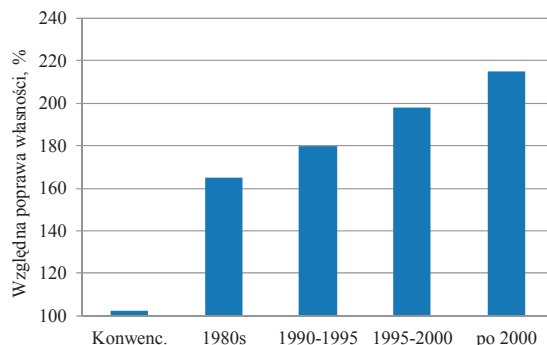


**Rysunek 2.1.** *Udział stosowanych grup materiałów narzędziowych [206]*

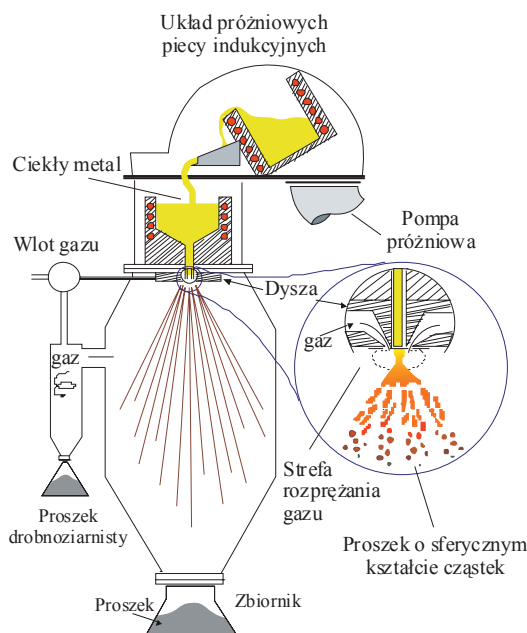
szybkotnące. W roku 2000 węgliki spiekane i stale szybko tnące stanowiły odpowiednio 49 i 44% wszystkich stosowanych w przemyśle materiałów narzędziowych [86]. Duże zainteresowanie tymi narzędziami związane jest z ich względnie wysoką twardością w porównaniu do metali oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną w stosunku do ceramiki (rys. 2.1).

Z uwagi na drogie pierwiastki takie jak Co i W, stosowane w węglkach spiekanych próbuje się je zastąpić tańszymi. Ponadto kobalt znany jest jako pierwiastekancerogenny i wywołujący alergię, stąd duże jest zainteresowanie cermetami lub węglkostalami. Jako osnowę tych materiałów często stosuje się Fe [63, 68-70, 209], stal odporną na korozję zawierającą duże stężenie chromu, ułatwiającego proces spiekania [1, 2, 4, 71, 171, 198] oraz stal szybko tnącą [32, 64-66, 81, 82, 103, 113, 114, 116, 134, 181, 185, 196, 197, 209]. Wysoki udział narzędzi wytwarzanych ze stali szybko tnącej oraz liczne prace badawcze dotyczące optymalizacji składu chemicznego i obróbki cieplnej świadczą o ciągłym zainteresowaniu jakie budzi ten materiał narzędziowy [172]. Stale szybko tnące nadal cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno ze strony użytkowników, jak również ośrodków badawczych z uwagi na ich najwyższą spośród materiałów narzędziowych wytrzymałość na zginanie [21, 43, 46, 50, 80, 115, 205, 208]. Niestety możliwość pracy tych narzędzi z dużą szybkością skrawania jest dość ograniczona ze względu na spadek twardości w wyniku wysokiego odpuszczania w temperaturze powyżej 600°C. Rozwój metod wytwórczych stali szybko tnących począwszy od stali odlewanej, opracowanej przez F.W. Tylora, a skończywszy na stalach spiekanych, stworzył możliwość doskonalenia jakości wytworzonych z nich narzędzi przez kontrolę jednorodności struktury decydującej o wysokich własnościach użytkowych wytwarzanych narzędzi [25-27, 46, 80, 202, 205, 208].

Pierwsze spiekane narzędzia powstały w latach dwudziestych ubiegłego stulecia. Idea wprowadzona przez K. Schrötera i realizowana przez firmę Krupp, aby zastosować kobalt jako metal wiążący twarde fazy WC podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej, okazała się wyjątkowo interesująca i osiągnęła wielki sukces, którego dowodem jest fakt, że węgliki spiekane cieszą się do dnia dzisiejszego wielką popularnością [189]. Oczywiście w ciągu 90-ciu lat struktura tych materiałów dość mocno się zmieniła. Dalszy ich rozwój związany jest z obniżeniem wielkości ziarna do wielkości nanometrycznych oraz wytwarzaniu narzędzi o strukturze gradientowej. Równoległe z pojawieniem się węglików spiekanych w ośrodku badawczym w Plansee powstaje pierwszy cermetal narzędziowy o osnowie niklowej wzmocnianej cząstkami  $TiC$  oraz  $Mo_2C$ . Rozwój tych materiałów polegał na wprowadzaniu coraz innych i bardziej złożonych faz w postaci węglików, azotków i węglikoazotków oraz modyfikacji osnowy bazującej głównie na pierwiastkach Ni, Co i Fe. Jednym z kolejnych zastosowań metalurgii proszków do wytwarzania materiałów narzędziowych były spiekane stale szybko tnące wprowadzone w latach 70-tych [25-27, 46, 50, 51, 80, 202, 205, 208]. Dzięki temu właściwości najbardziej popularnego materiału narzędziowego uległy zdecydowanemu wzrostowi, który nastąpił w wyniku homogenizacji struktury. Stale konwencjonalnie odlewane wykazują niższe właściwości plastyczne w porównaniu z właściwościami jednorodnych spiekanych stali szybko tnących o tym samym składzie chemicznym, ponieważ cechuje je nierównomierne, pasmowe rozmieszczenie węglików pierwotnych. Mimo obróbki plastycznej stali odlewanych trudno jest uzyskać jednorodną strukturę bez segregacji węglkowej. W przypadku stali spiekanej obróbka plastyczna najczęściej nie jest wymagana. Ich jednorodna struktura w stanie spiekaniem i obrobionym cieplnie w postaci drobnych, równomiernie rozmieszczonych węglików w osnowie martenzytu powoduje, że stale te charakteryzują się większą odpornością na zużycie w porównaniu ze stalami konwencjonalnie odlewanyymi [25-27, 46, 50, 51, 80, 182, 202, 205, 208]. Również wytrzymałość na zginanie stali spiekanych jest wyższa w stosunku do konwencjonalnych. Na rysunku 2.2. przedstawiono wzrost wytrzymałości na zginanie spiekanych stali szybko tnących wytwarzanych przez Crucible Industries LLC w stosunku do stali konwencjonalnych [202, 205]. Korzyści ze stosowania spiekanych stali szybko tnących są związane również z wysokim wykorzystywaniem materiałów wyjściowych. Udział materiałów wsadowych wynosi 85-95% w przypadku technologii prasowania i spiekania, 40-70% w przypadku technologii prasowania izostatycznego i 20-50% przy stosowaniu stali konwencjonalnie odlewanych.



**Rysunek 2.2.** Wzrost wytrzymałości na zginanie spiekanych stali szybkoznących Crucible CPM w stosunku do stali odlewanych [205]



**Rysunek 2.3.** Schemat urządzenia do rozpylania proszków metali gazem [60]

Największe korzyści około 50-70 % otrzymuje się podczas wytwarzania spieków o skomplikowanych kształtach [3, 28, 128, 131, 154, 208]. Rozwój metalurgii proszków doprowadził do wyrównania cen stali spiekanych i konwencjonalnych pod koniec ubiegłego wieku [208]. Znaczący spadek cen spiekanej stali szybkoznącej jest związany z opanowaniem i rozpowszechnieniem techniki wytwarzania proszku przez rozpylanie ciekłej strugi stali szybkoznącej. Rozpylanie z fazy ciekłej jest stosowane do różnych metali i ich stopów o relatywnie niskiej



temperaturze topnienia [98]. Przykład takiego rozpylania przedstawiono na rysunku 2.3. Rozpylanie ciekłego metalu lub stopu jest metodą bardziej efektywną niż np. mielenie i służy do produkcji proszku na skalę masową. Ciekła stal szybko tnąca rozpylana jest wodą lub gazami obojętnymi. Samo medium rozpylające ma istotny wpływ na kształt i własności proszku [25, 43, 60, 190, 178]. Rozpylanie gazem przeprowadza się w komorach poziomych lub pionowych. Wysokość komór pionowych powinna być na tyle duża, żeby cząstki rozpylonego metalu zdążyły zakrzepnąć i ochłodzić się przed zetknięciem z dnem komory lub cząstkami proszku rozpylonymi wcześniej, tak by nie doszło do ich zgrzewania. Występowanie atmosfery obojętnej zapobiega utlenianiu się proszku. Krople ciekłego metalu stygnąc przyjmują kształt kulisty w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego cieczy. Rozpylanie w komorach poziomych występuje rzadziej i odbywa się przy poziomym nadmuchu gazu chłodzącego, a profil komory dostosowany jest do trajektorii lotu cząstek proszku. Proszek zbiera się na tacy wibracyjnej, skąd strącany jest do zbiorników [178]. Ze względu na wolniejszy przebieg chłodzenia, cząstki powstałe w wyniku rozpylania gazami nie tylko przyjmują kształt kulisty, lecz wykazują również skłonność do tworzenia aglomeratów i często obserwuje się kuliste pory w budowie wewnętrznej cząstek. Wielkość cząstek proszku stali szybko tnącej zależy w głównej mierze od ciśnienia gazu rozpylającego i decyduje o wielkości ziarna w strukturze pojedynczej cząstki proszku. Spowodowane to jest różnicami w szybkości krzepnięcia cząstek o różnych średnicach. Masa cząstki o średnicy 0,6 mm jest tysiącrotnie większa od cząstki o średnicy 0,06 mm, a szybkość chłodzenia wynosi odpowiednio  $10^2$  i  $10^5$  °C/s. Z uwagi na kulisty kształt proszku rozpylonego gazem, jego gęstość nasypowa jest bardzo wysoka, a cząstki są twarde i trudno prasowalne. Stężenie tlenu nie przekracza 0,02% i rośnie wraz ze wzrostem powierzchni właściwej proszku [25, 178]. W proszku rozpylanym wodą stężenie tlenu wynosi od 0,1 do 0,3%. Źródłami warstwy tlenków pokrywających cząstki proszku jest tlen zawarty w kąpieli metalowej, w atmosferze i we wnętrzu instalacji w chwili rozpoczęcia procesu. Stężenie tlenu zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia rozpylania i mniejszym przegrzaniem kąpieli metalowej. Ciekły metal jest rozbijany strumieniem wody pod ciśnieniem do 20 MPa. Woda, jako medium rozpylające, jest znacznie intensywniejszym ośrodkiem chłodzącym niż gaz, czego efektem jest bardziej rozbudowana powierzchnia proszku. W wyniku przemiany martenzytycznej zachodzącej podczas szybkiego chłodzenia, proszki charakteryzują się wysoką twardością i niską formowalnością, stąd konieczne jest wyżarzanie w temperaturze poniżej 1000°C w atmosferze zapewniającej jednocześnie redukcję tlenków [3]. Do proszków wyżarzanych w atmosferze

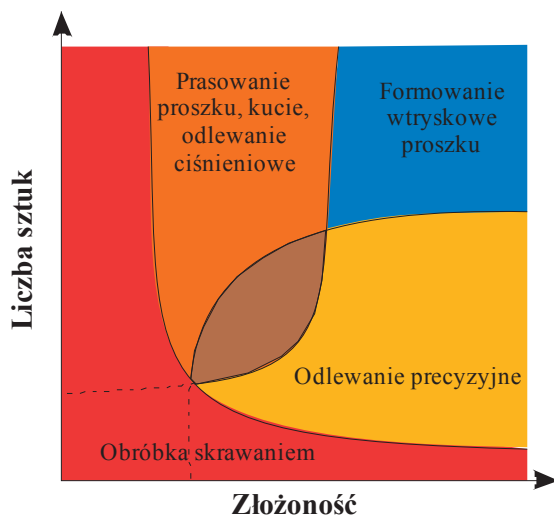
próżni dodawany jest grafit w celu ograniczenia ubytków węgla. Z wysokiej temperatury wyżarzania redukcyjnego proszki chłodzone są wolno do temperatury poniżej 600°C, tak by nie nastąpiła przemiana martenzytyczna. Zapewnia to dużą plastyczność proszku. Wyżarzone proszki cechują się dobrą formowalnością i niskim stężeniem tlenu na powierzchni cząstek, który jest odpowiedzialny za straty węgla występujące podczas spiekania. Ponadto niezredukowane tlenki hamują proces spiekania i zwiększają porowatość spieku. Jedną z metod obniżenia udziału tlenków na powierzchni cząstek było zastosowanie oleju jako medium rozpylającego strumień ciekłej stali szybko tnącej przez firmę Sumitomo [190].

Szczególną rolę odegrały stale wytwarzane metodą HIP do produkcji których stosuje się proszki rozpylany gazem. Wytrzymałość na zginanie tych stali w zależności od gatunku dochodzi do wartości ok. 4000 MPa, co dwukrotnie przewyższa wytrzymałość na zginanie stali wytwarzanych przez konwencjonalne odlewanie. Wysokie własności tej stali wynikają z relatywnie niskiej temperatury spiekania 1150°C, w której nie dochodzi do rozrostu węglików pierwotnych oraz ziaren austenitu. Jednoczesne prasowanie izostatyczne zapewnia wysoką gęstość wynoszącą 99,9% gęstości teoretycznej [25-27, 46, 202, 205, 208].

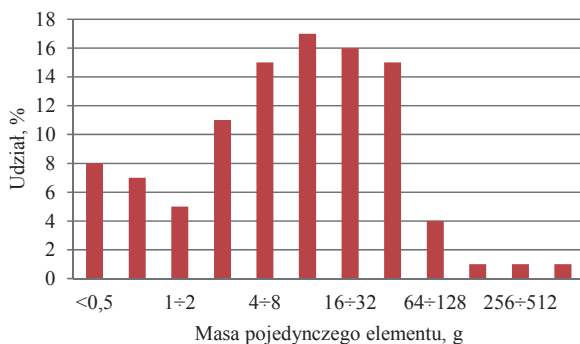
Technologia zastosowana przez firmę ASEA-STORA wymusza konieczność obróbki plastycznej spiekanych przez około 3 h bloków o masie 1,5 tony, co znacznie podwyższa koszty produkcji. Formowanie wyprasek z proszków stali szybko tnącej o kształcie zbliżonym do narzędzia i spiekanie swobodne w celu wyeliminowania obróbki plastycznej wydaje się być bardziej korzystne. W latach 90-tych wiele prac naukowych podejmuje ten problem [35, 80, 84, 85, 102, 105, 178, 185]. Formowanie wyprasek z proszków stali szybko tnących i spiekanie w postaci np. nakładek na noże tokarskie i frezy nie znalazło większego zastosowania w technice, czego powodem są niższa twardość tych materiałów w stosunku do węglików spiekanych, konieczność obróbki cieplnej oraz wąski zakres temperatury spiekania, który w przypadku wielu gatunków wynosi jedynie kilka stopni. Tak dokładna kontrola temperatury w urządzeniach grzewczych jest możliwa w warunkach laboratoryjnych lecz trudna w warunkach przemysłowych. W ostatnich latach nowoczesne technologie formowania i spiekania proszków spowodowały, że stale szybko tnące ponownie cieszą się dużym zainteresowaniem. Nowoczesne technologie formowania wtryskowego proszku lub odlewania gęstwy polimerowo-proszkowej wykorzystują proszki stali szybko tnących do formowania i spiekania elementów ze stali szybko tnącej lub kompozytów w których wymieniony proszek pełni rolę osnowy [24, 56, 70, 84, 100, 101-104, 118, 124, 127, 164, 194, 195].

## 2.2. Technologie formowania gęstw polimerowo-proszkowych i spiekania

Najbardziej znaną i dynamicznie rozwijającą się metodą formowania proszków z użyciem lepszczý jest formowanie wtryskowe PIM. Jest to technologia zgodna z nowoczesnymi trendami wytwarzania materiałów „na gotowo” i ma coraz szersze zastosowania, również w produkcji materiałów narzędziowych [17-20, 36, 37, 43, 49, 56-61, 76-79, 106-108, 110-113, 122-127, 145, 167, 191, 192, 195, 199, 201, 204]. Na rysunku 2.4. przedstawiono zakres zastosowań technologii PIM oraz innych technologii w zależności od skali produkcyjnej i złożoności produktu.



**Rysunek 2.4.** Dobór technologii wytwarzania w zależności od skali produkcyjnej i złożoności produktu [191]



**Rysunek 2.5.** Wpływ masy produkowanych elementów na udział w ogólnej liczbie produktów wytwarzanych metodą PIM [61]

Najczęściej metoda ta jest stosowana do wytwarzania produktów w skali masowej, które dodatkowo cechują się dużą złożonością oraz elementów trudnych do wytworzenia innymi technikami. Metoda jest stosowana głównie do produkcji małych elementów, co jest związane z jej ograniczeniami. Rysunek 2.5 przedstawia podział na grupy kilkuset elementów wytworzonych techniką PIM w zależności od masy produktu. Elementy o masie do 0,5 g to zaczepy ortodontyczne [61]. Podstawowe zalety metody PIM w porównaniu do innych technik wytwarzania elementów o kształtach i wymiarach zbliżonych do końcowych przedstawiono w tablicy 2.1. Porównanie to jest dość ogólne i jak sam autor (R.M. German) określa „półilościowe” [61]. Również niektóre podane wartości wydają się zaniżone, np. gęstość i wytrzymałość materiałów klasycznie prasowanych i spiekanych (PM) jest większa niż odpowiednio 90% gęstości teoretycznej i 70% wytrzymałości materiałów litych. Mimo to informacje zawarte w tablicy w sposób ogólny przedstawiają zakres stosowania wybranych technologii. Dynamiczny rozwój formowania wtryskowego związany jest z opanowaniem technologii przetwórstwa polimerów, do formowania których pierwotnie stosowano wtryskarki tłokowe skonstruowane w USA i Niemczech w roku 1929. Istnieje opinia, że technika formowania wtryskowego została wprowadzona przez Sturgesa w 1849, która umożliwia odlewanie ciśnieniowe stopów nieżelaznych [37, 152]. Niewątpliwie można się tu doszukać pewnych podobieństw, jednakże to rozwój przetwórstwa polimerów, ich zastosowanie w postaci lepiszcza oraz opracowanie metod jego degradacji umożliwił szerszy rozwój metody PIM.

**Tablica 2.1.** Wybrane cechy elementów produkowanych różnymi technologiami [61]

Wybrane cechy	Technologia			
	PIM	PM	Odlewanie	Obróbka skrawaniem
Gęstość	98%	90%	95-99%	100%
Wytrzymałość w stosunku do materiału litego	100%	70%	98%	100%
Złożoność	wysoka	niska	średnia	wysoka
Masa elementu	od 0,003 g do 17 kg	od 0,1 g do 10 kg	od 1 g	od 0,1 g
Grubość ścianki	0,1 do 10 mm	2 mm	5 mm	2 mm
Dokładność wykonania powierzchni	0,4 do 0,8 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	0,4 do 2 $\mu\text{m}$
Skala produkcyjna	masowa	masowa	średnia/niska	średnia/niska

Pierwsze publikacje i patenty dotyczące formowania wtryskowego proszku datuje się na lata 40-te ubiegłego stulecia. Historia PIM w Europie jest relatywnie krótka i ma około 30 lat. Pierwsze elementy wytwarzane tą metodą to zaczepy ortodontyczne produkowane w Niemczech w latach 80-tych [145]. W roku 2007 w Europie liczba przedsiębiorstw zajmujących się technologią MIM wynosi od 50 do 60, przy czym głównie to firmy niemieckie. Sprzedaż elementów wytwarzanych tą metodą przez firmy europejskie wynosi 30% w skali światowej. W tablicy 2.2 przedstawiono bardziej szczegółowe dane dotyczące liczby producentów zajmujących się formowaniem wtryskowym proszków metali.

Jak można zauważyć, niestety nie ma w tym zestawieniu Polski, co jednak nie świadczy o tym, że nie stosowano technologii PIM w naszym kraju. Dowodem na to są elementy ceramiczne dla elektroniki, elementy ciągadeł tworzyw sztucznych, przewodniki nici, dysze spryskiwaczy dla rolnictwa, dysze spawalnicze oraz końcówki czujników tlenowych [37, 152]. Niewątpliwie koszty inwestycyjne związane z uruchomieniem tej technologii przerastają możliwości finansowe wielu polskich firm. Z drugiej strony należy żałować, że polskie przedsiębiorstwa nie podejmują działań w kierunku wdrożenia technologii PIM na szerszą skalę.

Światowej sławy lider, który przyczynił się do rozwoju technologii formowania wtryskowego proszku, profesor Randall M. German w swoim artykule „Alternativ to PIM: variant on almost the same theme” publikowanym w czerwcu 2010 roku, wyróżnia kilka technik formowania proszku z zastosowaniem lepiszczy [59], które można zaliczyć ogólnie do formowania bezciśnieniowego, ponieważ nie stosuje się w nich wysokiego ciśnienia charakterystycznego dla wtryskarek [166, 169]. Niezależnie od metod formowania przedstawionych w artykule tj. formowania bezciśnieniowego, wyciskania oraz formowania wtryskowego, całkowity proces składa się z mieszania proszku i lepiszcza, formowania, degradacji lepiszcza i spiekania.

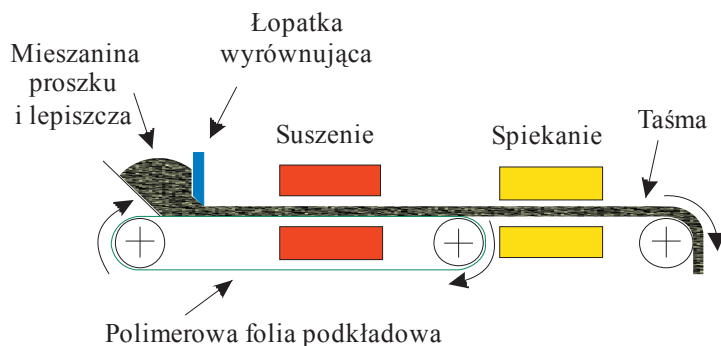
Do formowania bezciśnieniowego autor artykułu zalicza:

- metodę zanurzeniową w której udział lepiszcza wynosi około 50%. Technikę tę zastosowano do produkcji rur ze stali odpornej na korozję pokrywanej zewnętrzną warstwą tytanu i wewnętrzną molibdenu. Jako lepiszcze zastosowano alkohol winylowy,

**Tablica 2.2.** Liczba producentów zajmujących się technologią MIM w krajach Europy [145]

Niemcy	Holandia	Szwajcaria	Hiszpania	Wielka Brytania	Francja	Włochy	Austria	Węgry	Portugalia	Turcja	Izrael
> 10	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2

- odlewnie gęstwy polimerowo-proszkowej do form gumowych, w której stosuje się lepiszcza na bazie parafiny. Kształtki po ochłodzeniu wyjmuje się i poddaje degradacji lepiszcza a następnie spiekaniu,
- obsypywanie polegające na pokryciu powierzchni lepiszczem a następnie obsypanie go proszkiem, który przylepia się do uplastycznionego lepiszcza,
- elektroforezę, odlewanie taśm (rys. 2.6), laminowanie powierzchni cienkimi powłokami wytwarzanymi w procesie odlewania taśmy, drukowanie strumieniowe na powierzchni elementu, stereo litografia przy użyciu lasera, wyciskanie gęstwy przez kapilarne dysze w układzie x-y, zraszanie powierzchni.

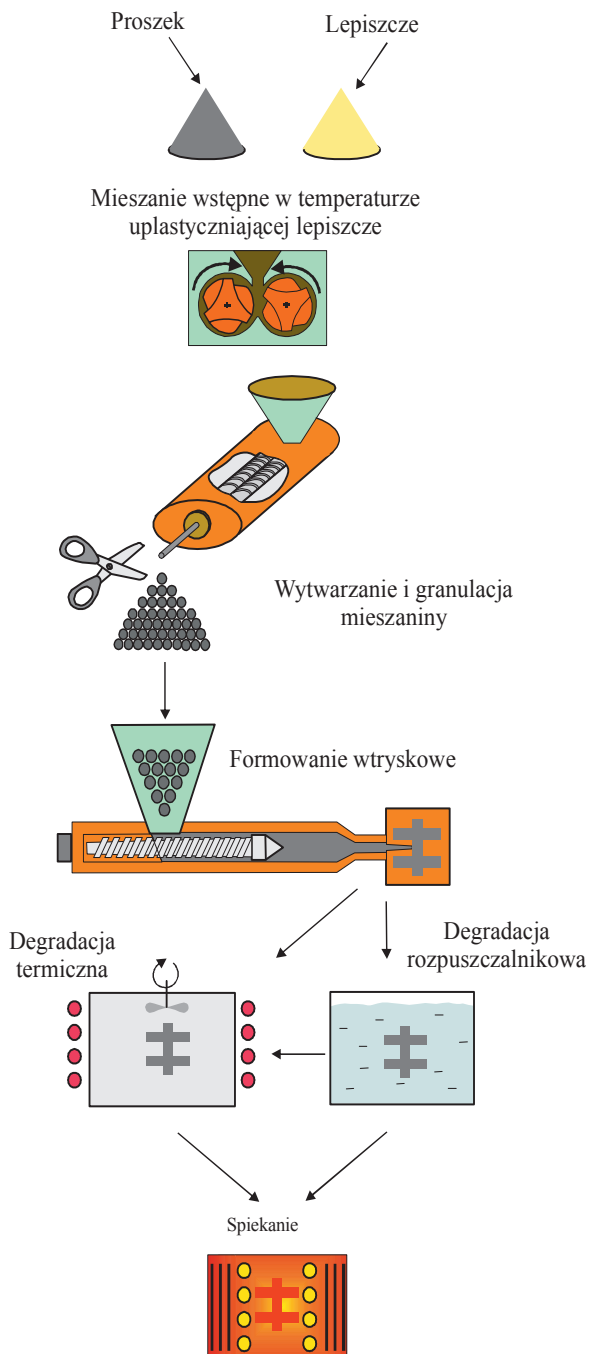


**Rysunek 2.6.** Formowanie taśm z gęstwy polimerowo-proszkowej [59]

Klasyczny proces formowania wtryskowego we wtryskarkach, którego schemat przedstawiono na rys. 2.7 nie odbiega niczym od formowania polimerów termoplastycznych, przy czym wtryskiwane kształtki należy poddać degradacji lepiszcza i spiekaniu w celu uzyskania wysokich własności użytkowych [22, 37, 48-54, 145, 148, 152, 204]. Zastosowanie polimerów termoplastycznych jako lepiszcza wiążącego proszek metalowy lub ceramiczny umożliwia ponadto jego transport i formowanie w gnieździe wtryskarki. Najczęściej stosuje się dwa rodzaje lepiszcza zaproponowane przez Wiecha lub Riversa oparte odpowiednio na parafinie i polimerach oraz wodnym roztworze metylocelulozy [37, 152].

Elementy wytwarzane tą metodą charakteryzują się grubością ścianek nie przekraczającą 10 mm, skomplikowanymi kształtami oraz wysoką precyzją wykonania i niskimi kosztami produkcji [37, 56-61, 152]. Możliwość automatyzacji produkcji, duża szybkość i powtarzalność wymiarowa oraz duże koszty wtryskarek i urządzeń grzewczych sprawiają, że technologia

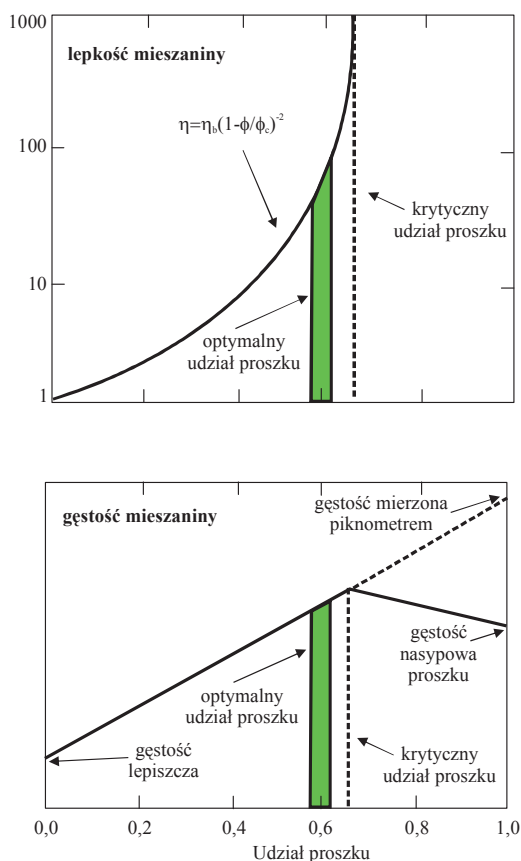




**Rysunek. 2.7.** Schemat procesu technologicznego formowania wtryskowego proszku [59]

ta przewidziana jest do produkcji wielkoseryjnej lub masowej. Dzięki głównej zalecie tej metody polegającej na wytwarzaniu gotowych elementów bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki jest ona coraz częściej wykorzystywana do wytwarzania twardych materiałów w tym narzędziowych, których obróbka ubytkowa jest wyjątkowo trudna i kosztowna. Świadczą o tym liczne publikacje naukowe [37, 76, 78, 79, 99-101, 113, 152, 156, 180].

Możliwość formowania proszków metalowych, ceramicznych lub ich mieszanin pozwala na wytwarzanie narzędzi metalowych o relatywnie wysokiej ciągliwości, ceramicznych o wysokiej twardości lub kompozytów o osnowie metalowej MMC (ang. Metal Matrix Composite) oraz ceramicznej CMC (ang. Ceramic Matrix Composite), które łączą wysokie własności charakterystyczne dla metali i ceramiki [212].



**Rysunek 2.8.** Wpływ udziału proszku na lepkość oraz gęstość mieszaniny [59]

Udział proszku w stosunku do lepiszcza jest ściśle zależny od kształtu, wielkości cząstek proszku, jego zwilżalności przez lepiszcze oraz własności samego lepiszcza i warunków wytwarzania mieszaniny. Na rysunku 2.8 przedstawiono wpływ udziału proszku na krzywą lepkości oraz gęstość mieszaniny.

Mimo licznych zalet, proces formowania wtryskowego nie nadaje się do produkcji dużych elementów. Największy wymiar nie przekracza najczęściej 100 mm. Jest to związane z koniecznością usuwania lepiszcza przed spiekaniem, ponieważ polimery zawarte w lepiszczu podczas degradacji cieplnej ulegają zgazowaniu, a gwałtowne nagrzewanie do temperatury spiekania powoduje wzrost ciśnienia gazu zamkniętego w porach. Lepiszczce musi zostać usunięte w taki sposób, aby nie doszło do pęknięć, wybrzuszeń, deformacji kształtu, pęcherzy gazowych lub rozwarstwień półproduktu, zatem należy go usunąć odpowiednio wcześniej zachowując kształt wytwarzanego elementu. Proces usuwania lepiszcza (ang. binder removal) często określany jest jako degradacja, odparafinowanie lub depolimeryzacja, zależnie od występujących w tym procesie mechanizmów np. pirolizy lub utleniania. Aktualna norma zaleca jednak stosowanie pojęcia „usuwanie lepiszcza” określającego proces cieplny lub chemiczny, w którym lepiszcze jest usuwane z elementu formowanego wtryskowo [149]. Ogólnie składnikami lepiszczy stosowanych do formowania wtryskowego proszku są polimery, których degradację można podzielić na cieplną, hydrolityczną, mechaniczną, środowiskową, biodegradację lub fotodegradację [157]. Do usuwania polimerów służących jako lepiszcze w metodzie PIM, głównie stosuje się degradację cieplną. Dla początkowo stosowanych lepiszczy jej czas wynosił około trzystu godzin [58, 152]. Sposobem na szybkie usuwanie substancji wiążącej jest użycie wieloskładnikowego lepiszcza oraz zastosowanie dwu lub więcej technik jego degradacji [164]. Obecnie stosuje się lepiszcza złożone z co najmniej dwóch składników, tak aby jeden z nich tj. polimer szkieletowy utrzymywał kształt kompozytu do wysokiej temperatury, w której zachodzi spiekanie. Celem tego jest uniemożliwienie obsypywania się proszku lub zapadania kształtki. Temperatura degradacji cieplnej tego polimeru powinna być możliwie jak najwyższa. Drugi składnik lepiszcza powinien być usuwany w niskiej temperaturze albo podczas degradacji rozpuszczalnikowej lub katalitycznej. Przykładem tego może być parafina [18, 58, 76]. Składnik, który ulega degradacji jako pierwszy powinien stanowić od 30 do 98% udziału lepiszcza. Niską temperaturą topnienia charakteryzują się oleje i wosk, stąd skład lepiszcza poddawanego degradacji cieplnej stał się oczywisty. Olej lub wosk mogą być usuwane metodą odsączania tj. zasysane przez porowate

podkładki [37]. Zasysaniu substancji wiążącej poddawane są duże kształtki. W metodzie tej istnieje możliwość stosowania recyklingu. Proces ten jest szeroko stosowany dla stali, węglików, ceramiki oraz wielu komponentów metalicznych. Kształtka i podłoże są podgrzewane z szybkością od 5 do 250°C/min. Degradacja lepiszcza jest etapem dość kosztownym co wpływa na końcową cenę materiałów wytwarzanych tą metodą. Wysoki koszt tej operacji związany jest głównie z energią elektryczną, długim czasem procesu i koniecznością utylizacji produktów rozpadu. Powstające produkty gazowe często są szkodliwe dla środowiska i cechują się przykrym zapachem, co wymusza konieczność stosowania filtrów i katalizatorów.

Często usuwanie lepiszcza dokonywane jest rozpuszczalnikiem i cieplnie [60]. Rozpuszczalnik usuwa jeden ze składników lepiszcza otwierając pory w całej objętości kształtki, co umożliwia szybką degradację cieplną kolejnego składnika lepiszcza. W przypadku stosowania jedynie degradacji cieplnej, proces ten zaczyna się od powierzchni i postępuje w głąb materiału wraz ze wzrostem temperatury. Pod wpływem otwierania porów tworzą się kanały, którymi wydobywają się gazy zdegradowanego spoiwa o niższej temperaturze rozkładu i tym samym dochodzi do dalszego otwierania porów pozwalając na wydostawanie się produktów gazowych składnika spoiwa z coraz to głębszych części materiału i o wyższej temperaturze degradacji. Wielkość porów powstających w wyniku degradacji cieplnej jest zależna od rozmiaru cząstek proszku. Powstające kręte kanały powodują, że droga jaką pokonują wydobywające się z próbki produkty gazowe jest dłuższa niż jej grubość, co wydłuża czas degradacji. We wszystkich typach degradacji spoiwa, większa szybkość jest możliwa przy użyciu wyższej temperatury, co jednak zwiększa prawdopodobieństwo występowania uszkodzeń lub zniekształceń kształtki. Większą szybkość degradacji pomaga osiągnąć również atmosfera przepływającego gazu, który odprowadza produkty degradacji i jest stale uzupełniany. Początkowo degradacja cieplna powinna się charakteryzować bardzo wolnym przyrostem temperatury, by otworzyć pory i uformować ciekło-parową strukturę lepiszcza w porach. Gwałtowne podgrzewanie topi lepiszcze wypełniające pory, co zwiększa ciśnienie występujące w porach i prowadzi do pęknięć.

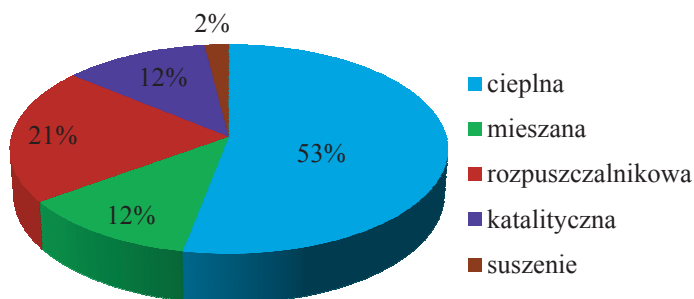
Kombinacją degradacji cieplnej i rozpuszczalnikowej jest degradacja katalityczna, gdzie szybkość jest określona przez temperaturę i stężenie katalizatora. Polimer szkieletowy, na który nie wpływa katalizator, utrzymuje kształt elementu aż do temperatury spiekania [152]. Ponieważ degradacja występuje w strefie styku pomiędzy polimerem a atmosferą katalityczną, prawie płaski front degradacji przesuwają się przez całą wypraskę. Szybkość degradacji jest prawie stała i wynosi 2 mm/h. Katalityczna degradacja doskonale zachowuje kształt i wymiary

oraz nie wywołuje uszkodzeń i zniekształceń ponieważ por powstaje gdy lepiszcze jest ciałem stałym a czasy trwania procesu wynoszą zaledwie kilka godzin [199].

Degradacja katalityczna jest przeprowadzana w specjalnych reaktorach gdzie koordynowane są starannie warunki procesu zapewniające właściwą szybkość podawania kwasu oraz właściwą szybkość przepływu azotu przy temperaturze bliskiej 120°C. Końcowy rozpad substancji wiążącej realizowany jest przez degradację cieplną i wymaga wolnego nagrzewania zapobiegającego powstawaniu defektów [58, 152, 199].

Poszukiwania lepszych rozwiązań procesu degradacji wiąże się z czasem usuwania lepiszcza. Degradacja rozpuszczalnikowa jest relatywnie szybka, lecz wiąże się z koniecznością stosowania rozpuszczalników, które są często agresywne i nieprzyjazne dla środowiska. W tym celu zalecane jest stosowanie lepiszczy wodorozcieńczalnych.

Innym rozwiązaniem jest użycie wody jako substancji wiążącej, wraz ze skrobią, solą lub cukrem [73]. Po formowaniu kształtki jest ona suszona lub mrożona, a woda jest usuwana przez suszenie sublimacyjne [37, 58, 152, 158-160]. Konstrukcja spoiwa i dobór techniki degradacji są ze sobą ściśle powiązane. Metody rozpuszczalnikowe i katalityczne powodują mniejsze zniekształcenie w stosunku do degradacji cieplnej wykonanej w tym samym czasie, lecz wymagają one dwóch operacji, z przenoszeniem pomiędzy początkową ekstrakcją i następnym usuwaniem szkieletu w procesie cieplnym. Na rysunku 2.9 przedstawiającym różne sposoby usuwania lepiszcza stosowane w metodzie PIM, można zauważyć, że najbardziej popularnym jest degradacja cieplna oraz rozpuszczalnikowa. Metoda mieszana dotyczy połączonych technik degradacji np. rozpuszczalnikowej i cieplnej. Obecnie dla wyjątkowo małych kształtek, formowanych np. w procesie  $\mu$ PIM degradacja spoiwa jest



**Rysunek 2.9.** Metody usuwania lepiszcza oraz ich udział w zastosowaniu do technologii PIM [61]

powiązana z podgrzewaniem do temperatury spiekania [19, 214]. Niezależnie od wielkości półproduktu usunięcie lepiszcza powoduje, że kształtka jest bardzo krucha. Atmosfery redukujące, składające się z wodoru przy dużym stężeniu azotu (85%) dają najwyższą wytrzymałość, a tym samym zwiększają stężenie węgla w kształtce po spiekanii.

Wyniki badań z ostatnich lat pokazują wzrost głównych własności spieków, zwłaszcza materiałów narzędziowych osiągany przez powstawanie węglikoazotków, tworzących się w wyniku oddziaływania atmosfery zawierającej azot podczas degradacji i spiekania [79]. Wzrost stężenia węgla wynikający z degradacji lepiszcza inicjuje procesy spiekania, jednak w przypadku niektórych materiałów takich jak stale odporne na korozję lub stale szybko tnące, stężenie węgla musi być ściśle kontrolowane z uwagi na ich własności lub wpływ na obróbkę cieplną. Na końcowe stężenie węgla wpływa rodzaj zastosowanego lepiszcza [58].

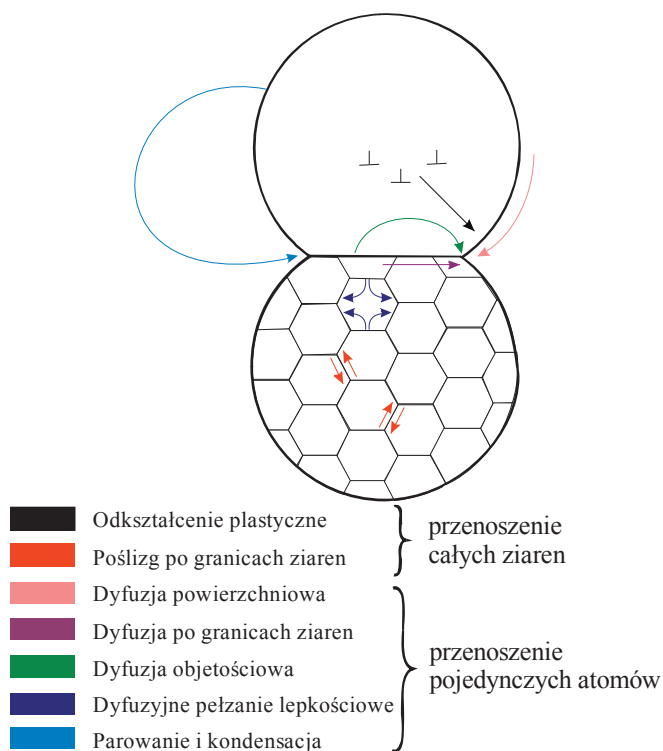
Gęstość kształtki po całkowitym usunięciu lepiszcza wynosi około 60% gęstości teoretycznej. Jest oczywiste, że gęstość ta zależy od udziału lepiszcza, a udział ten od rodzaju formowanego proszku. Najczęściej proszki metali dobierane są tak, aby charakteryzowały się kulistym kształtem o dobrej zwilżalności,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

Spiekanie jest najczęściej ostatnim etapem procesu technologicznego, który decyduje o gęstości i własnościach gotowego produktu [58, 109]. Jeśli gotowy element powinien charakteryzować się wysokimi własnościami mechanicznymi przewidziana jest końcowa obróbka cieplna i często ubytkowa nadająca dokładne wymiary produkowanym spiekom. Procesy spiekania proszków formowanych wtryskowo lub bezciśnieniowo nie różnią się znacznie od spiekania proszków formowanych innymi metodami.

Ogólnie możemy wyróżnić spiekanie w fazie stałej lub z udziałem fazy ciekłej [109, 128, 131, 133, 165]. Charakterystycznym zwłaszcza dla stali wysokowęglowych, szybko tnących

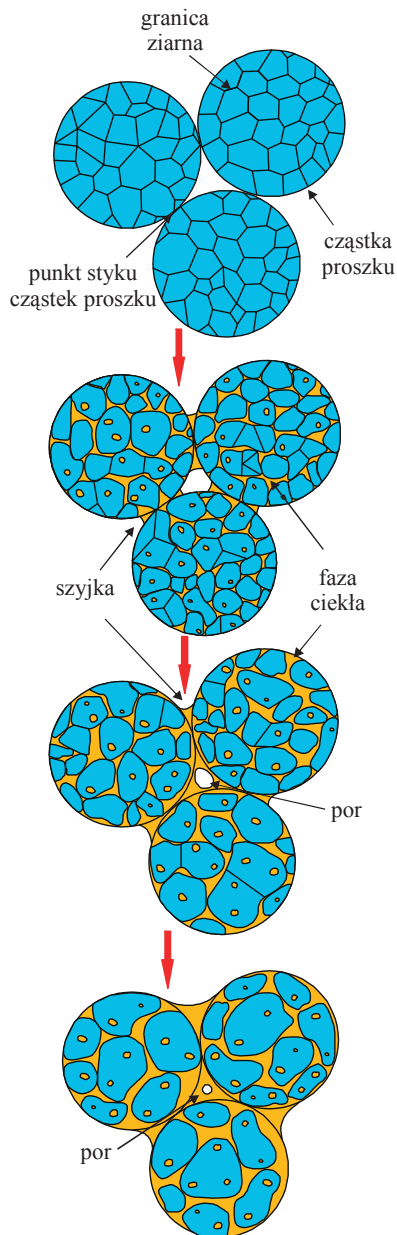


oraz nadstopów na bazie niklu jest trzeci rodzaj „spiekanie supersolidus”, które jest odmianą spiekania w fazie ciekłej [80, 95, 190]. Spiekaniu towarzyszy skurcz kształtki oraz wzrost własności fizycznych i mechanicznych. W niektórych przypadkach, spiekając dwuskładnikowe mieszaniny proszków A i B, gdzie szybkość dyfuzji składnika A do B jest wielokrotnie większa od dyfuzji B do A, spieki ulegają pęcznieniu, a ich duża porowatość określana jako dyfuzyjna może być przydatna w procesie produkcji szkieletów przeznaczonych do infiltracji. Podstawową siłą napędową podczas spiekania w fazie stałej jest nadwyżka energii układu cząstek proszku w postaci energii powierzchniowej [3, 109]. Spiekany układ dążąc do minimalizacji energii, zmierza do zmniejszenia obszaru swobodnych powierzchni przez tworzenie szyjek, wygładzanie powierzchni, sferoidyzację i eliminację porów. Spiekanie w fazie stałej zachodzi w temperaturze niższej od temperatury topnienia materiału, w wyniku czego nie dochodzi nawet do przejściowego tworzenia się fazy ciekłej, a spiek osiąga swoje wysokie własności dzięki różnym mechanizmom transportu materii przedstawionym na rysunku 2.10.



**Rysunek. 2.10.** Mechanizmy transportu materii podczas spiekania [109]

Spiekanie materiałów z udziałem fazy ciekłej zachodzi wtedy, gdy w mieszaninie proszków występują co najmniej dwa składniki, a spiekanie przebiega powyżej temperatury topnienia najniższego składnika. Ważną cechą fazy ciekłej występującej podczas spiekania jest jej zdolność zwilżania stałych cząstek nierozpuszczonych, co określane jest skrajnym ( $\phi$ ) lub dwuściennym ( $\Psi$ ) kątem zwilżania. Przykładowo dla  $\phi < 90^\circ$ , faza ciekła zwilża fazę stałą i w wyniku ciśnienia Laplace’a przyciąga cząstki, natomiast dla  $\phi > 90^\circ$  zjawisko zwilżania nie występuje [92, 109, 165]. Zdolność zwilżania przez fazę ciekłą zależna od energii powierzchniowej może być modyfikowana przez stosowanie dodatków stopowych o dużej aktywności powierzchniowej oraz wzrost temperatury układu, zwiększając w ten sposób intensywność spiekania. Jednak zbyt duży udział fazy ciekłej może doprowadzić do utraty kształtu spiekane go elementu. Dla kąta  $\phi=0$  występuje maksymalne zwilżanie, a faza ciekła całkowicie rozdziela cząstki stałe. W wyniku występowania fazy ciekłej o dużej zwilżalności, penetrującej granice pomiędzy cząstkami stałymi, dochodzi do ich przegrupowania i skurczu spiekane go elementu [23, 28, 60, 128, 131, 143 165, 177, 189, 190]. Podobny mechanizm przegrupowania cząstek występuje podczas spiekania stali szybko tnącej w temperaturze nieznacznie powyżej linii solidus, nazywany spiekaniem „supersolidus”, który przedstawiono na rysunku 2.11. Temperatura układu cząstek stali szybko tnącej jest utrzymywana powyżej linii solidus. Dochodzi wtedy do nadtopień drobnych cząstek oraz częściowego rozpuszczania się dużych cząstek stali [80, 94, 105, 167, 190]. Często do proszków żelaza i jego stopów dodaje się aktywatory spiekania w postaci proszku boru, miedzi, miedzi fosforowej, węgla, molibdenu, tantalu, tytanu, wanadu i wolframu, a sam proces nazywany jest spiekaniem aktywowanym [92, 131]. W zależności od wprowadzonego dodatku podczas spiekania dochodzi do powstawania ciekłej fazy bogatej w miedź lub fazy o składzie eutektyki fosforowej. W przypadku grafitu, jeśli nie został zużyty jako reduktor tlenków znajdujących się na powierzchni cząstek proszku, powoduje obniżenie temperatury solidus w spiekanych stalach szybko tnących. Przykładowo wzrost stężenia węgla o 0,1% może obniżyć temperaturę spiekania o  $9^\circ\text{C}$ , co jest głównie zależne od gatunku stali [190]. Generalnie jednak wzrost udziału węgla powoduje obniżenie temperatury spiekania, rozszerzenie zakresu temperatury spiekania, tzw. „okna spiekania”, obniżenie udziału porów oraz pozwala uzyskać jednorodną strukturę z drobnymi wydzieleniami węglików. Stężenie węgla w niektórych gatunkach spiekanych stali szybko tnących może dochodzić do ponad 2% [131]. Niewątpliwie proszki stali szybko tnących formowane wtryskowo, najczęściej pokryte są węglem pochodzącym z degradacji lepiszcza,



**Rysunek 2.11.** Schemat spiekania „supersolidus” [59]

który inicjuje proces spiekania w wyniku nadtapiania cząstek stali [49, 78, 111, 192]. Wzrost stężenia węgla musi być ściśle kontrolowany, a jego wartość nie powinna przekraczać 0,1-0,2% obowiązującego dla stali szybko tnących współczynnika ekwiwalentu węgla  $C_E$  (1). Tak dobrane

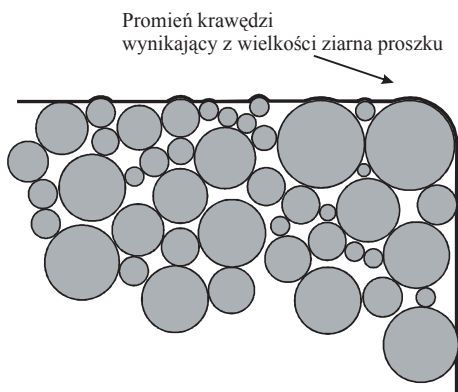
stężenie węgla zapewnia najbardziej ekonomiczne wykorzystanie dodatków stopowych oraz zapewnia udział austenitu szcztątkowego po hartowaniu na poziomie 20-30%.

$$C_E = (W + 1,9 \cdot Mo + 6,3 \cdot V) / 30 \quad (1)$$

gdzie: W, Mo, V – odpowiednio stężenie masowe tych pierwiastków w stali w % [46, 172].

O procesie spiekania decyduje również wielkość cząstek. Proszki drobnoziarniste o większej powierzchni właściwej, formowane wtryskowo bardziej wypełniają objętość spiekanej kształtki i szybciej ulegają nadtopieniom. Ponadto wielkość cząstek proszku decyduje również o chropowatości powierzchni oraz wielkości promienia krawędzi materiału spiekane, co przedstawiono na rysunku 2.12. W przypadku klasycznego prasowania, proszek drobnoziarnisty gorzej wypełnia gniazdo matrycy z uwagi na jego niską sypkość.

Istotnym czynnikiem warunkującym spiekanie jest atmosfera wypełniająca komorę pieca. Dla proszków stali szybko tnącej wybór gazu obojętnego np. argonu nie jest odpowiedni ze względu na jego brak rozpuszczalności w stali i możliwość tworzenia się pęcherzy gazowych. Atmosfera podczas spiekania powinna być również dobrana z uwagi na koszty, jakie generują zastosowane gazy. Pomimo, że próżnia nie wiąże się z bezpośrednimi kosztami gazu, wyposażenie pieców w układy próżniowe i ich obsługa sprawia, że spiekanie próżniowe jest kosztowną alternatywą. Mimo to próżnia jest często stosowana do spiekania stali szybko tnących, zwłaszcza prasowanych w matrycy lub izostatycznie. Spiekanie stali szybko tnących formowanych wtryskowo w wysokiej próżni jest dość trudne z uwagi na wydzielające się produkty gazowe pochodzące z degradacji cieplnej resztek polimeru szkieletowego. Produkty gazowe



*Rysunek 2.12. Wpływ wielkości proszku na promień krawędzi kształtki [60]*

zanieczyszczają pompy próżniowe, stąd lepszym rozwiązaniem jest atmosfera przepływającego gazu lub mieszaniny gazowej najczęściej  $N_2$ -5%H<sub>2</sub> lub  $N_2$ -10%H<sub>2</sub> o odpowiedniej temperaturze punktu rosy. Wodór zapewnia redukcyjny charakter atmosfery natomiast azot powoduje tworzenie się twardych węglikoazotków, które korzystnie wpływają na strukturę i własności stali szybko tnącej [84, 85].

Spiekanie jest procesem nieodwracalnym, wobec czego niemożliwe jest naprawienie błędów powstałych podczas mieszania i formowania proszków, przy czym wiele uszkodzeń jest bardziej zauważalnych po spiekaniu i są często niepoprawnie interpretowane jako błędy spiekania.

### 3. Cel i zakres pracy

#### 3.1. Teza pracy

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

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

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

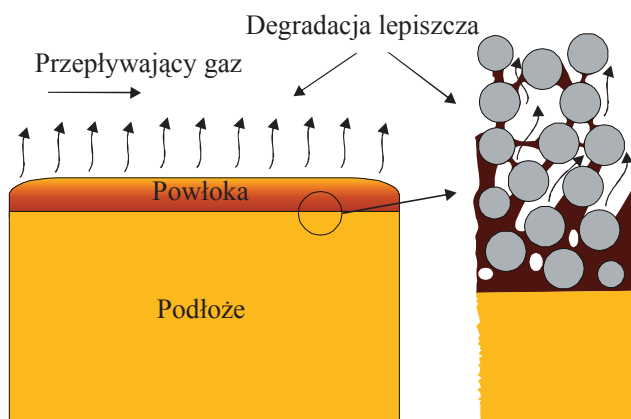
Odpowiednio dobrane materiały, metody formowania, oraz warunki spiekania swobodnego i obróbki cieplnej, pozwalają na wytworzenie materiału narzędziowego o zmieniającej się strukturze warstwowej lub gradientowej i odpowiednich dla niej własnościach mechanicznych. Otrzymany gradientowy materiał narzędziowy,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

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





*Rysunek 3.1. Schemat ideowy gradientowego materiału narzędziowego (TGM)*



*Rysunek 3.2. Degradacja lepiszcza powłoki polimerowo-proszkowej*

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

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

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

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

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

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



*Rysunek 3.3. Koncepcja powstania nowo opracowanych gradientowych materiałów narzędziowych TGM*

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

### 3.2. Analizowane technologie

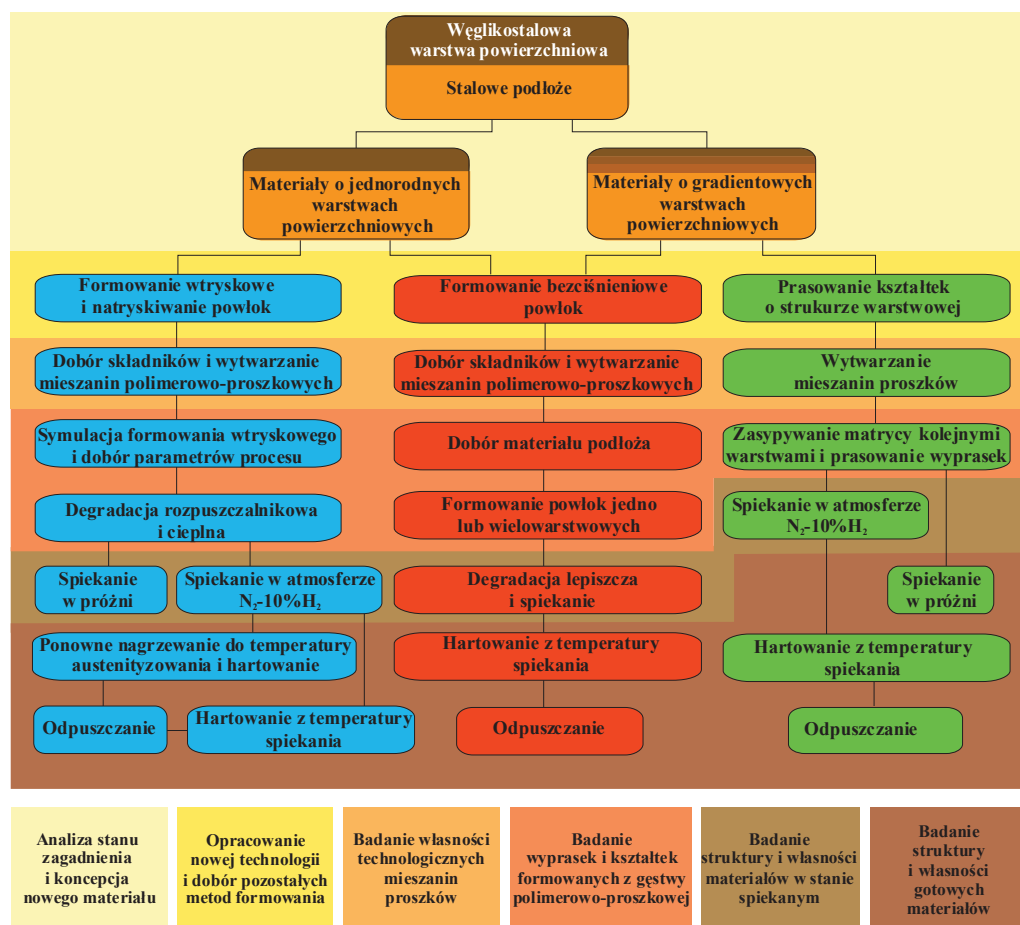
Do wytworzenia badanych gradientowych materiałów narzędziowych zastosowano dynamicznie rozwijającą się metodę formowania wtryskowego proszków (PIM) oraz rzadziej stosowaną metodę formowania bezciśnieniowego (PLF). Trzecią techniką było klasyczne prasowanie proszków w matrycy (PM). Przeprowadzone studium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

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

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

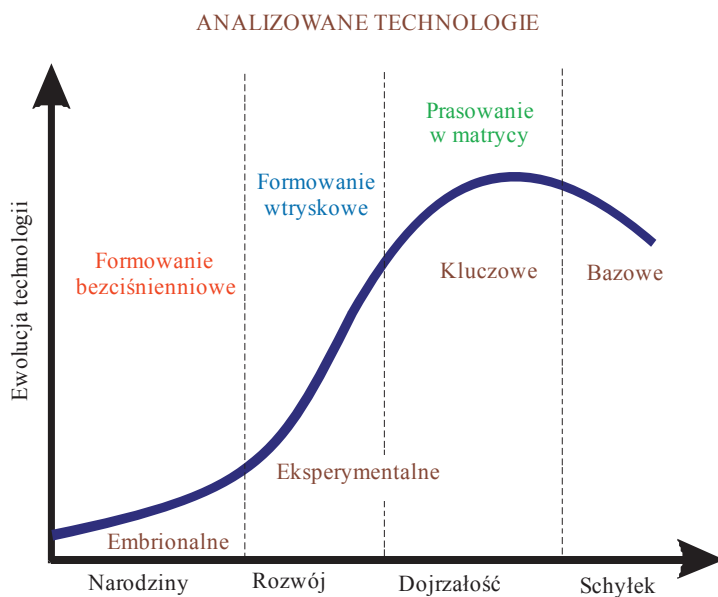
wyciskania proszku jest najczęściej wykorzystywana przez duże zakłady przemysłowe do produkcji masowej.

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



*Rysunek 3.4. Harmonogram przeprowadzonych prac badawczych*

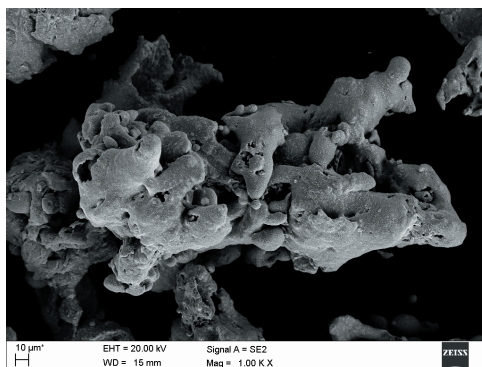
Zgodnie z kierunkiem rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, dokonano wstępnej oceny fazy cyklu życia zastosowanych technologii formowania proszków i spiekania, na podstawie opracowanej przez A. Danikiewicz-Dobrzańską [39, 40], metody prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów (rys. 3.5).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



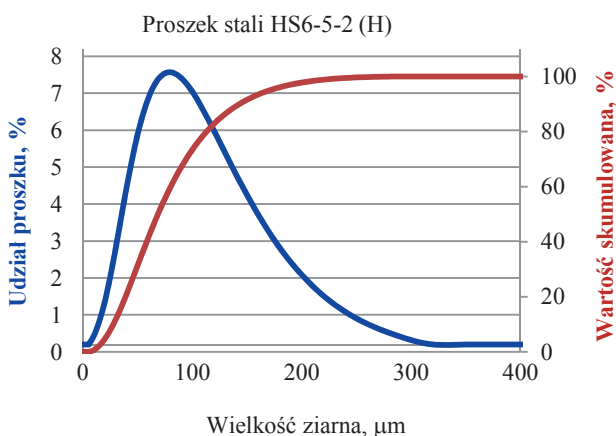
*Rysunek 3.5. Fazy cyklu życia technologii [39]*

### 3.3. Materiał do badań

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



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



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

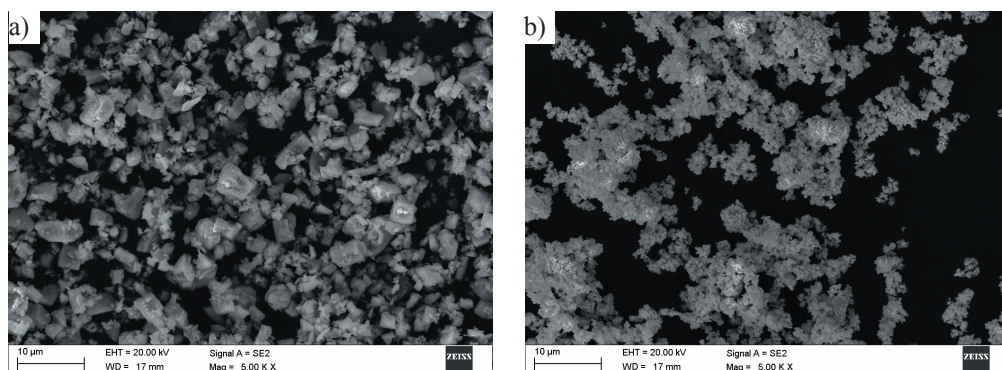
Powierzchnia tego proszku jest bardziej utleniona w stosunku do proszku tego samego gatunku stali rozpylanego gazem obojętnym. Wielkość cząstek badano metodą dyfrakcji laserowej w urządzeniu Malvern Mastersizer 2000. Rozkład wielkości cząstek proszku stali HS6-5-2 (H) przedstawiono na rysunku 3.7. Proszek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



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

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

\*- wg [137, 138]

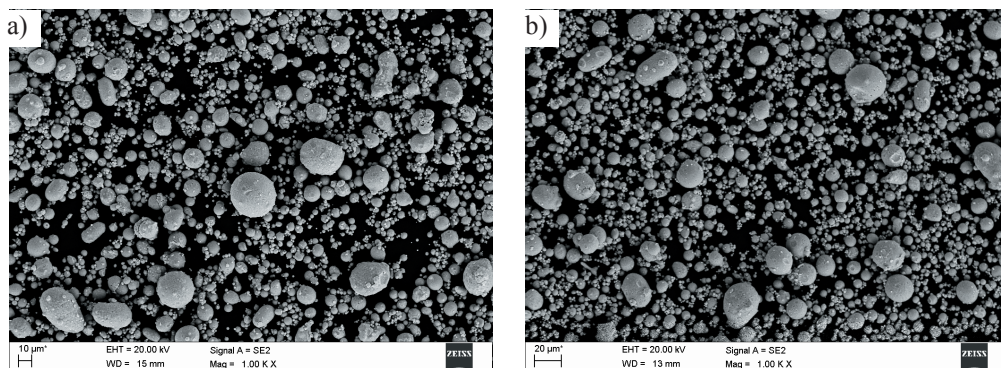


**Rysunek 3.8.** Morfologia proszku a) TiC, b) WC

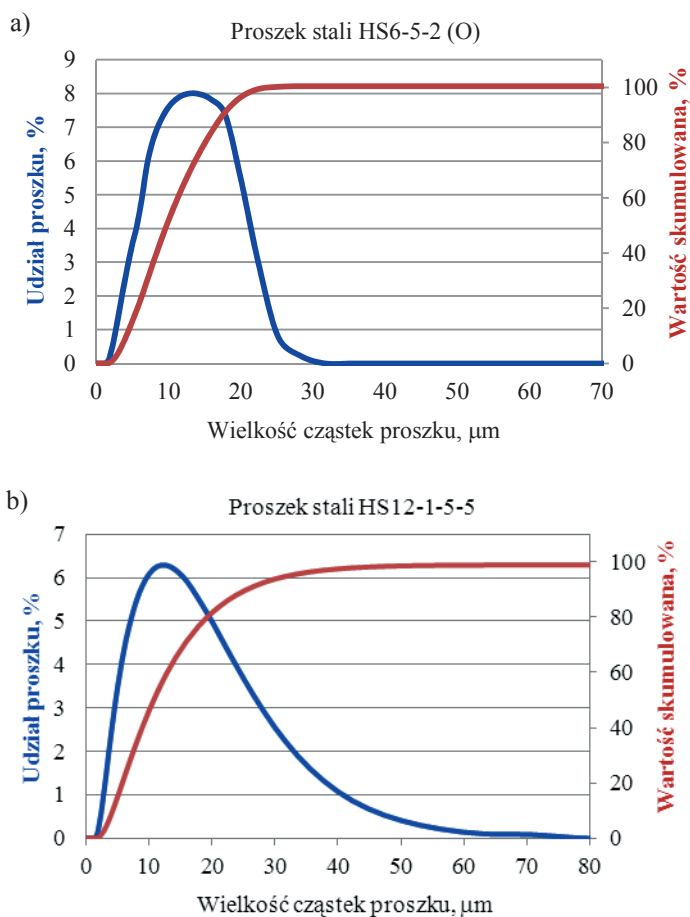
Gęstość proszku podana przez producenta wynosi  $8,16 \text{ g/cm}^3$ . Jako twardych faz wzmacniających użyto proszku węgla wolframu (WC) oraz węgla tytanu (TiC), przedstawionych na rysunku 3.8. Średnia wielkość cząstek proszku węgla WC podana przez producenta wynosi  $0,85 \text{ µm}$  natomiast węgla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

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

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



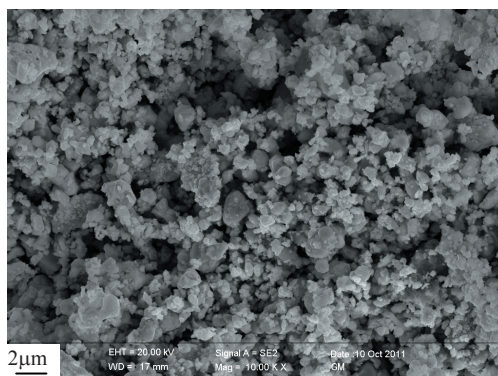
*Rysunek 3.9. Morfologia proszku stali szybko tnącej a) HS6-5-2(O) i b) HS12-1-5-5*



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

**Tablica 3.2.** Własności technologiczne zastosowanych proszków

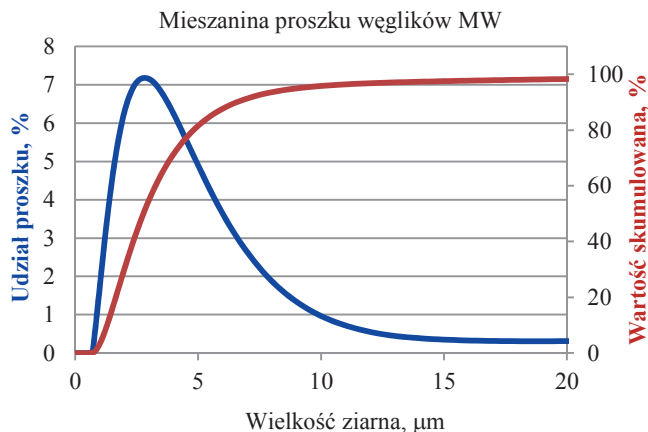
Proszek	Własności proszku		
	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość nasypowa, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość nasypowa z usadem, g/cm <sup>3</sup>
HS6-5-2 (H)	8,16	2,45	3,43
HS6-5-2 (O)	8,16	2,89	4,02
HS12-1-5-5	8,19	3,05	4,25
WC	15,51	2,80	4,47
TiC	4,89	1,36	1,68
WC, TiC, TaC, NbC (47, 14, 33, 6%)	10,23	4,38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



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

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

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



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

**Tablica 3.3.** Składniki formowanych mieszanin proszkowych i polimerowo-proszkowych

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

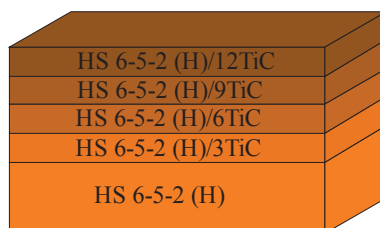
Powłoki PLF nakładano na kształtki formowane wtryskowo lub wyciskane w stanie surowym oraz podłoże stalowe, w postaci próbek płaskich ze stali szybko tnącej HS6-5-2 wytwarzanej konwencjonalnie, lub próbek wykonanych ze stali niestopowej, narzędziowej C70U. Zastosowano również płaskie próbki stali do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

### 3.4. Metodyka badań

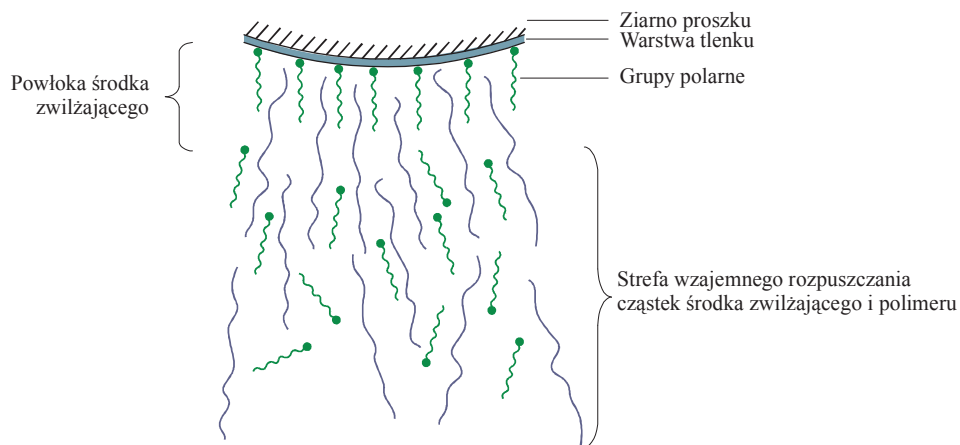
W celu zweryfikowania sformułowanej tezy wykonano liczne badania nowo opracowanych materiałów narzędziowych, w których zastosowano metodę wytwarzania węglikostalowych warstw powierzchniowych przez formowanie bezciśnieniowe proszków. W celu oceny wpływu

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

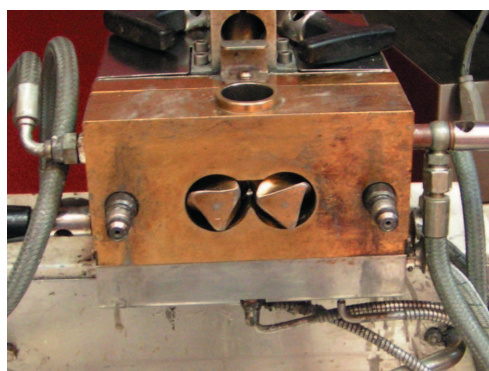
W celu określenia możliwości zastosowanych metod formowania proszków do wytwarzania materiałów warstwowych lub gradientowych, klasyczne prasowanie proszków zostało poprzedzone zasypywaniem gniazda matrycy warstwami mieszanin proszków o rosnącym udziale twardych faz węglkowych w kierunku powierzchni materiału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



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



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



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

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



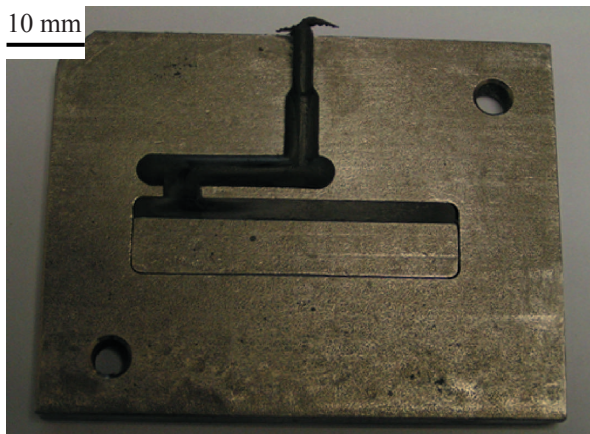
zwiększając ich zwilżalność podczas mieszania z pozostałymi składnikami lepiszcza i obniża lepkość gotowego wsadu [78, 152, 216].

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

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

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





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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Badania trybologiczne wykonano wykorzystując urządzenia realizujące badanie w układzie „pin-on-plate” oraz „pin-on-disc”. Badanie w układzie „pin-on-plate” wykonano na urządzeniu Tribometr CSM, natomiast badania w układzie pin-on-disc na urządzeniu firmy Microtest wg normy amerykańskiej [6]. Ślady wytarcia badano profilometrem Sutronic 25 firmy Taylor Hobson oraz na mikroskopie konfokalnym. Niezależnie od rodzaju urządzenia, wymienna przeciwpróbka w postaci kulki wykonanej z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obciążona siłą 10 N, przesuwa się po płaskiej powierzchni badanej próbki. Powierzchnię próbek szlifowano i polerowano stosując pastę diamentową o wielkości cząstek 3  $\mu\text{m}$ . Szerokość i głębokość wytarcia jest miarą odporności na zużycie tarciove. Należy zwrócić uwagę, że wytarcie powierzchni kulki jest pomijalnie małe.

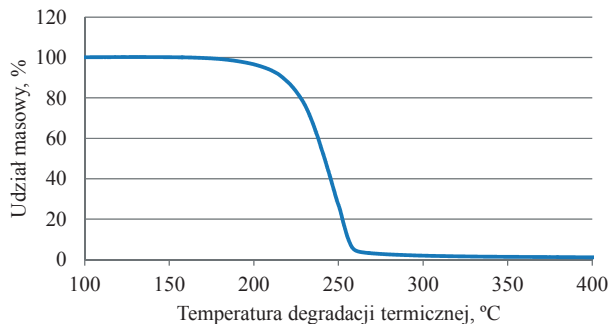
## 4. Wyniki badań oraz ich dyskusja

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

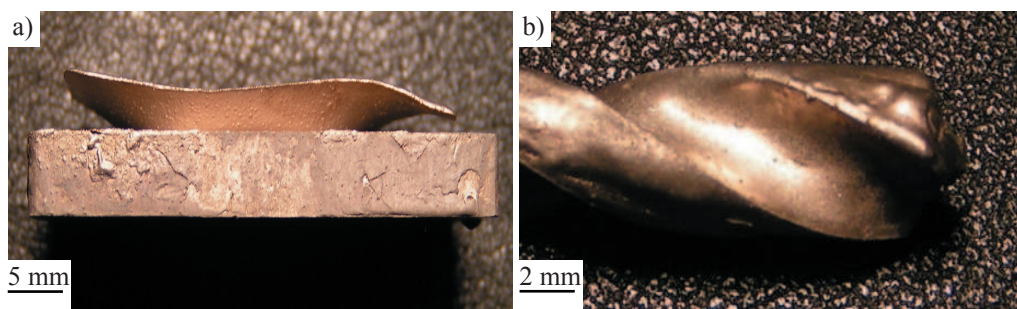
#### 4.1.1. Wpływ lepiszcza i warunków degradacji na własności spieków

Na podstawie badań doświadczalnych stwierdzono, że najlepsze efekty formowania bezciśnieniowego 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



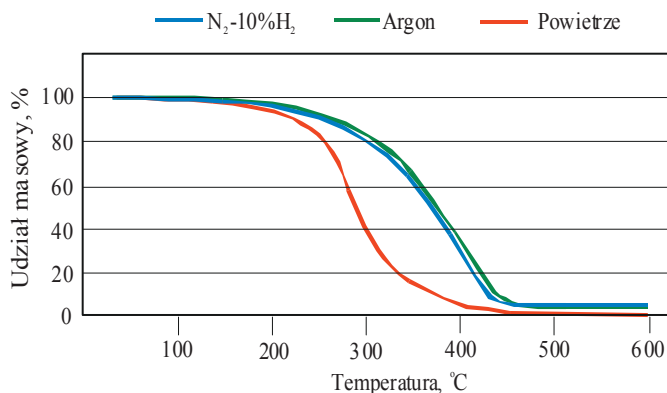
**Rysunek 4.1.** Krzywa termograwimetryczna dla parafiny



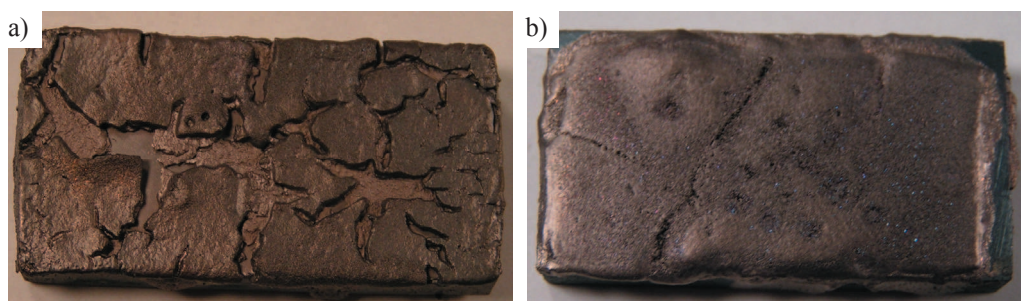
**Rysunek 4.2.** Widok warstw powierzchniowych po spiekaniu, w których zastosowano parafinę jako lepiszcze, a) wolne nagrzewanie podczas degradacji cieplnej (2°C/min) z wytrzymaniem izotermicznym w temperaturze 400°C, b) szybkie nagrzewanie (5°C/min) do temperatury spiekania

(PW/PP), również nagrzewano bezpośrednio do temperatury spiekania, jedynie warstwy zawierające żywicę termoutwardzalną należy nagrzewać z przystankiem izotermicznym. Krzywe termograwimetryczne 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  $N_2$ -10H $_2$ . Wyniki pomiaru stężenia węgla w zależności od temperatury usuwania lepiszcza w postaci żywicy termoutwardzalnej przedstawiono w tablicy 4.1. Mimo wysokiej temperatury degradacji wynoszącej 450°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°C/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 bezciśnieniowo

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-



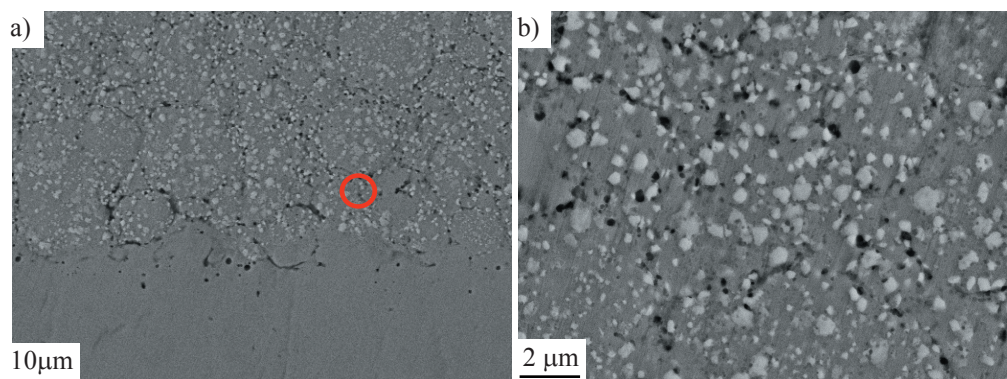
dzalnej wiąże się z wygrzewaniem jej w temperaturze 95°C, w celu polimeryzacji lepiszcza po nałożeniu powłoki. Relatywnie wysokie stężenie węgla po degradacji cieplnej lepiszcza w stosunku do stężenia węgla w zastosowanych proszkach wsadowych powoduje wzrost udziału austenitu szcążkowego po hartowaniu. 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

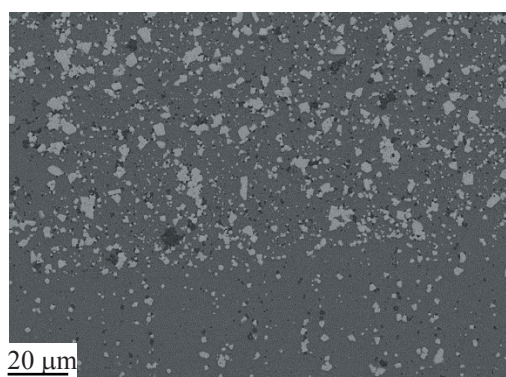
Wyniki badań w mikroskopie skaningowym potwierdziły, że niezależnie od zastosowanego lepiszcza, odpowiednio dobrane warunki degradacji cieplnej i spiekania pozwalają uzyskać warstwy powierzchniowe szczelnie pokrywające materiał podłoża. O gradientowym lub warstwowym charakterze struktury węglikostalowej 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 węglikostali.

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



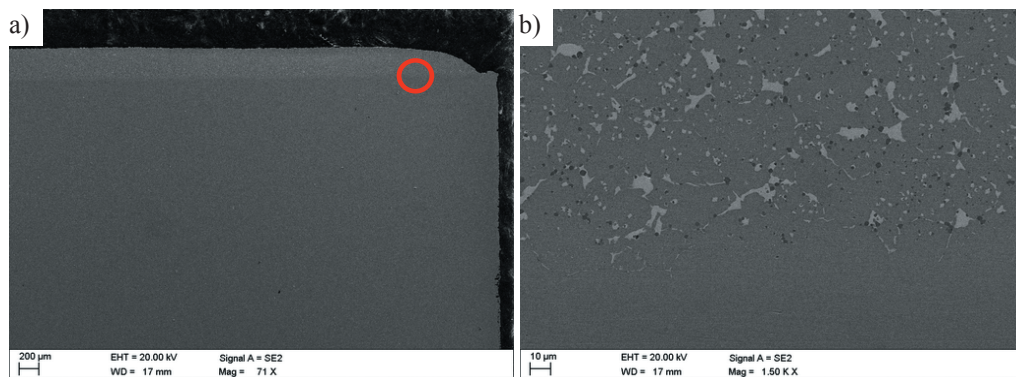
**Rysunek. 4.5.** a) struktura stali 41Cr4 wraz z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/żywica spiekanej w temperaturze 1220°C, b) powiększenie obszaru zaznaczonego na rysunku a



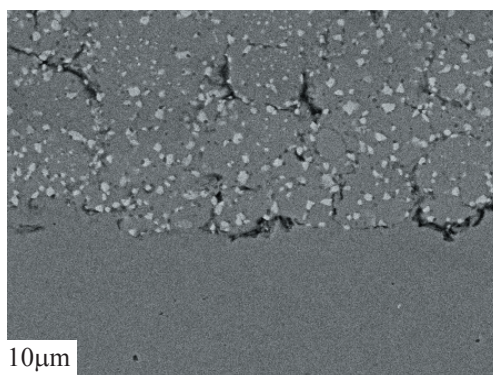
**Rysunek. 4.6.** Struktura warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/żywica spiekanej w temperaturze 1240°C na stali HS6-5-2

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 wydzielienia 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.



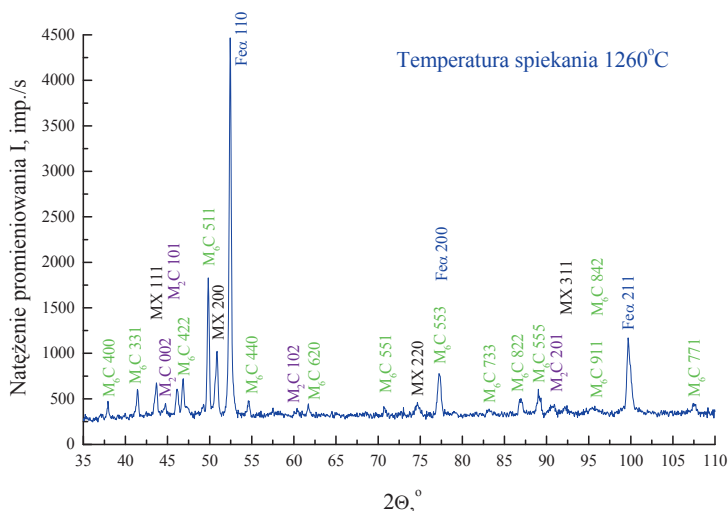
**Rysunek 4.7.** a) struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/lakier na stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1260°C, b) powiększenie obszaru zaznaczonego na rysunku a



**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 wydzielenia 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. Wydzielения 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].

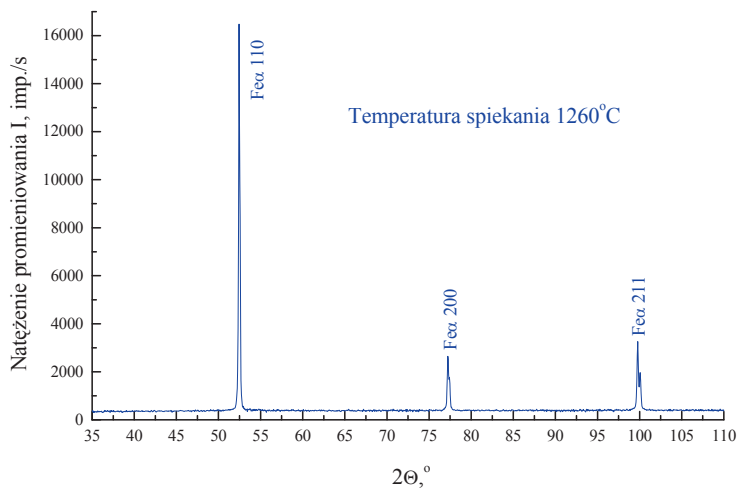


**Rysunek 4.9.** Dyfraktogram z gradientowego materiału narzędziowego TGM (stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)) spiekanego w temperaturze 1260°C

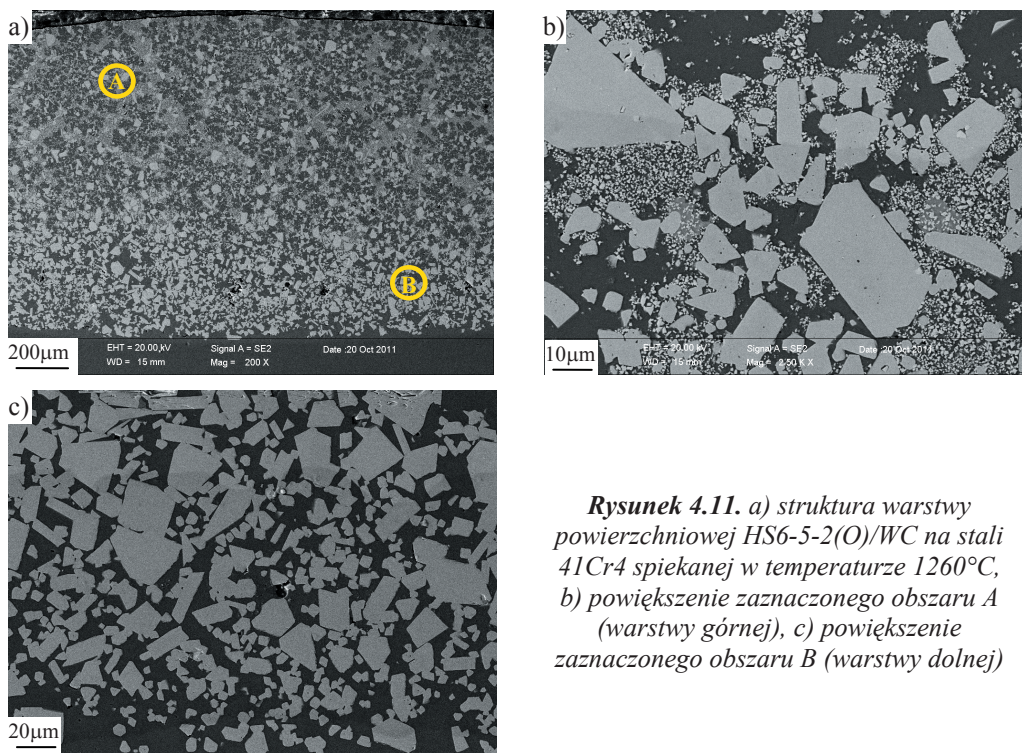
Niezależnie od temperatury spiekania w strukturze warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O) badanej w mikroskopie skaningowym z przystawką EDS, stwierdzono obecność węglików bogatych w W, Fe i Mo oraz węglikoazotków bogatych w V, które zaobserwowano na obrazie elektronów wtórnych odpowiednio jako jasne i ciemne 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 spiekanu 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 wydzielen wynosi 12 μm. Wydzielanie się węglików 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



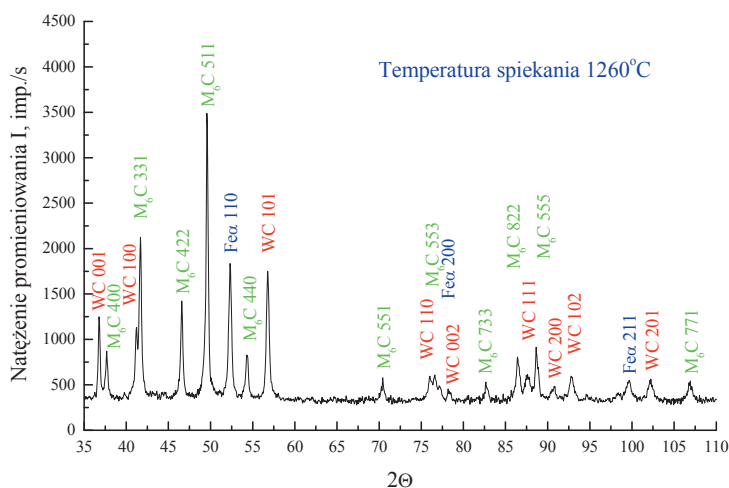
**Rysunek 4.11.** a) struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/WC na stali 41Cr4 spiekanej w temperaturze 1260°C, b) powiększenie zaznaczonego obszaru A (warstwy górnej), c) powiększenie zaznaczonego obszaru B (warstwy dolnej)

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 węglikostalową 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 węglików powoduje, że węglikostalowa warstwa powierzchniowa przypomina swoją strukturą cermetale lub węgliki spiekane z uwagi na morfologię wydzielen węglikowych. Dla porównania udział węglików w powłoce zawierającej jedynie proszek stali szybko tnącej HS6-5-2(O) wynosi 24%.

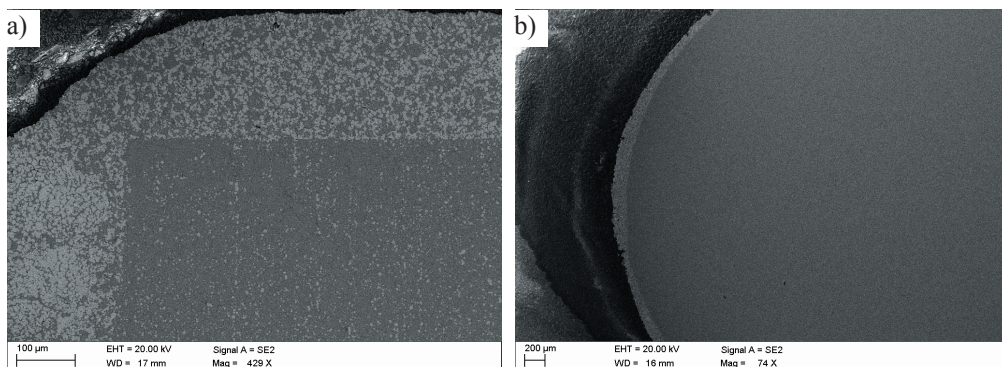
Opracowane gradientowe materiały narzędziowe TGM o stalowym podłożu HS6-5-2 lub C70U charakteryzują się szczelnie pokrywającą warstwą powierzchniową wytworzoną z gęstwy zawierającej parafinę, proszek stali HS12-1-5-5 oraz mieszaninę proszków węglików MW (TiC, WC, NbC, TaC), co przedstawiono na rysunku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

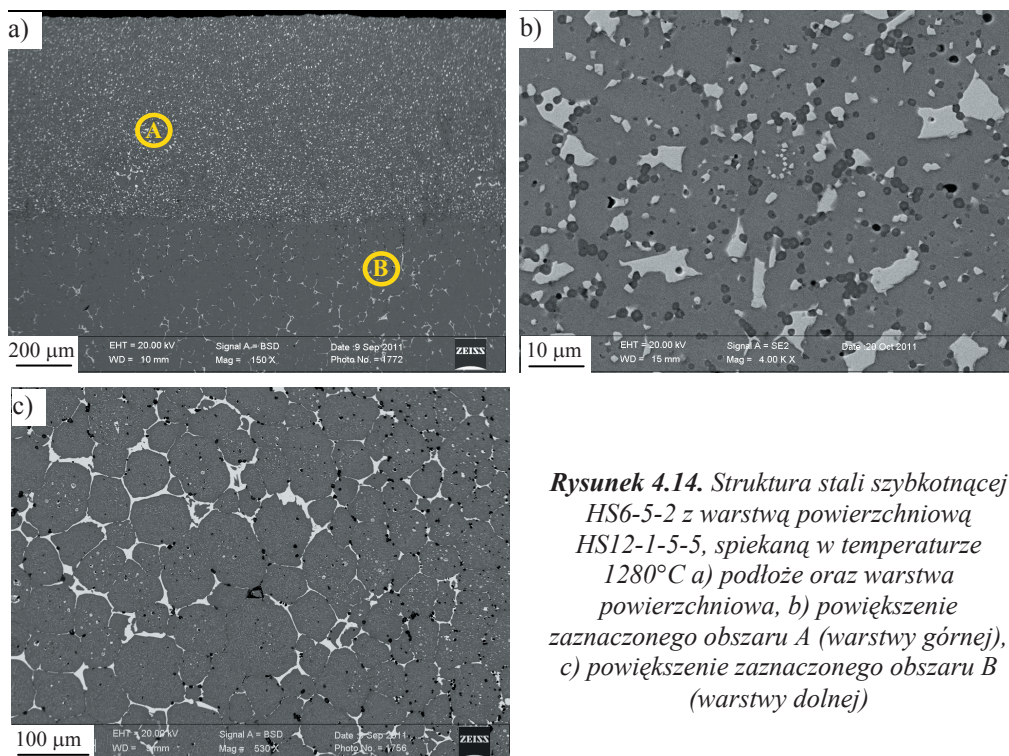


**Rysunek 4.12.** Dyfraktogram z gradientowego materiału narzędziowego TGM (stali 41Cr4 z warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/WC) spiekanego w temperaturze 1260°C

Wyniki badań wielkości ziarna węglików oraz porowatości struktury węglikostalowej 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



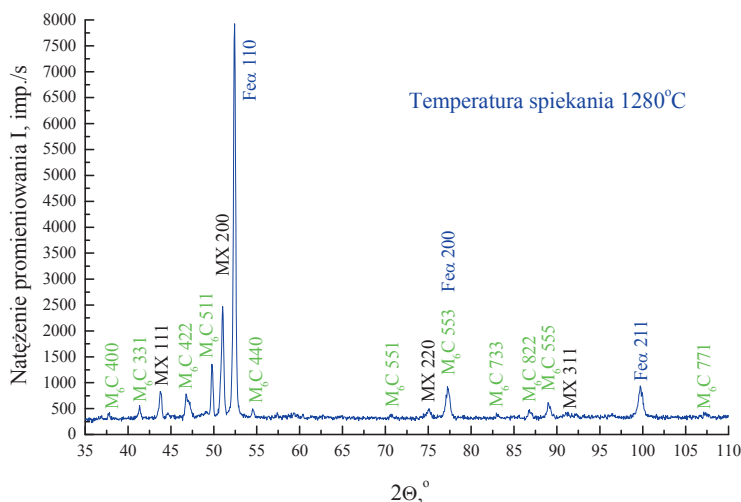
**Rysunek 4.14.** Struktura stali szybkoznęcej HS6-5-2 z warstwą powierzchniową HS12-1-5-5, spiekaną w temperaturze 1280°C a) podłoże oraz warstwa powierzchniowa, b) powiększenie zaznaczonego obszaru A (warstwy górnej), c) powiększenie zaznaczonego obszaru B (warstwy dolnej)



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 wydzielania 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 wydzielania 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

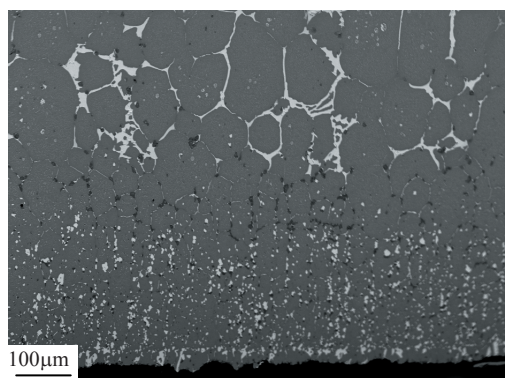


HS6-5-2 nie pokrywanej powłoką, która charakteryzuje się licznymi wydzieleniami ciemnych węglikoazotków. W obszarze w którym nie nastąpiła dyfuzja azotu i tworzenie się faz bogatych w ten pierwiastek, powstały duże, jasne wydzielania na granicach ziaren austenitu pierwotnego.

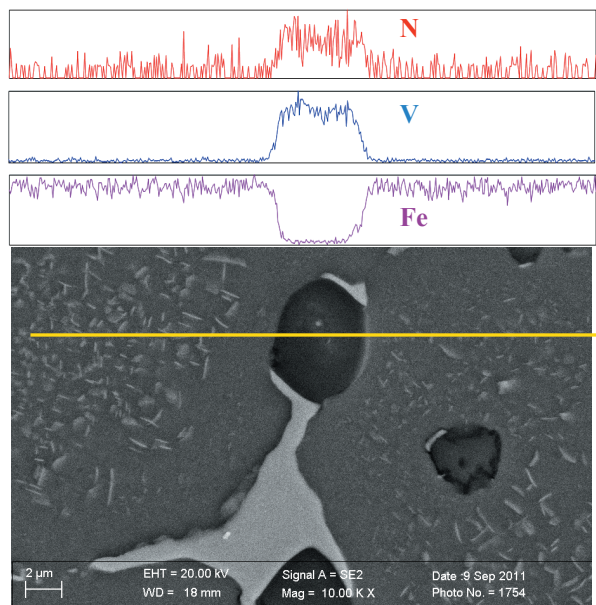
Na rysunku 4.17. przedstawiono strukturę stali HS6-5-2 oraz rozkład pierwiastków N, V, i Fe analizowanych w zaznaczonym obszarze wzdłuż linii, metodą energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Wyniki te potwierdzają, że w stali szybko tnącej stanowiącej podłoże, również tworzą się węglikoazotki 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 wydzielania 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  $\mu m$ .

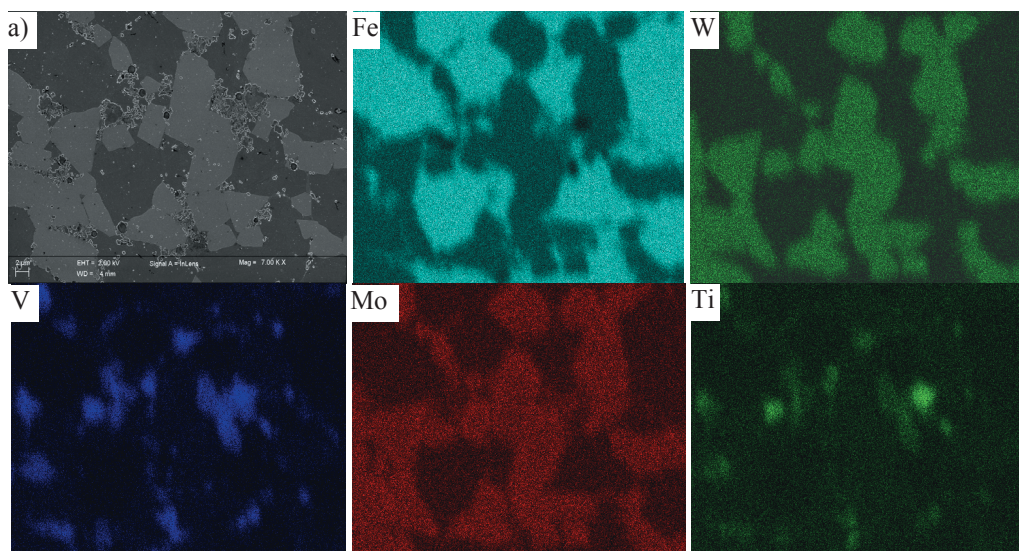
Wyniki badań struktury węglikostalowej warstwy powierzchniowej (WWP) po obróbce cieplnej oraz analiza orientacji materiałów krystalicznych z identyfikacją fazową techniką



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

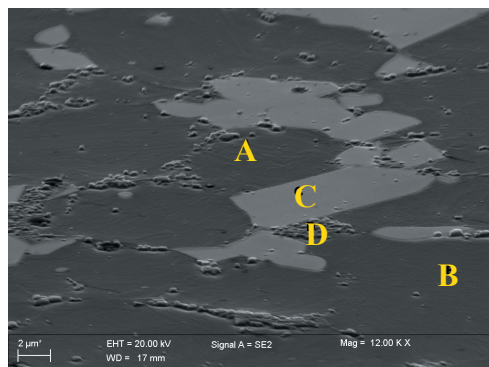


**Rysunek 4.17.** Struktura stali HS6-5-2 wygrzewanej w temperaturze 1280°C w atmosferze  $N_2$ -10% $H_2$  oraz rozkład liniowy pierwiastków N, V, i Fe

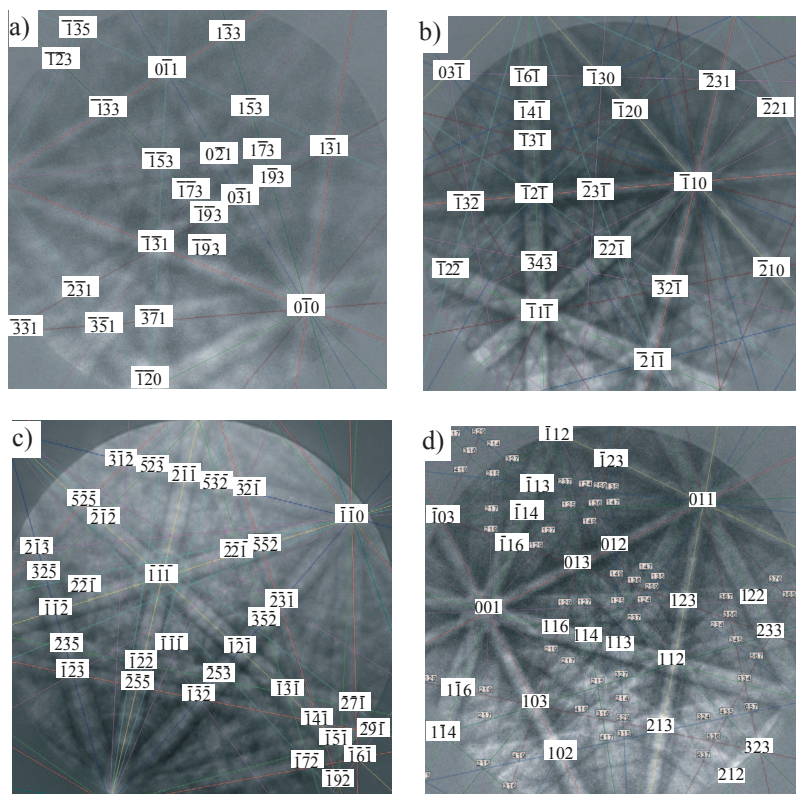


**Rysunek 4.18.** Struktura warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/MW spiekanej w temperaturze 1280°C (a) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków

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 (węglikostali HS6-5-2(O)/MW), topografia powierzchni pochylonej pod kątem 70° z zaznaczonymi obszarami badań dyfrakcyjnych



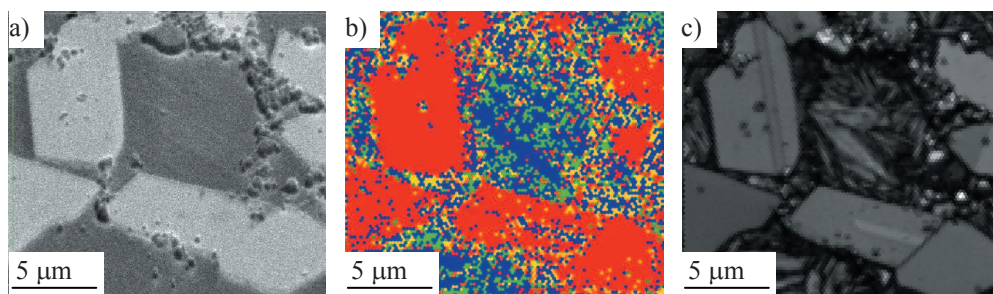
**Rysunek 4.20.** Obrazy dyfrakcyjne (linie Kikuchiego) zidentyfikowanych faz odpowiednio a) martenzytu z obszaru A na rysunku 4.19, b) austenitu szczątkowego z obszaru B na rysunku 4.19, c) węglika  $Fe_3W_3C$  z obszaru C na rysunku 4.19 oraz d) azotka VN z obszaru D na rysunku 4.19



i austenit szczątkowy. Na rysunku 4.19 przedstawiono strukturę węglikostali 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 szczątkowy, węglik  $M_6C$  oraz skupisko węglikoazotków MX. Na rysunku 4.21b przedstawiono mapę rozkładu ziaren o zróżnicowanej orientacji krystalograficznej węglikostali 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 szczątkowy. Fazy  $M_6C$  oraz MX zostały zidentyfikowane na podstawie kart o numerze odpowiednio 0411351 i 0021064 dostępnych w bazie kartotek [203].

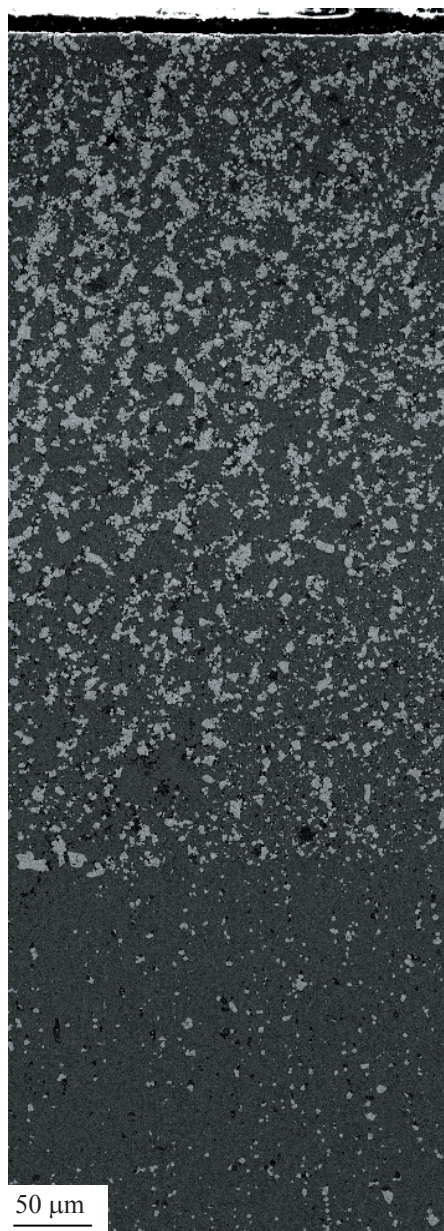
Wymienione karty dotyczą faz odpowiednio  $W_3Fe_3C$  oraz VN, jednak z uwagi na inne pierwiastki znajdujące się w węglikostali, wchodzące w skład chemiczny tych wydzielen, bardziej odpowiednimi są przedstawione wcześniej oznaczenia odpowiednio  $M_6C$  i MX. Przykładowo w skład chemiczny węglika  $M_6C$  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 węglikostalowej 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 wydzielania się węglików VC i TiC jest niższa, stąd przy równym stężeniu C i N, udział atomów azotu w lukach oktaedrycznych jest większy [9, 207].

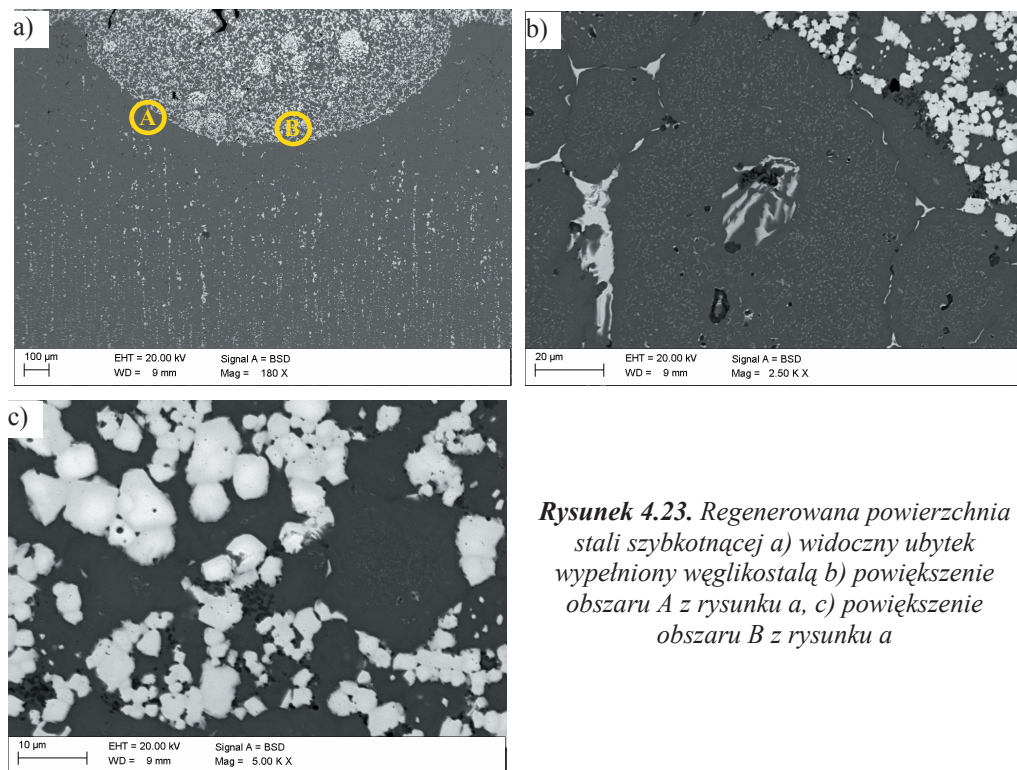
Interesujące wyniki badań powłoki dwuwarstwowej HS6-5-2(O)/WC w której jako lepiszcze zastosowano lakier, dały podstawy do wytwarzania powłok wielowarstwowych, stosując parafinę jako lepiszcze oraz mieszaninę proszków węglików MW (WC, TiC, NbC, TaC) i stali HS12-1-5-5. W celu uzyskania węglikostalowej 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



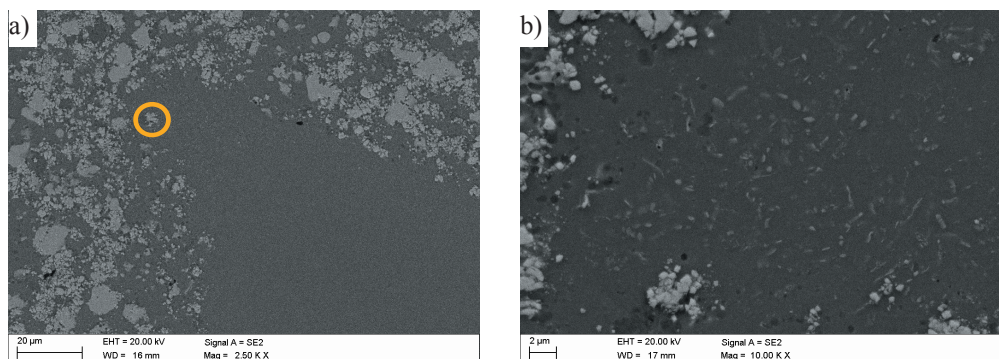
**Rysunek 4.22.** *Struktura gradientowej warstwy powierzchniowej HS6-5-2(O)/MW na stali HS6-5-2 po spiekaniu w 1250°C*

węglików w warstwie powierzchniowej wynikają z niejednorodnej mieszaniny 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 bezciśnieniowe 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 bezciśnieniowego 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].



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

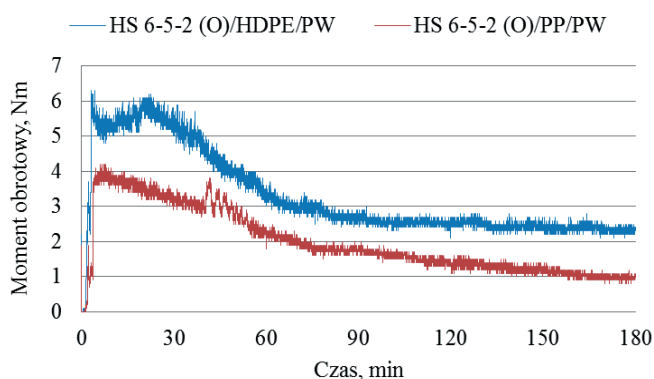
Najbardziej rekomendowany do formowania wtryskowego jest proszek o współczynniku  $S_w$  wynoszącym około 2. Nie zaleca się formowania proszku o współczynniku  $S_w$  wynoszącym 7, dla którego charakterystyka rozkładu wielkości cząstek proszku jest bardzo wąska. Poniżej przedstawiono tablicę 4.2 z wynikami 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

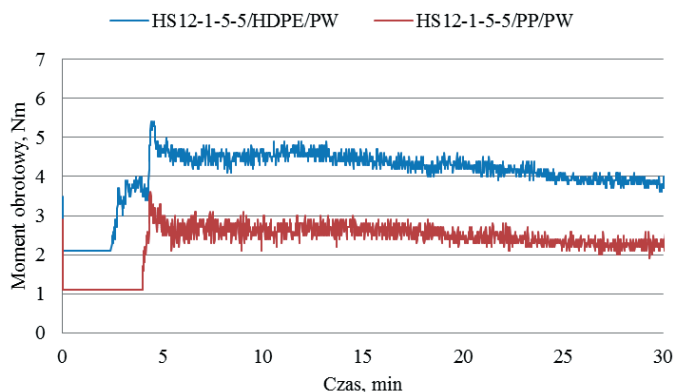
**Tablica 4.2.** Współczynniki nachylenia krzywej rozkładu wielkości cząstek proszków  $S_w$  obliczone na podstawie przepadu  $D_{10}$  i  $D_{90}$  wyznaczonego z krzywej sumacyjnej

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.



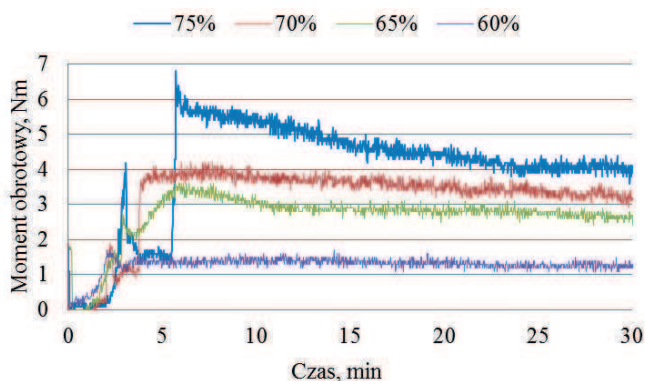
**Rysunek 4.25.** Wpływ polipropylenu PP oraz polietylenu HDPE na charakterystykę momentu obrotowego dla mieszaniny polimerowo-proszkowej na bazie proszku HS6-5-2 (O)



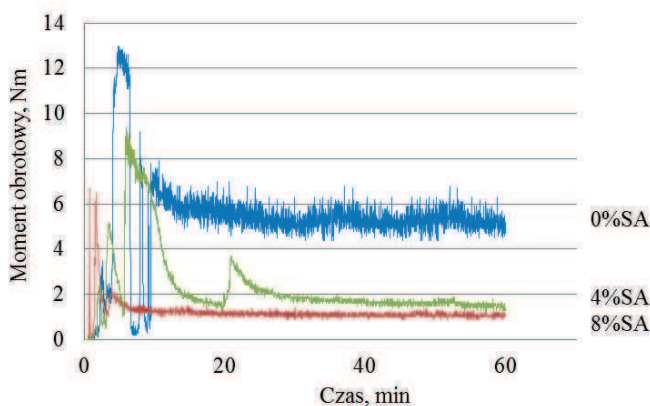
**Rysunek 4.26.** Wpływ polipropylenu PP oraz polietylenu HDPE na charakterystykę momentu obrotowego dla mieszaniny polimerowo-proszkowej na bazie proszku HS12-1-5-5 (O)

Prawidłowo dobrane lepiszcze powinno 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 tendencja analizowanych krzywych.

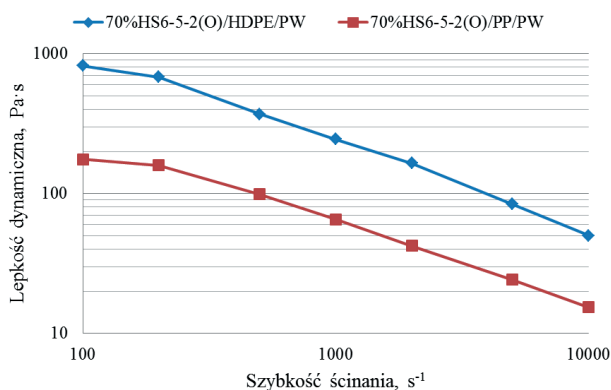
Wyniki badań momentu obrotowego względem udziału proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) przedstawiono na rysunku 4.27. Obniżenie udziału proszku o 5% powoduje, że charakterystyka momentu obrotowego jest bardziej równomierna a wartość momentu obrotowego po 30-cio minutowej homogenizacji zmniejsza się 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.



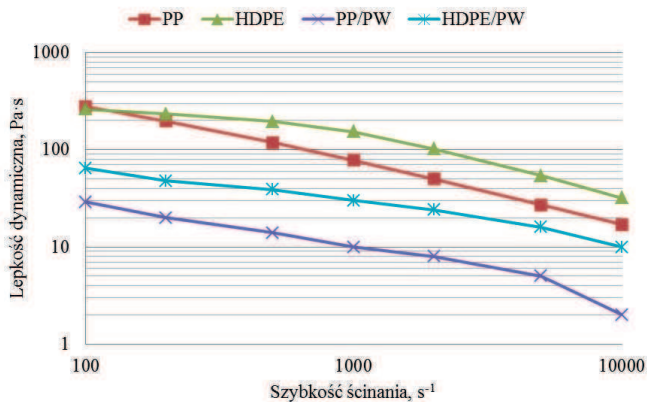
**Rysunek 4.27.** Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O)



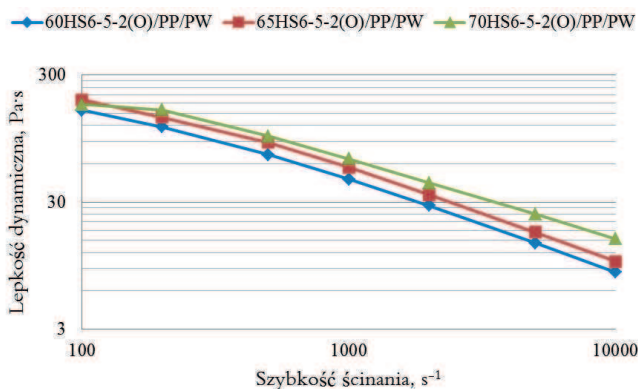
**Rysunek 4.28.** Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału SA dla mieszaniny zawierającej 60% MW



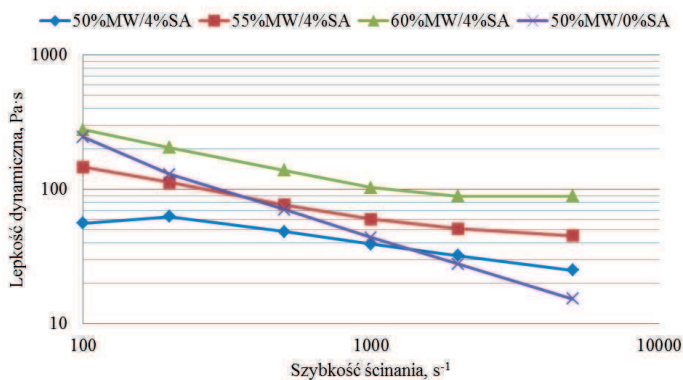
**Rysunek 4.29.** Zależność lepkości od szybkości ścinania dla mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej proszek HS6-5-2 (O) oraz polipropylen lub polietylen



**Rysunek 4.30.** Wpływ parafiny na lepkość lepiszcza na bazie polietylenu lub polipropylenu w temperaturze  $170^{\circ}C$



**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

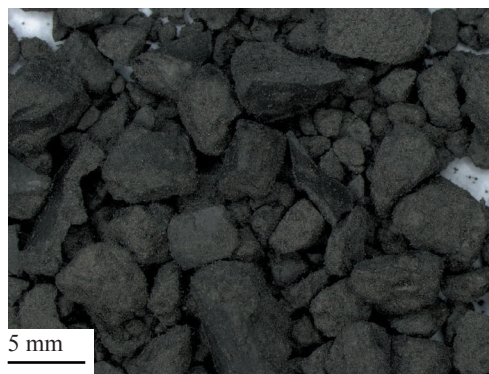
Kwas stearynowy poprawia zwilżalność proszków metalowych i ceramicznych pokrywając ich utlenioną (polarną) powierzchnię, która adsorbuje część hydrofilową łańcucha w wyniku występujących sił elektrostatycznych pomiędzy proszkiem i środkiem zwilżającym. Część niepolarna łańcucha powinna się mieszać bez 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 mieszanki 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-węglik 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.

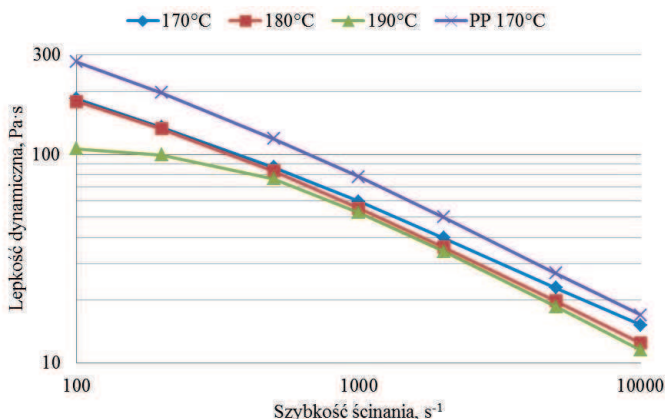
Pomijając udział lepiszcza, to udział węglików w stosunku do proszku stali szybko tnącej wynosi 14,6%. Widok gotowego granulatu przedstawiono na rysunku 4.33. Na podstawie analizy wyników badań reologicznych i momentu obrotowego, wytypowano i przygotowano sześć różnych mieszanin polimerowo-proszkowych 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 jednolitej struktury, do homogenizacji mieszanin polimerowo-proszkowych zastosowano wytłaczarkę dwuślimakową, przeciwbieżną. Na rysunku 4.34 przedstawiono lepkość wsadu A, w zależności od temperatury badania, homogenizowanego w wytłaczarce. 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 tablicy 4.3

**Tablica 4.3.** Rodzaje mieszanin polimerowo-proszkowych formowanych wtryskowo

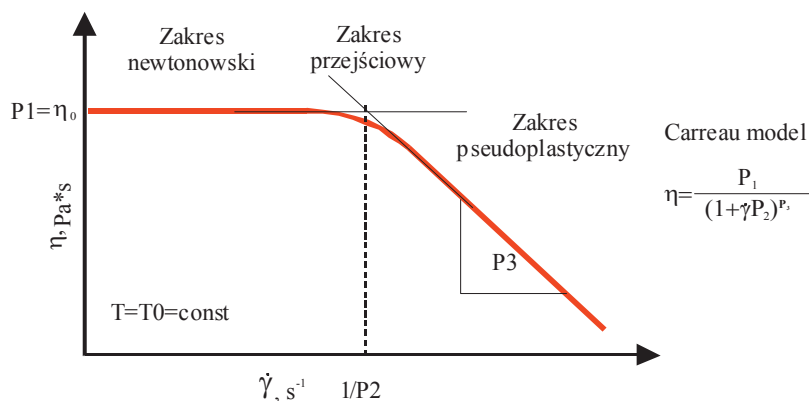
Oznaczenie wsadu wtryskarki	Udział objętościowy składnika, %						
	HS6-5-2 (O)	HS12-1-5-5	MW	PP	HDPE	PW	SA
A	58	-	10	14	0	14	4
B	58	-	10	16	0	16	-
C	70	-	-	15	0	15	-
D	68	-	-	-	16	16	-
E	-	68	-	-	16	16	-
F	-	58	10	14	-	14	4
G	-	58	10	16	-	16	-



#### 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.

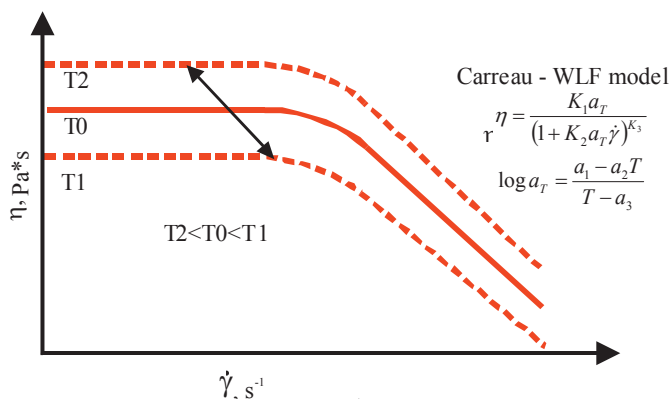
Do symulacji formowania wtryskowego zastosowano komercyjny program Cadmold, wykorzystujący model matematyczny Carreau-WLF (William-Lendel-Ferry). Z wykresów przedstawiających zależność lepkości od prędkości ścinania, należy wyznaczyć parametry Carreau P1, P2 i P3, oraz temperaturę T0 i Ts. Wartości te 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.



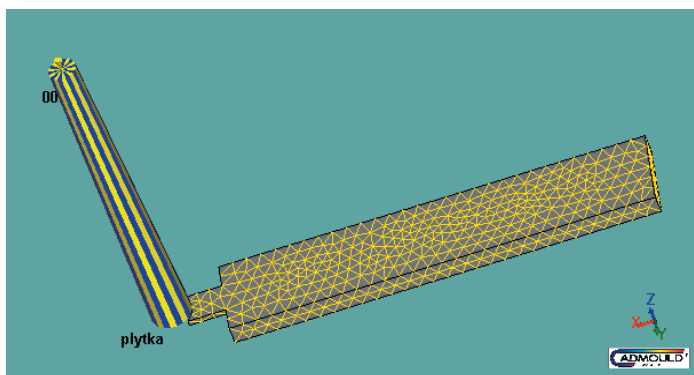
**Rysunek 4.35.** Krzywa płynięcia uplastycznionego polimeru z zaznaczonymi podstawowymi parametrami wykorzystanymi do obliczeń

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.

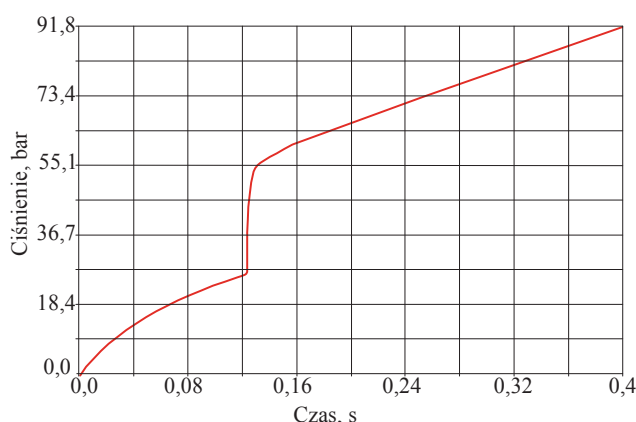


**Rysunek 4.36.** Krzywa płynięcia uplastycznionego polimeru w zależności od temperatury

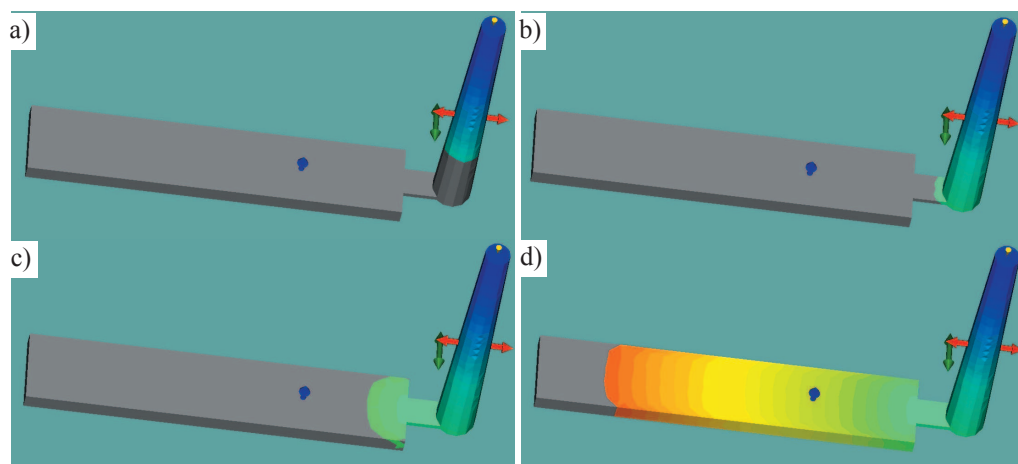


**Rysunek 4.37.** Model z nałożoną siatką elementów skończonych

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 gęstwy 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

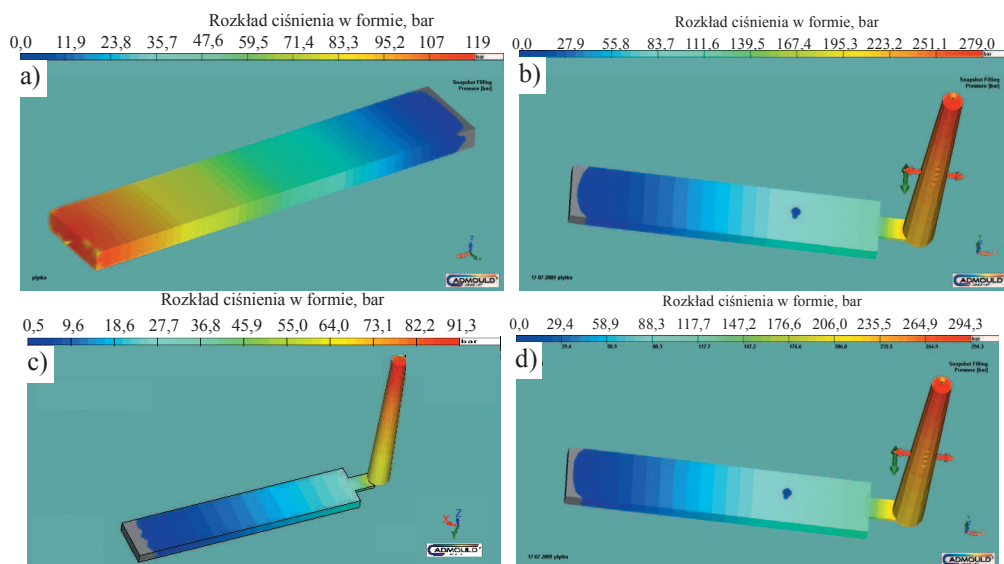


**Rysunek 4.38.** Wzrost ciśnienia wtrysku podczas wypełniania gniazda wtryskarki materiałem A

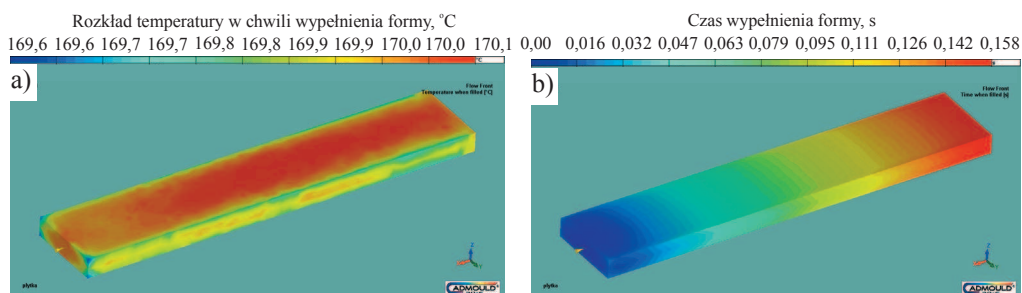


**Rysunek 4.39.** Widok ekranu przedstawiającego ciśnienie wtrysku podczas wypełniania gniazda (stopień wypełnienia: a) 31 %, b) 33 %, c) 50 %, d) 90 %

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 tablicy 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.

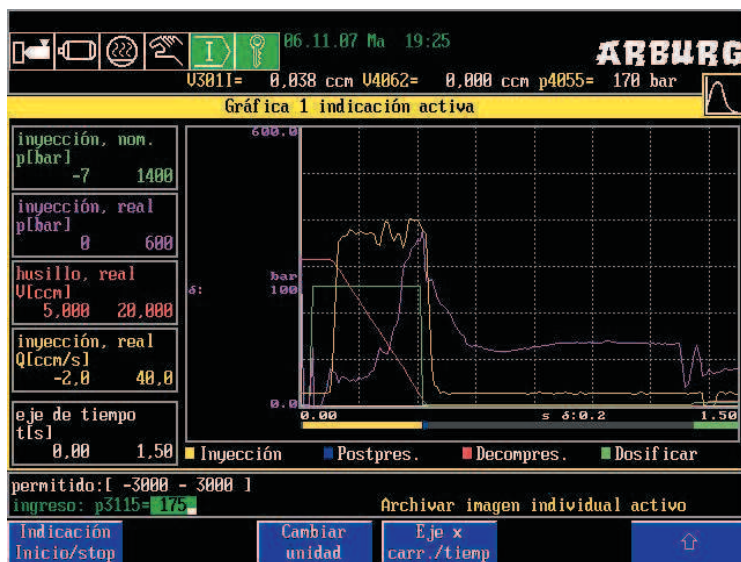
Wyniki przeprowadzonego modelowania formowania wtryskowego gęstwy polimerowo-proszkowej są porównywalne z rzeczywistymi warunkami wtrysku przedstawionymi na rysunku 4.42. Szczególną uwagę należy zwrócić na czas potrzebny do wypełnienia formy. Zarówno podczas rzeczywistego wypełnienia formy jak i w procesie 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 lepiszcza oraz początku temperatury degradacji. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono temperaturę wtrysku, wynoszącą 170°C. Wyniki badań temperatury topnienia i krystalizacji lepiszcza, wyznaczonej metodą kalorymetrii różnicowej, przedstawiono w tablicy 4.5.

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

Material	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

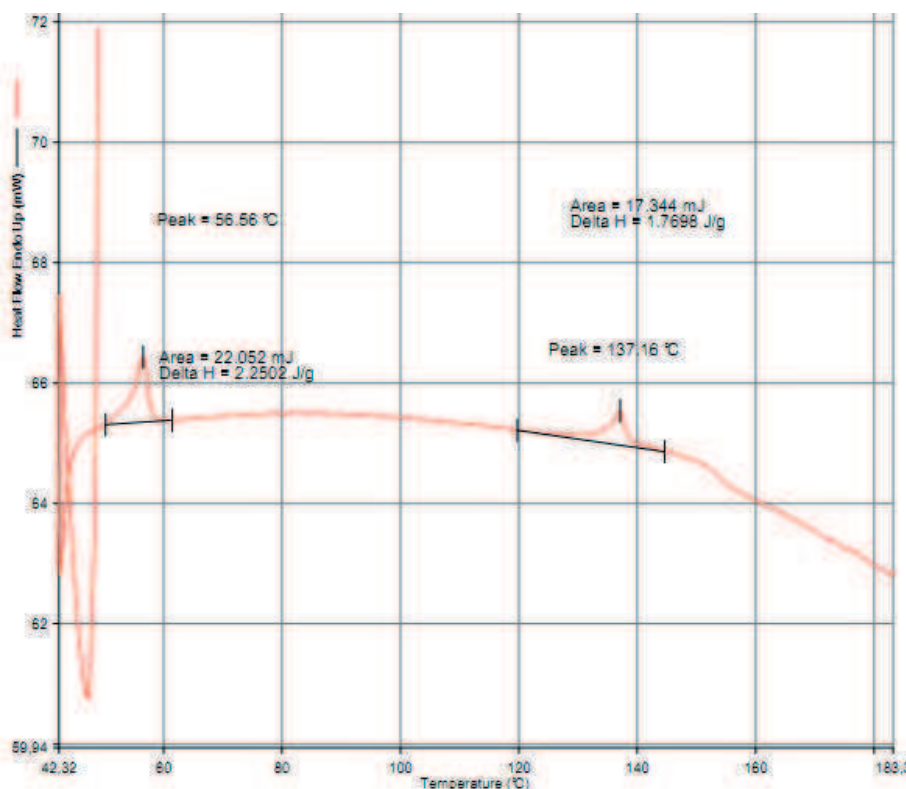
Na rysunku 4.43 przedstawiono przykładowy wynik pomiaru temperatury topnienia dla lepiszcza zawierającego polietylen i parafinę (PP/PW), gdzie niższa temperatura odpowiada temperaturze topnienia parafiny a wyższa polipropylenu. Temperatura topnienia polipropylenu wynosi 163°C jednak po zmieszaniu go z parafiną 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 składników 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	$t_1 = 56,6; t_2 = 137$	$t_1 = 45; t_2 = 90$



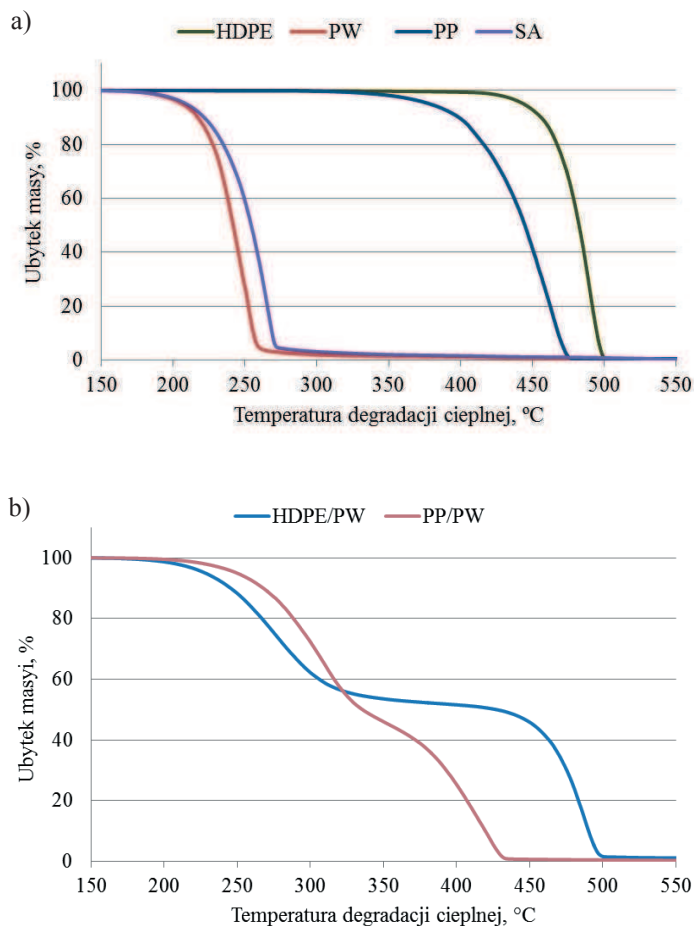
**Rysunek 4.43.** Termogram z różnicowego kalorymetru skaningowego dla lepiszcza zastosowanego w mieszaninie A

### 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 tablicy 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

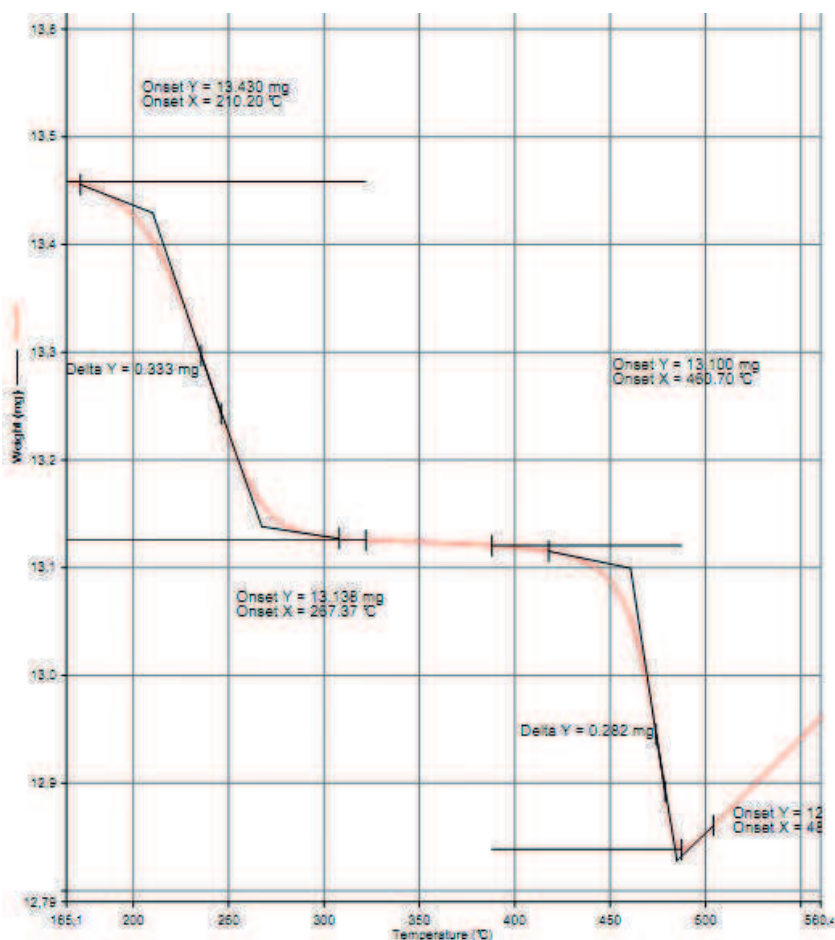




**Rysunek 4.44.** Krzywe termograwimetryczne a) składników lepiszczy oraz b) ich mieszanin

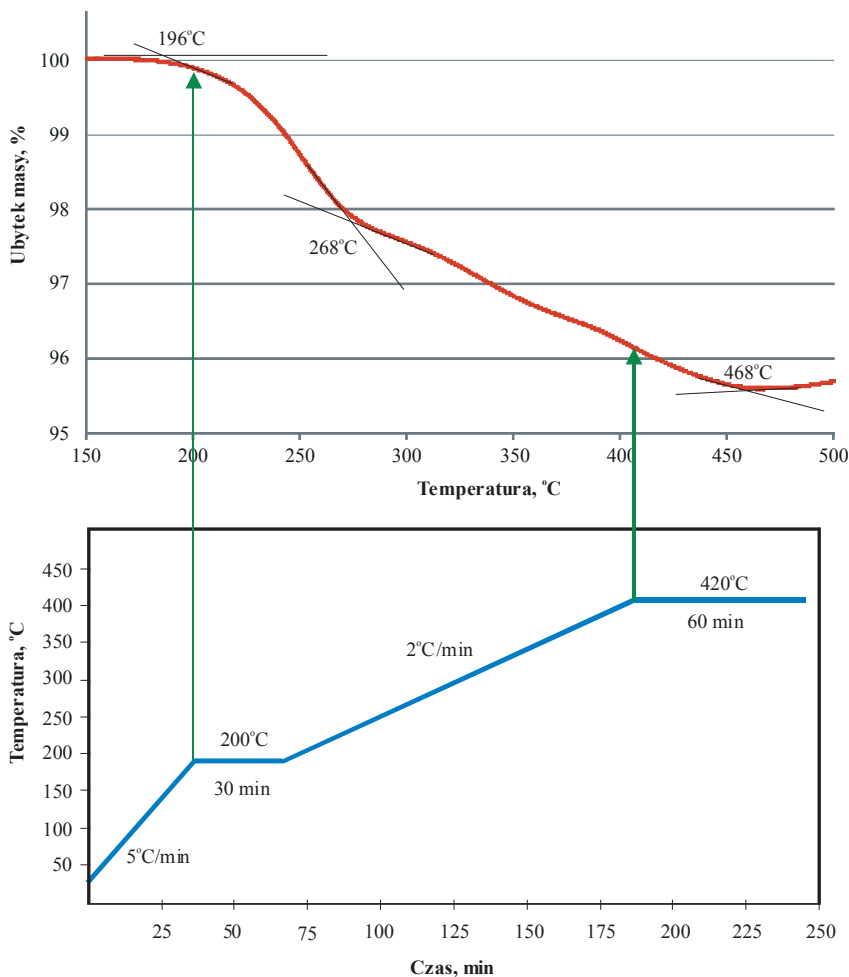
**Tablica 4.6.** Temperatura początku i końca degradacji cieplnej poszczególnych składników lepiszcza oraz ich mieszanin

Materiał	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

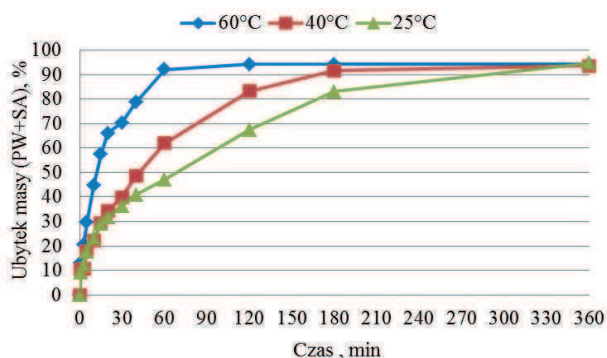
szybkiego nagrzewania w zakresie temperatury degradacji cieplnej lepiszcza mogą powstać wady materiału w postaci pęknięć. Jest to spowodowane wzrostem ciśnienia produktów gazowych, jakie tworzą się w wyniku degradacji cieplnej. Z tego względu, szybkość nagrzewania obniżono do wartości 2°C/min, stosując 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.



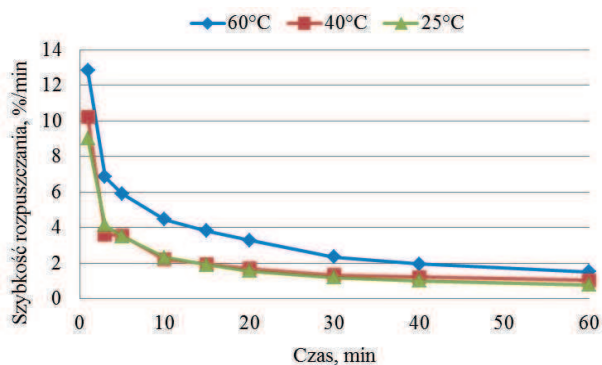
**Rysunek 4.46.** Krzywa termograwimetryczna oraz dobrany na jej podstawie cykl degradacji cieplnej lepiszcza mieszaniny F

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

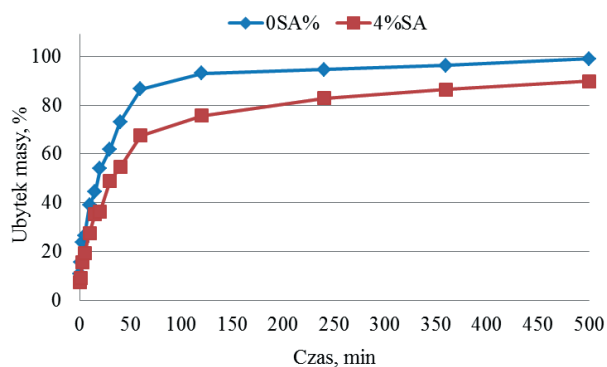
Na podstawie badania ubytku masy próbek rozpuszczanych w heptanie, w temperaturze 25, 40 i 60°C stwierdzono, że około 95% PW i SA rozpuszcza się w czasie odpowiednio 6, 2 i 1 h, zatem temperatura rozpuszczalnika ma istotny wpływ na szybkość rozpuszczania się składników lepiszcza, tj. PW i SA. Ponadto 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 szybko tnącej 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 szybko tnącej 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

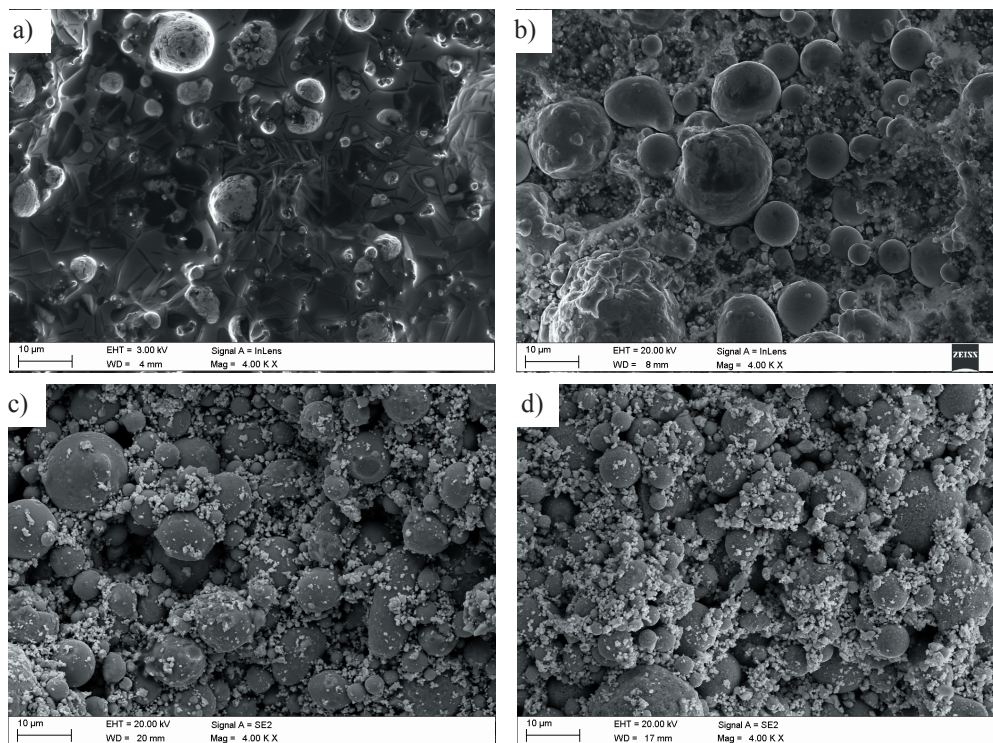
Mieszanina	Warunki obróbki cieplnej	Temperatura degradacji cieplnej, °C			
		400	450	475	500
		Stężenie masowe węgla, %			
D	Degradacja w atmosferze argonu	3,14	3,07	2,09	0,91
	Degradacja w atmosferze N <sub>2</sub> -10%H <sub>2</sub>	3,58	3,23	2,22	1,06
	Degradacja w atmosferze argonu i spiekanie w 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.

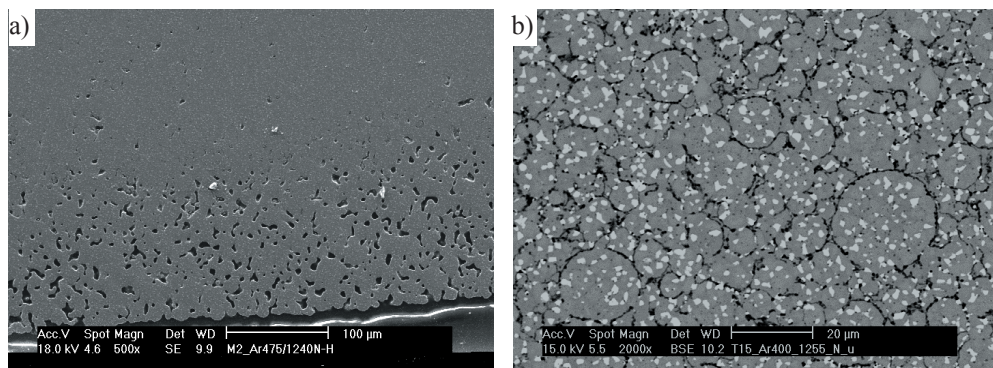
#### 4.2.4. Wyniki badań struktury i własności mechanicznych w zależności od warunków degradacji i spiekania

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 spiekany 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 szybko tnącej 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 przełamów materiału D a) po formowaniu, b) po degradacji rozpuszczalnikowej, c) po degradacji cieplnej, d) po spiekaniu w temperaturze 1000°C



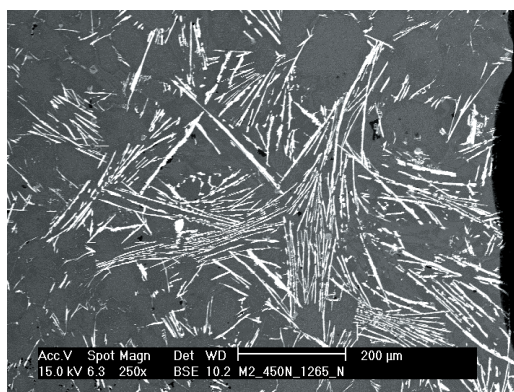
**Rysunek 4.51.** Struktura warstwy wierzchniej po degradacji cieplnej w atmosferze argonu a) HS6-5-2 (O) spiekana w temperaturze 1240°C, b) HS12-1-5-5 spiekana w temperaturze 1255°C

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

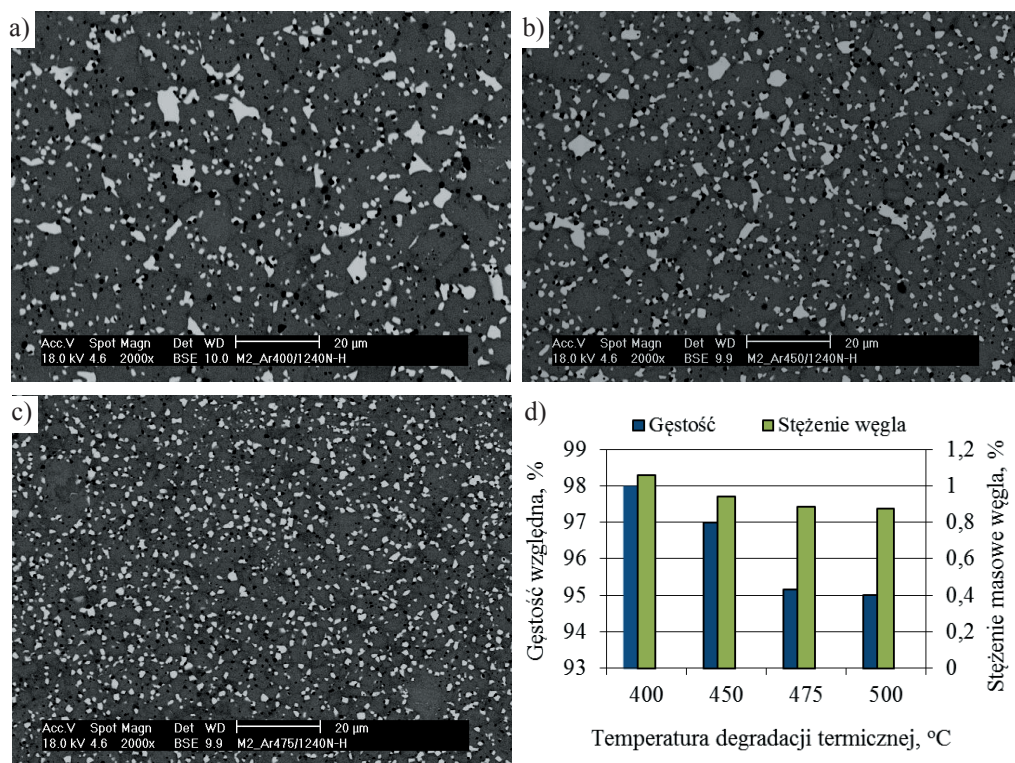


temperatury punktu rosy, udział porów jest jednorodny w całej objętości próbki. Stosując atmosferę redukcyjną należy dokładnie kontrolować stężenia węgla. Źle dobrane warunki degradacji cieplnej mogą prowadzić do lokalnego wzrostu stężenia węgla i rozrostu węglików lub nawet nadtopienia, co przedstawiono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

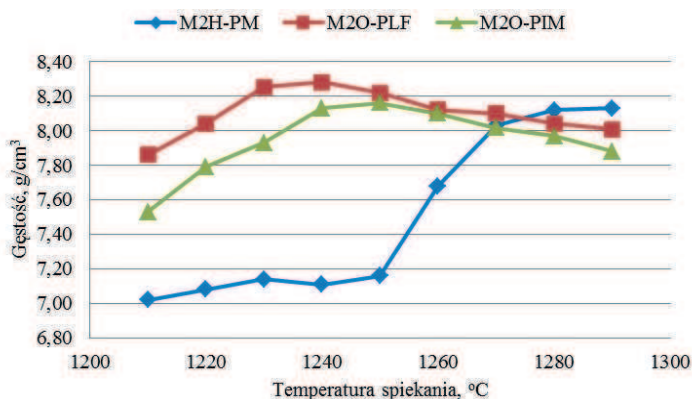
Odpowiednio przeprowadzona degradacja lepszycza, nawet jeśli jest niekompletna, powinna zapewnić równomierne stężenie węgla w całej objętości próbki. Na rysunku 4.53 przedstawiono strukturę stali wytworzonej z kompozytu D po degradacji w temperaturze 475°C i spiekaniu w 1240°C, która cechuje się dużą 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

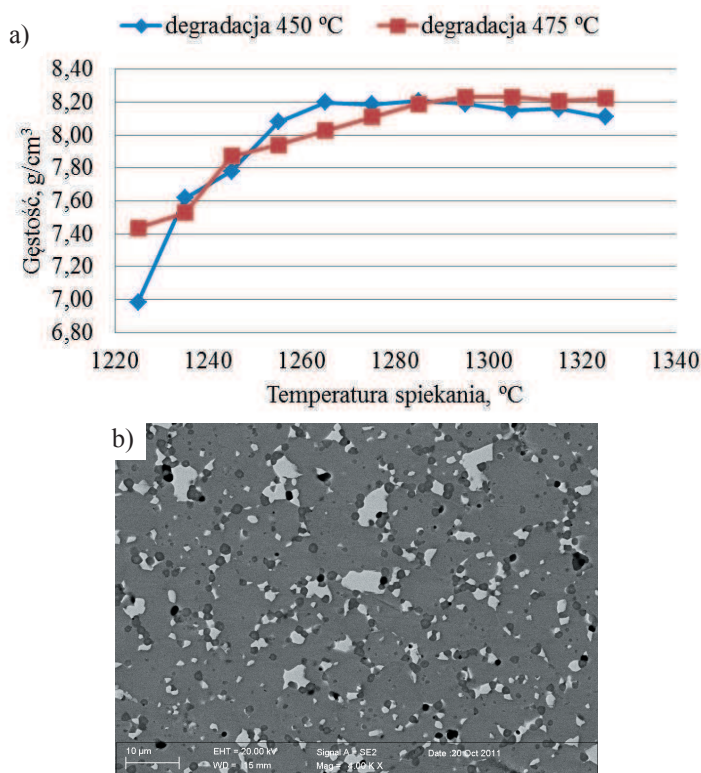


**Rysunek 4.53.** Struktura materiału D spiekane w temperaturze 1240°C w zależności od temperatury degradacji a) 400, b) 450, c) 475°C oraz d) wpływ temperatury degradacji na gęstość i stężenie węgla w stali HS6-5-2 (O)



**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 bezciśnieniowo 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 bezciśnieniowo 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 bezciśnieniowo 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 poddane degradacji w temperaturze 450°C osiągają maksymalną gęstość w temperaturze



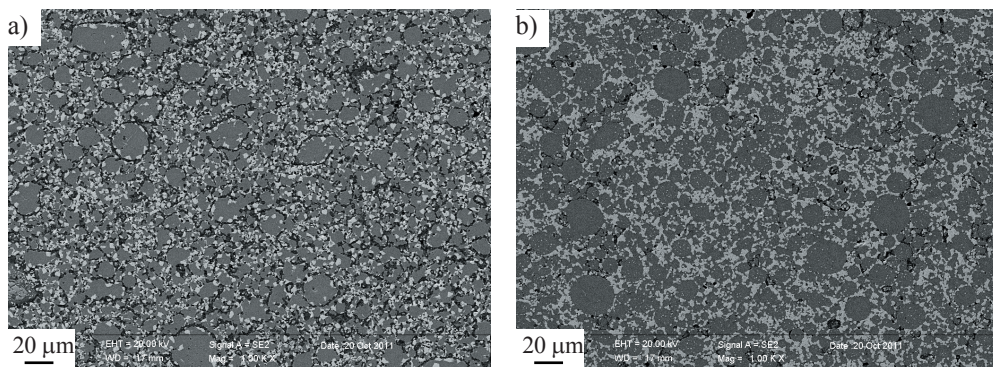
**Rysunek 4.55.** a) wpływ temperatury degradacji materiału E oraz temperatury spiekania na gęstość stali HS12-1-5-5, b) struktura stali HS12-1-5-5 spiekanej w temperaturze 1285°C



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 węglikoazotków MX widocznymi jako ciemne fazy oraz jasnymi węglíkami  $M_6C$ , których maksymalna wielkość nie przekracza 15  $\mu m$ .

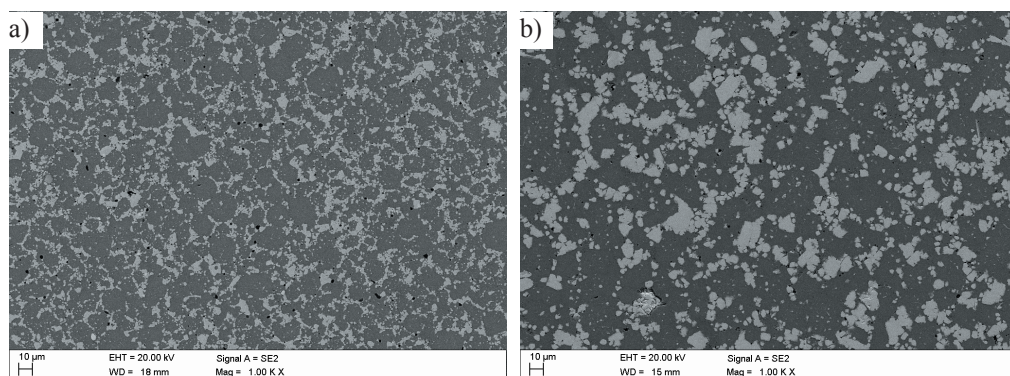
Na podstawie obserwacji struktury spiekanych węglíkostali w których zastosowano pokrywane i niepokrywane kwasem stearynowym węgliki (materiał odpowiednio A i B) stwierdzono, że dodatek SA oprócz obniżenia lepkości powoduje obniżenie temperatury spiekania, która zapewnia otrzymanie nieporowatej, jednorodnej 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 węglíkostali 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 węglíkostali typu A jest nadal jednorodna i drobnoziarnista z węglíkami otaczającymi kuliste ziarna stali szybko tnącej.

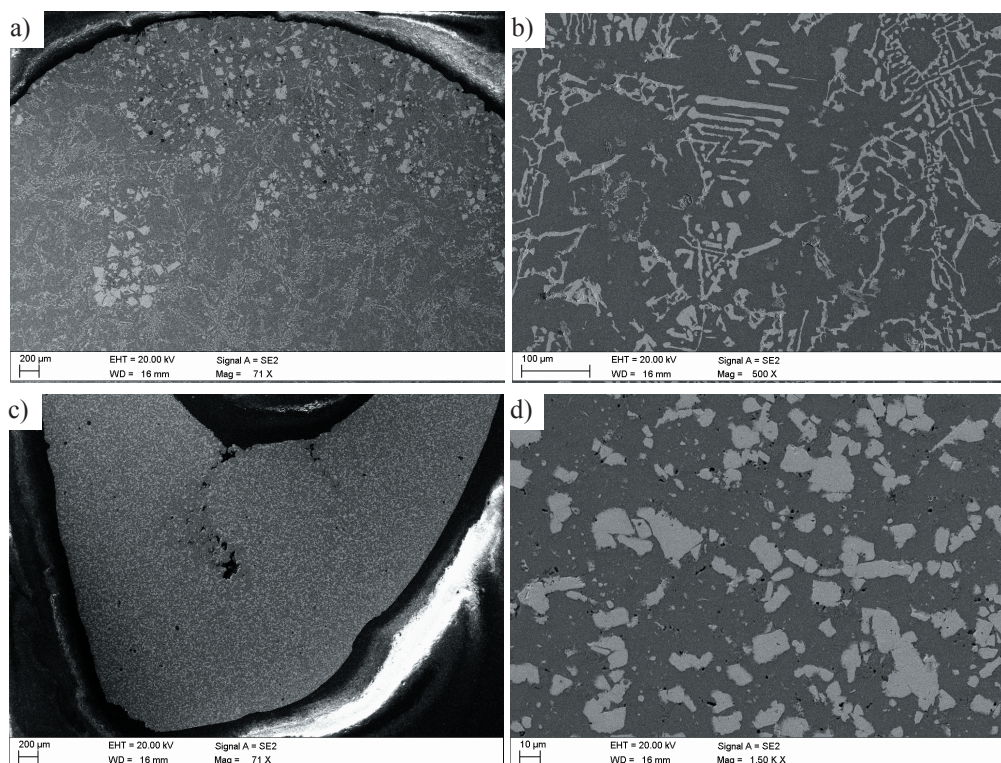


**Rysunek 4.56.** Struktura węglíkostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1220°C, z węglíkami a) niepokrywanymi SA (materiał B), b) pokrywanymi SA (materiał A)

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 węglikostali 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) węglikostali 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 spiekany 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. Węglíki 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 wydzielení dochodzi do 1 mm. Średni rozmiar wydzielení w węglíkostali spiekanej w temperaturze 1300°C wzrasta o około 0,1  $\mu\text{m}$  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 tablicy 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  $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  umożliwia spiekanie w szerokim zakresie temperaturowym zapewniającym jednorodną strukturę.

Maksymalną gęstość 8,77  $\text{g/cm}^3$  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  $\text{g/cm}^3$ . Zmieniający się

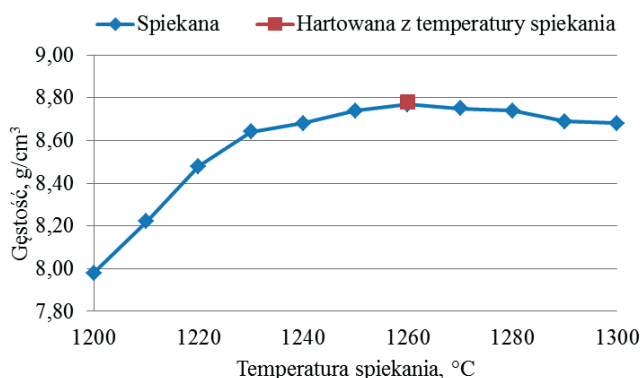
**Tablica 4.9.** Średni i maksymalny rozmiar węglików oraz ich udział objętościowy w węglíkostalach w zależności od temperatury spiekania

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, $\mu\text{m}$	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, $\mu\text{m}$	21,57	22,76	25,68	27,11	28,54	29,36	31,58	34,65	38,17	38,98	40,58

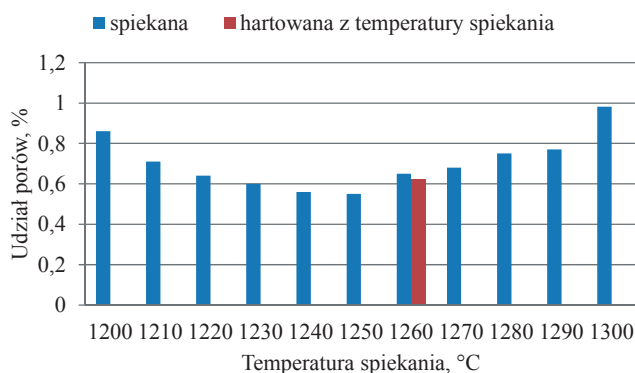


skład chemiczny spieku w wyniku wzrostu stężenia węgla, zależnego od degradacji lepiszcza oraz azotu pochodzącego z atmosfery podczas spiekania i tworzącego węglikoazotki, nie pozwala dokładnie określić jaka powinna być jego gęstość maksymalna. Ponadto wprowadzone węgliki WC, TiC, TaC i NbC rozpuszczają 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



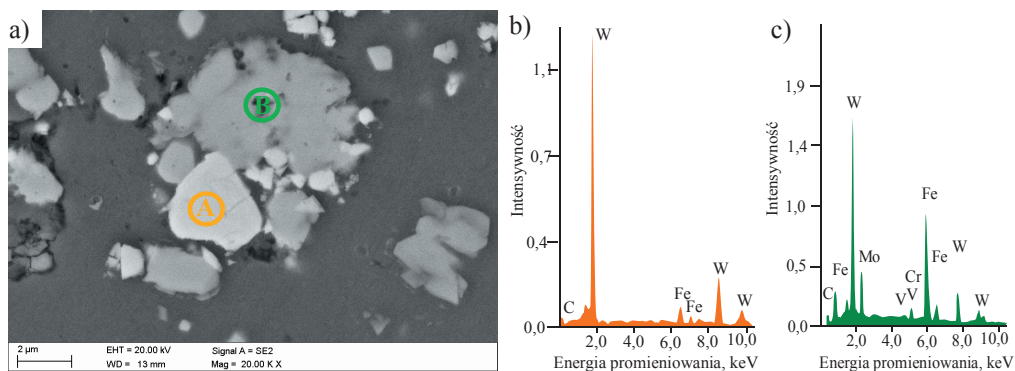
**Rysunek 4.59.** Gęstość węglikostali w zależności od temperatury spiekania oraz węglikostali hartowanej z temperatury spiekania 1260°C



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

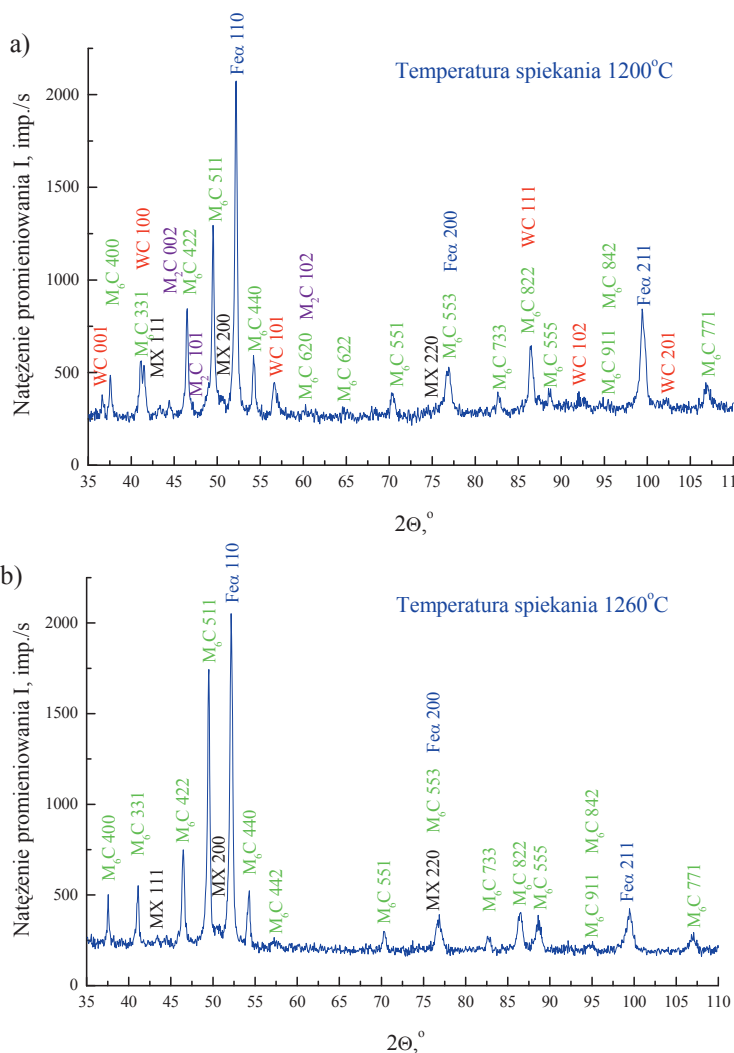
zakresie temperatury spiekania od 1240 do 1260°C udział porów wynosi około 0,6%. W większości pory mają kształt kulisty nie przekraczający wielkości 2  $\mu\text{m}$ , jednak lokalnie mogą występować duże nieregularne pory, które najprawdopodobniej tworzą się w wyniku powstawania pęcherzy gazowych, podczas 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 węglikostali 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 węglikostali w stanie spiekany



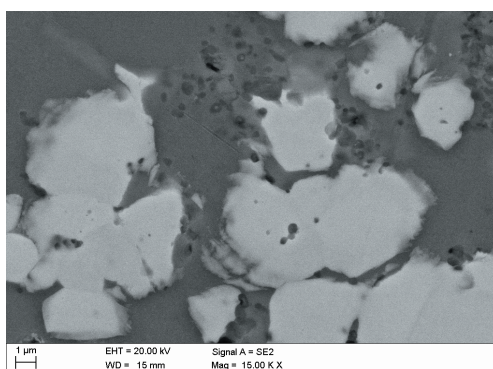
**Rysunek 4.61.** a) Struktura węglikostali HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1200°C, oraz wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszarów zaznaczonych na rysunku a odpowiednio b) A i c) B

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 2,68 $\mu\text{m}$ . Również udział powierzchniowy węglików w tych materiałach jest porównywalny i wynosi około 33%.

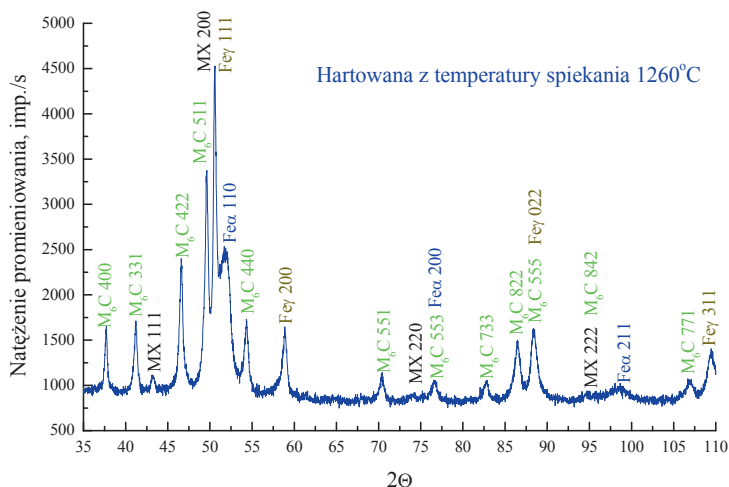


**Rysunek 4.62.** Dyfraktogramy rentgenowskie węglkostali spiekanych w temperaturze  
a) 1200 i b) 1260°C

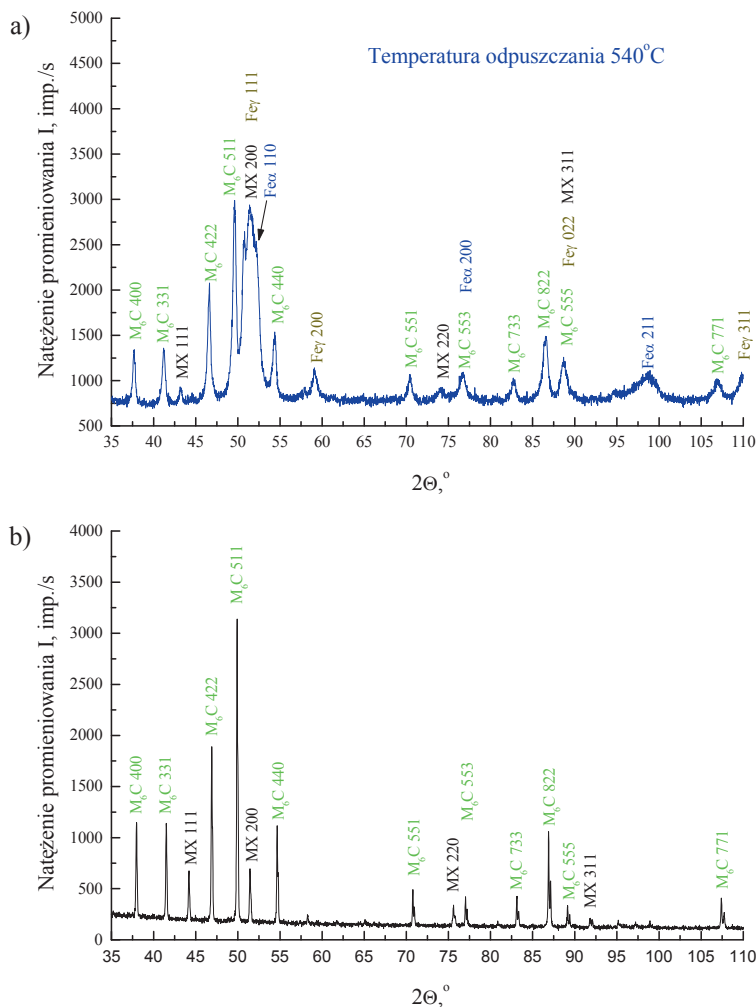
Sposób hartowania nie wpływa również na udział austenitu szczątkowego, którego generalnie jest znacznie więcej w stosunku do klasycznych stali szybko tnących, co potwierdziła rentgenowska analiza fazowa jakościowa i ilościowa. Na rysunkach 4.64 i 4.65a przedstawiających dyfraktogramy dla węglíkostí HS6-5-2 (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 węglíkostí HS6-5-2 (O)/MW spiekanej w temperaturze 1280°C

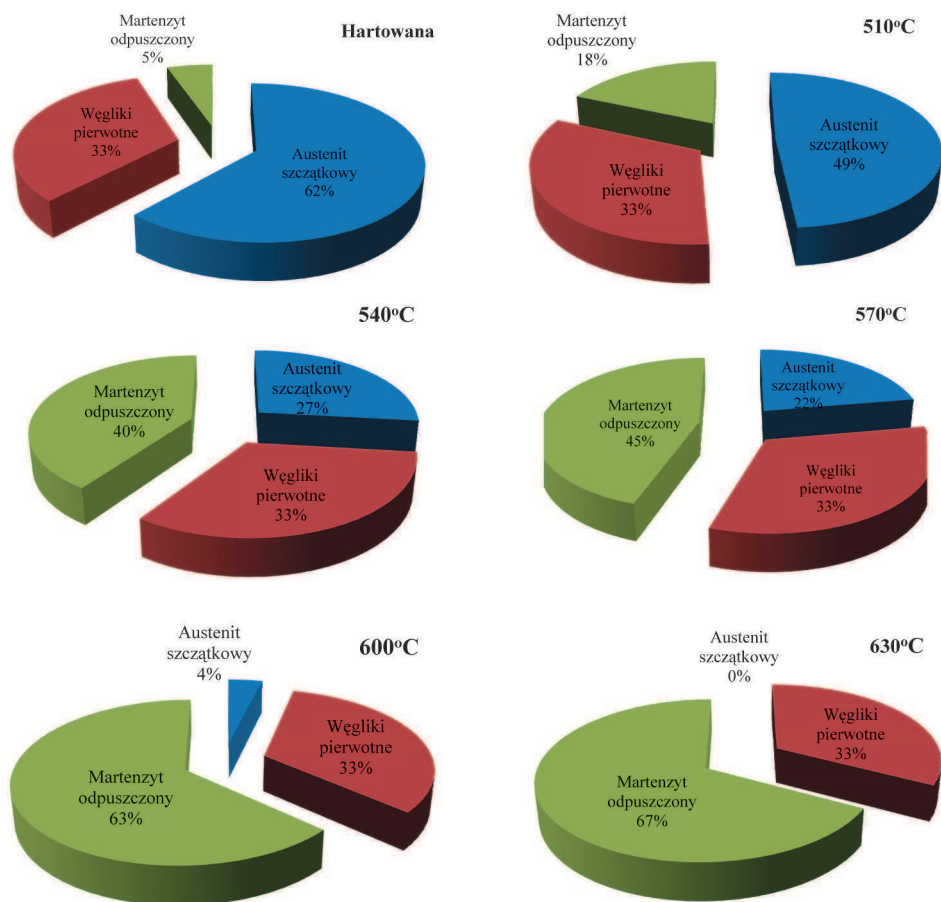


**Rysunek 4.64.** Dyfraktogram rentgenowski węglíkostí zahartowanej z temperatury spiekania 1260°C



**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 szybkołącznych jest spowodowany wzrostem stężenia węgla pozostającego po degradacji lepszca. Dodatkowo węgiel zostaje uwolniony w wyniku tworzenia się węglikoazotków oraz rozpuszczania się wprowadzonych węglików. 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

węglkostali 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

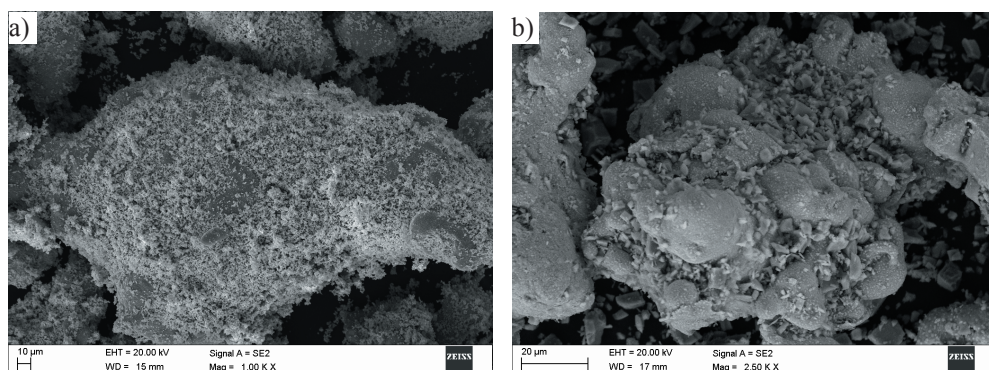
#### 4.3.1. Wyniki badań własności mieszaniny proszków

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 tablicy 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 tablicy 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

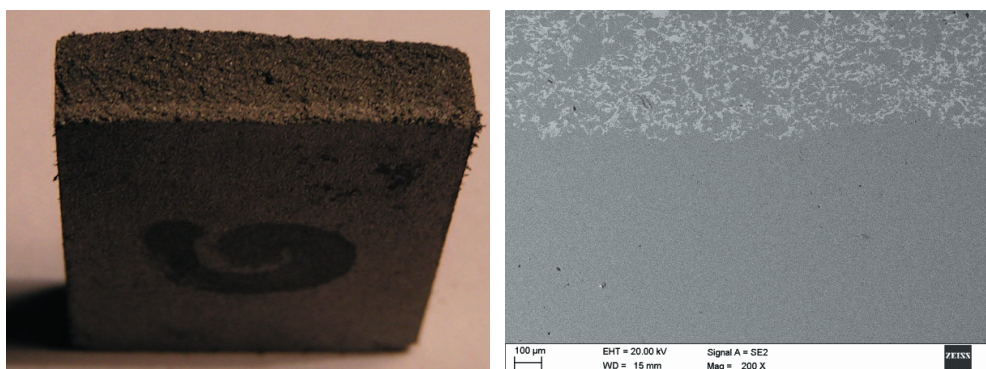


**Rysunek 4.67.** Mieszanina proszków a) HS6-5-2 (H)/12%WC, b) HS6-5-2 (H)/12%TiC

**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 zasypywanie 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.



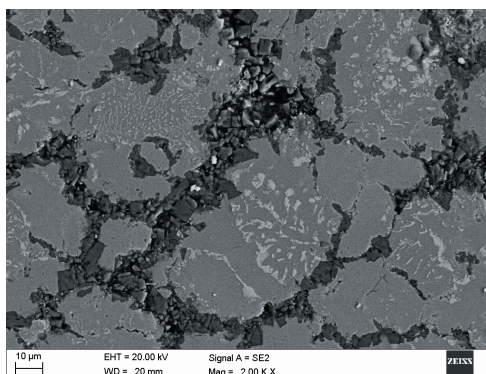
**Rysunek 4.68.** Przelom wypraski o strukturze warstwowej i rosnącym udziale proszku WC w kierunku powierzchni oraz struktura materiału gradientowego HS6-5-2/WC spiekane go w temperaturze 1260°C

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

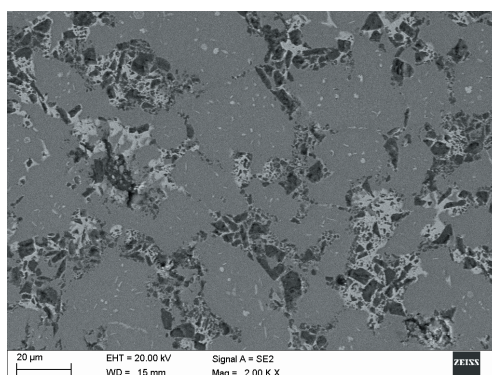
Na podstawie porównania wyników badań mikrostruktury materiałów gradientowych wzmacnianych węglikiem TiC, spiekanych w próżni oraz w atmosferze przepływającej mieszaniny gazów  $N_2$ -10% $H_2$  stwierdzono, że spiekanie w mieszaninie gazów azot-wodór pozwala na uzyskanie lepszych rezultatów. Na rysunku 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



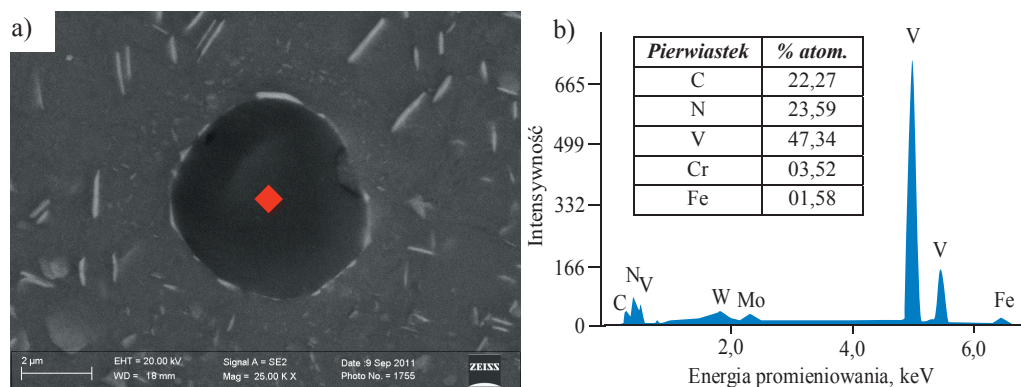
**Rysunek 4.69.** Struktura materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanego w temperaturze 1260°C, w próżni



**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 austenitzowania, 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].

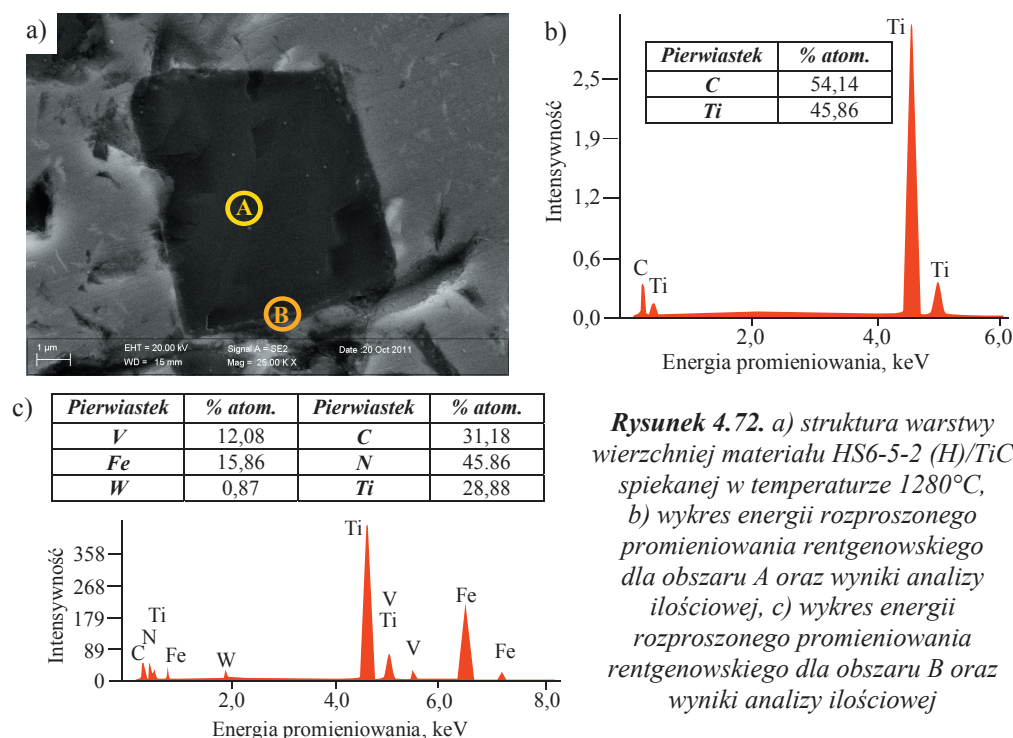


**Rysunek 4.71.** a) struktura podłoża węglikostali HS6-5-2 (H)/TiC, spiekanej w temperaturze 1280°C w atmosferze  $N_2$ -10%H<sub>2</sub>, b) wykres funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wskazanego obszaru oraz wyniki analizy ilościowej



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).

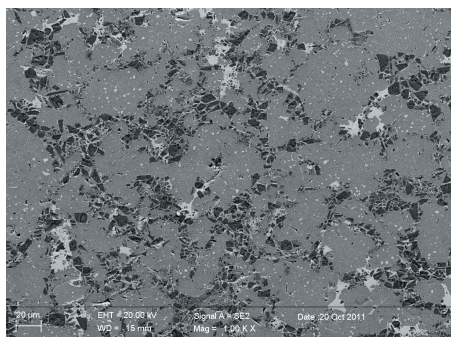
Materiały wzmacniane węglnikami TiC, stabilnymi w wysokiej temperaturze, można spiekać stosując atmosferę w postaci mieszaniny gazów  $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$ , w temperaturze przewyższającej nawet 1300°C, co w istotny sposób wpływa na uzyskanie dużej gęstości spieków, w których jednocześnie nie występują nadtopienia i charakterystyczne dla stali szybkołąnych węgliki w kształcie rybich 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 szybkołąnej HS6-5-2 wynosi zaledwie 5°C [80]. Jest to szczególnie istotne w przypadku stosowania pieców



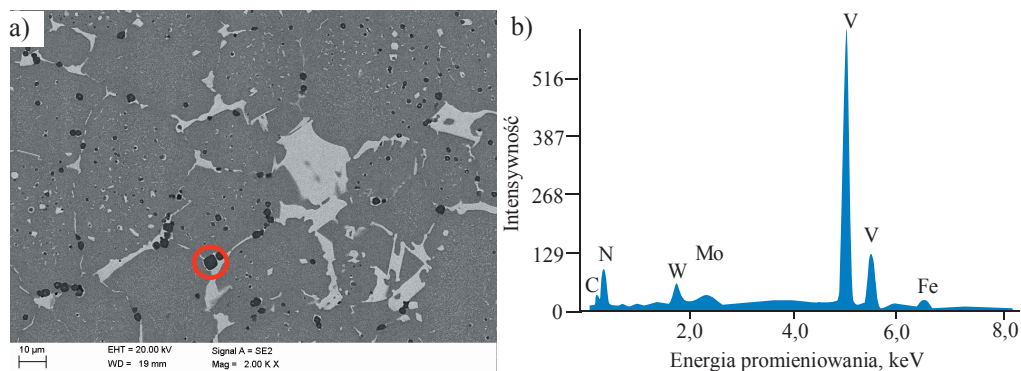
**Rysunek 4.72.** a) struktura warstwy wierzchniej materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanej w temperaturze 1280°C, b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru A oraz wyniki analizy ilościowej, c) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru B oraz 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  $N_2-10\%H_2$

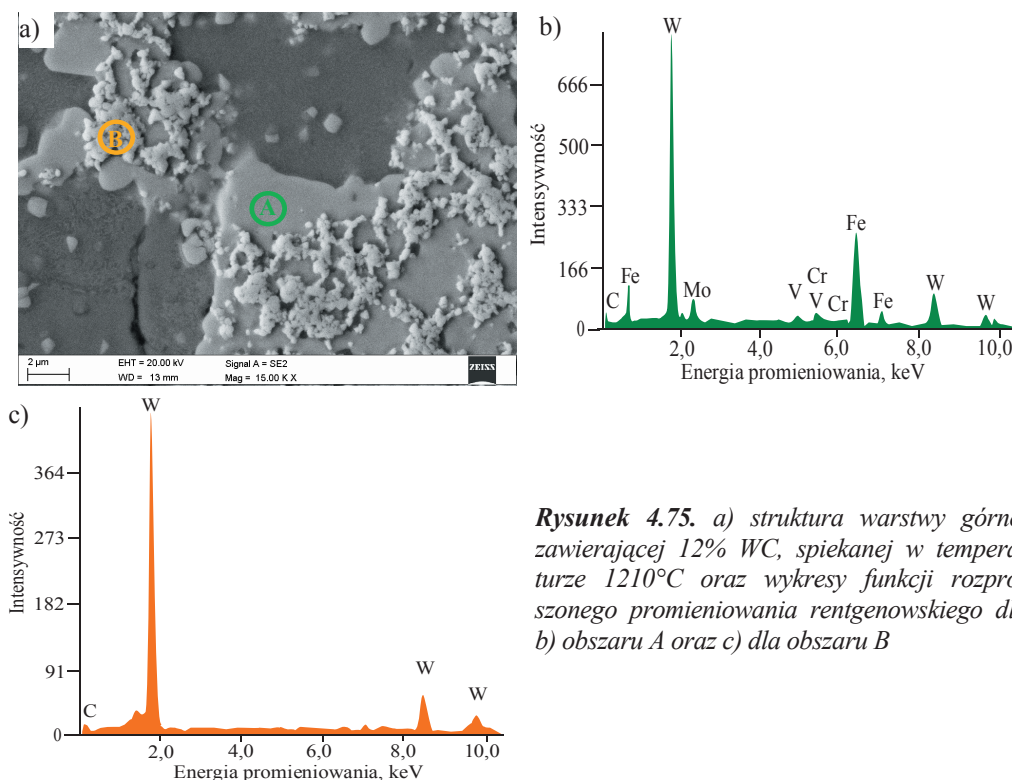


**Rysunek 4.74.** a) struktura podłoża materiału gradientowego HS6-5-2 (H)/WC spiekanego w temperaturze 1260°C w atmosferze  $N_2-10\%H_2$ , b) wykres funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wskazanego obszaru



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  $M_6C$ .

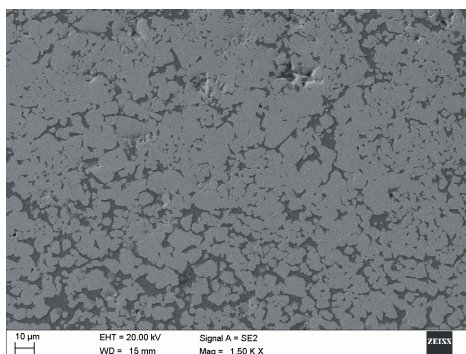
Na rysunku 4.75. przedstawiającym strukturę warstwy o maksymalnym udziale WC wynoszącym 12%, widać jasne, drobne fazy WC otoczone węglikiem  $M_6C$ . W temperaturze 1210°C, węgiel WC nie rozpuszcza się całkowicie. Na rysunku 4.76 przedstawiono węglikostal o osnowie stali HS6-5-2 (H) wzmacnianej węglikiem 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.



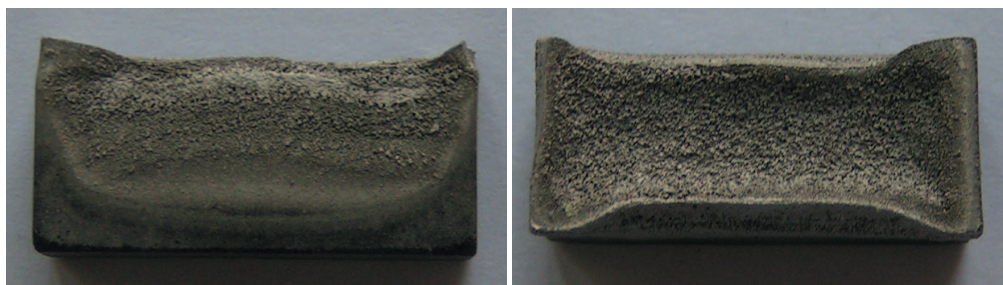
**Rysunek 4.75.** a) struktura warstwy górnej zawierającej 12% WC, spiekanej w temperaturze 1210°C oraz wykresy funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla b) obszaru A oraz c) dla obszaru B

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

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

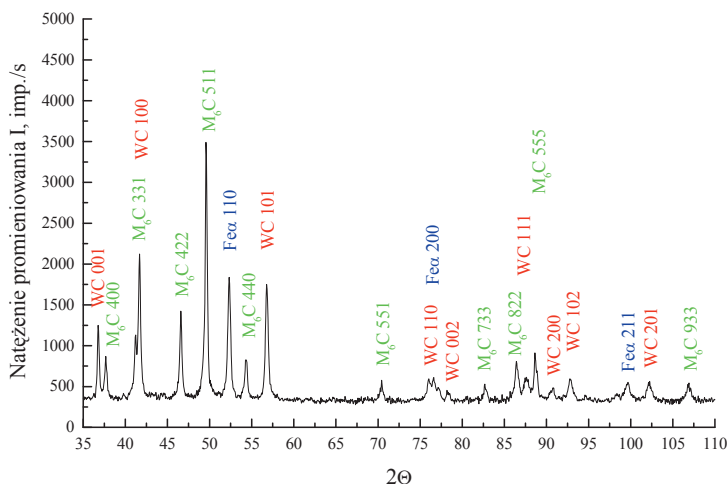


**Rysunek 4.76.** Struktura węglkostali o osnowie stali HS6-5-2 (H) wzmacnianej węglikiem WC o udziale 32%, spiekanej w temperaturze 1260°C, w atmosferze mieszaniny gazów  $N_2$ -10% $H_2$

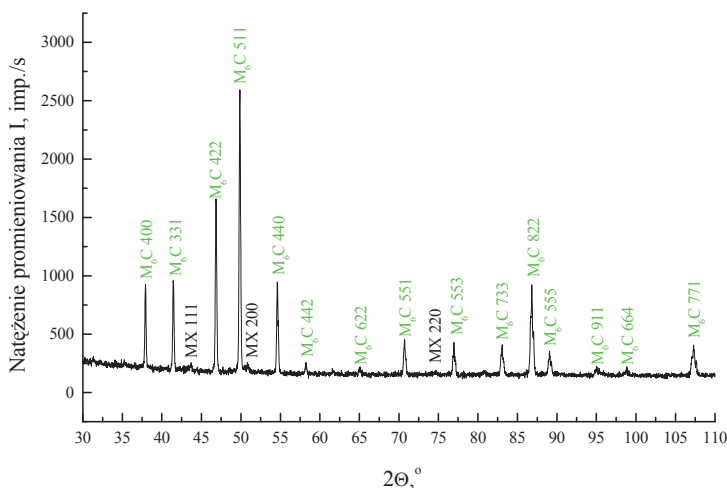


**Rysunek 4.77.** Widok materiału o maksymalnym udziale WC wynoszącym 32%, spiekany w temperaturze 1270°C w atmosferze  $N_2$ -10% $H_2$

Osnowę stanowi roztwór Fe $\alpha$ . 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

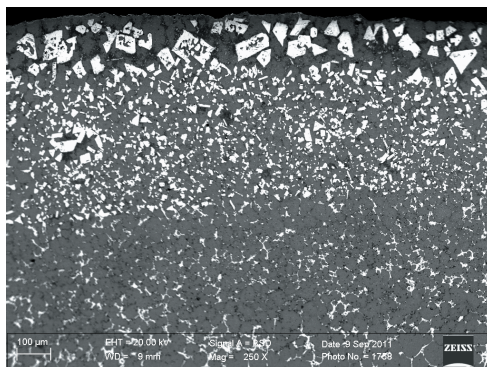


**Rysunek 4.78.** Dyfraktogram rentgenowski z węglkostali HS6-5-2 (H)/12%WC, spiekanej w temperaturze 1200°C

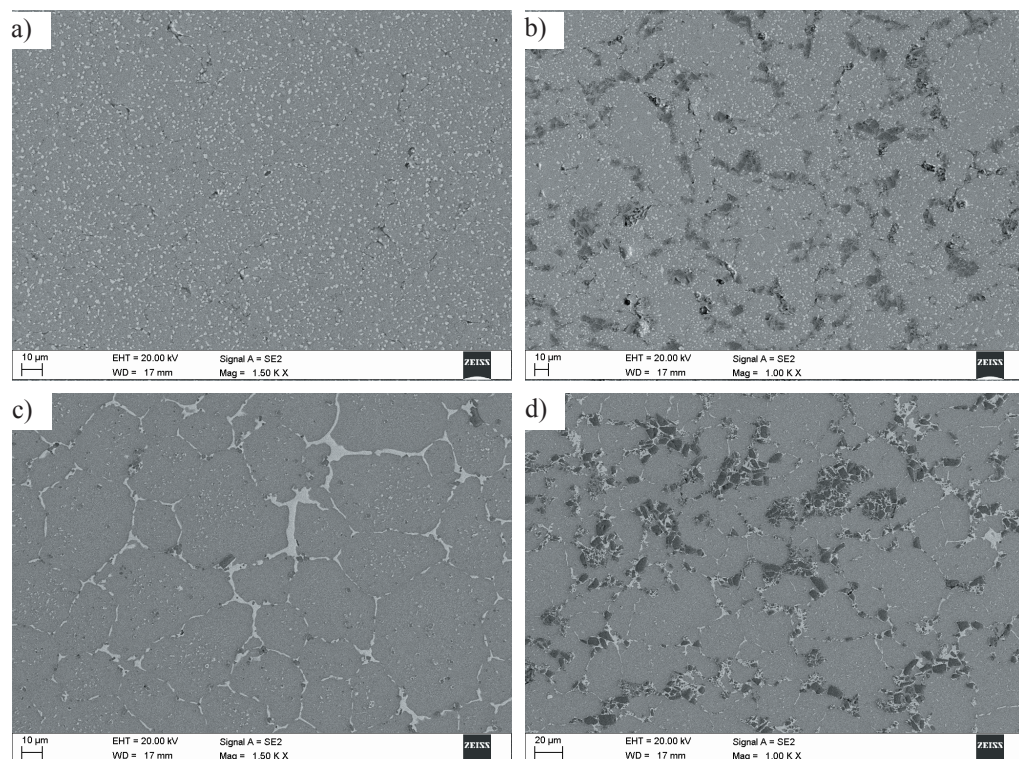


**Rysunek 4.79.** Dyfraktogram rentgenowski z osadu wydzieleń wyizolowanych elektrolitycznie węglkostali HS6-5-2 (H)/12%WC, spiekanej w temperaturze 1260°C

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

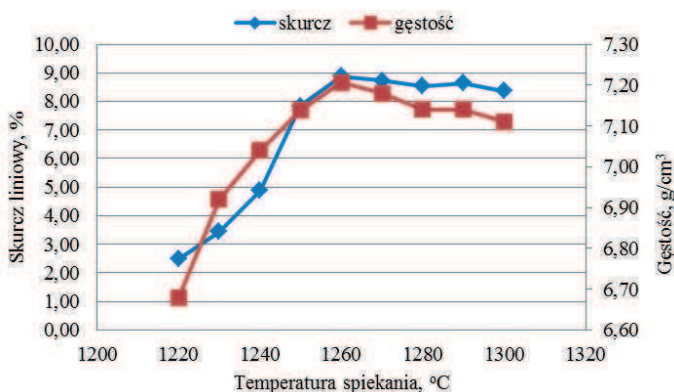


**Rysunek 4.81.** Struktura materiału HS6-5-2 (H)/TiC spiekanego w temperaturze 1260°C, a) podłoże, c)warstwa wierzchnia, oraz spiekanego w 1300°C, b) podłoże, d) warstwa wierzchnia



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. Węgliki 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

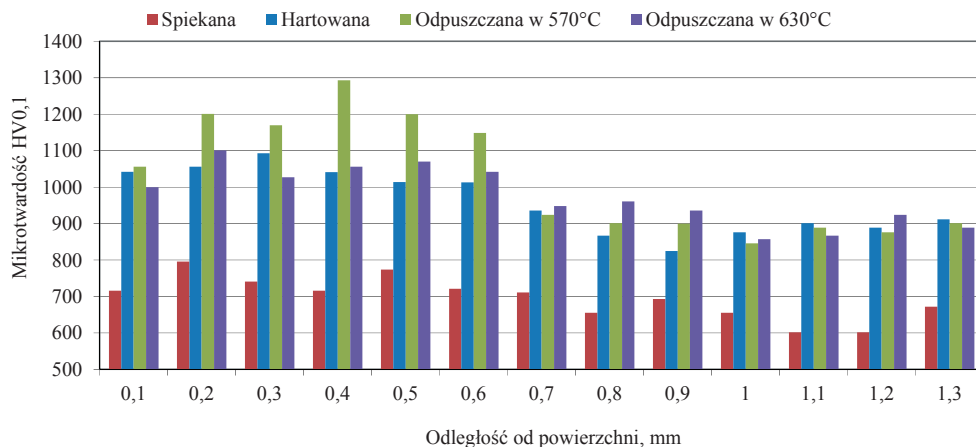
Materiał	Udział węgla w warstwie, %			
	3	6	9	12
Udział porów w warstwie, %				
HS6-5-2 (H)/WC	2,9	2,3	1,9	1,4
HS6-5-2 (H)/TiC	0,9	1,1	1,4	2,1

#### 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. Wyrzeczanie 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 węglikostalową 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



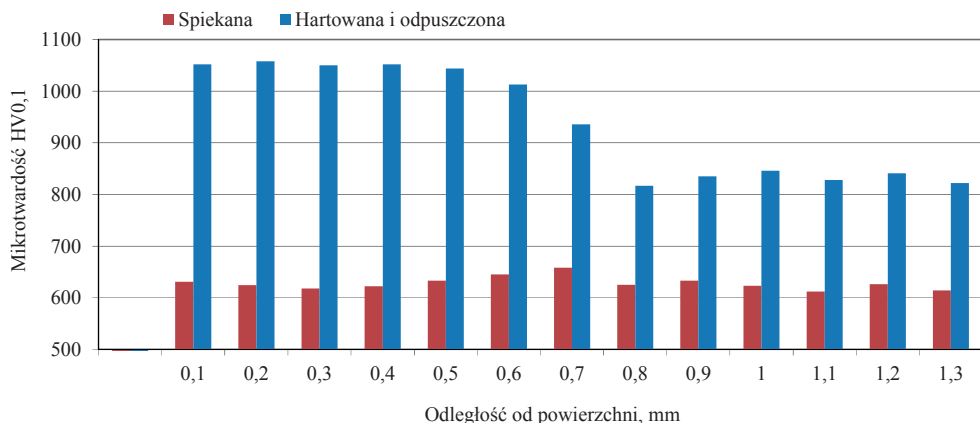


**Rysunek. 4.83.** Rozkład mikrotwardości na przekroju stali HS6-5-2 z gradientową warstwą powierzchniową HS12-1-5-5/MW o grubości 0,5 mm w zależności od rodzaju obróbki cieplnej

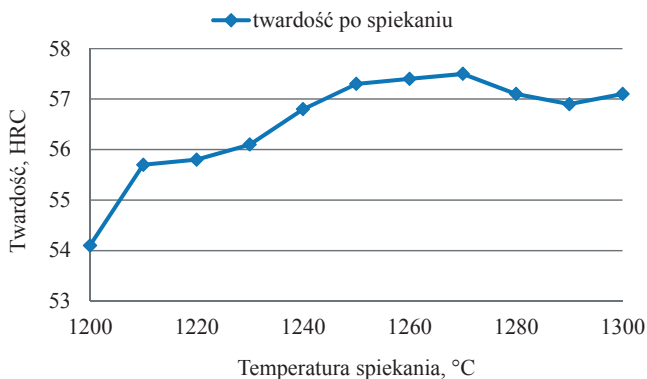
mikrotwardości węglików i węglikoazotków wykazały, że średnia twardość wydzieliń w gradientowej warstwie powierzchniowej HS12-1-5-5/MW wynosi 1830 HV. Dla porównania średnia twardość węglików badanych w stali szybkotnącej typu PMHS6-5-3 (ASP23) wynosi 1020 HV.

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 szybkotnących 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 wydzieliń 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].



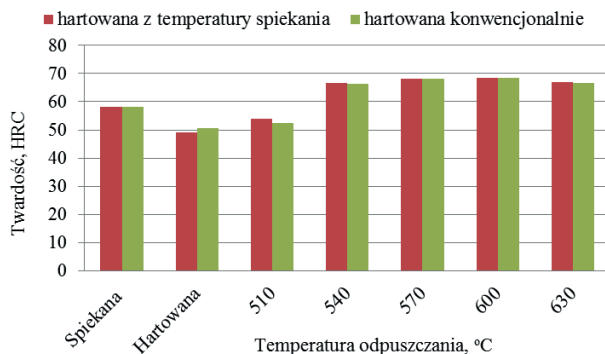
**Rysunek 4.84.** Rozkład mikrotwardości na przekroju stali 41Cr4 z gradientową warstwą powierzchniową HS6-5-2(O)/MW o grubości 0,5 mm po spiekaniu oraz obróbce cieplnej



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

Wyniki badań twardości węglikostalowej 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.

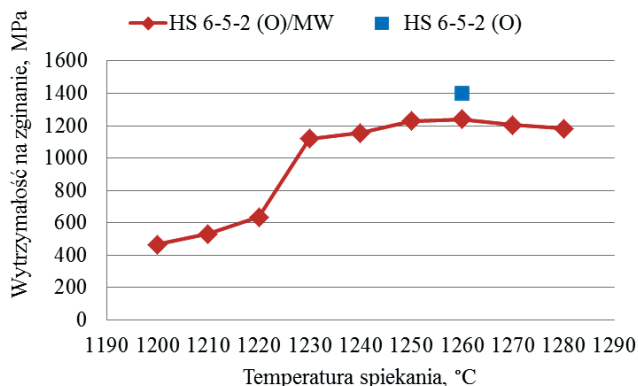
Brak konieczności ponownego nagrzewania spieku do temperatury austenitzowania, znacznie obniża koszt wytwarzania badanych materiałów. Obróbka ta nie wpływa natomiast na obniżenie twardości warstwy powierzchniowej w stosunku do materiałów klasycznie hartowanych z temperatury austenitzowania i odpuszczanych. 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 szybkołącznych. Jest to spowodowane niską twardością po hartowaniu oraz wyższą twardością po odpuszczaniu w stosunku do klasycznej stali szybkołącznej. 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 szybkołącznej HS6-5-2 (O) formowanej wtryskowo i spiekanej bez dodatku węglików wynosi około 1400 MPa.



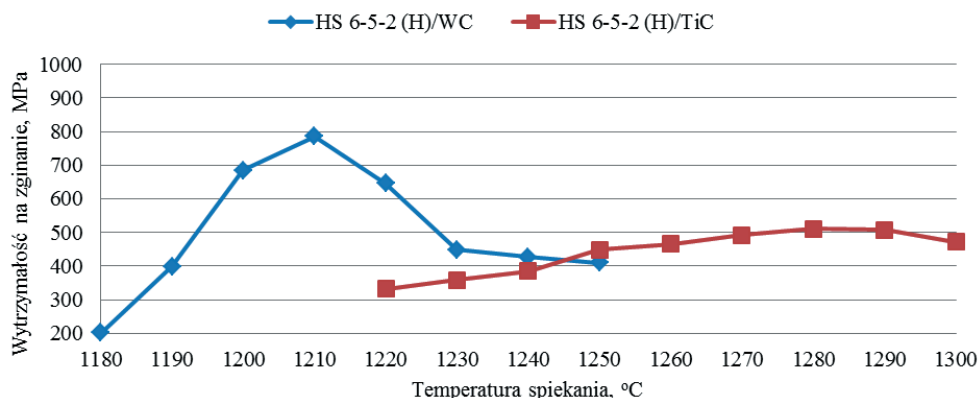
**Rysunek 4.87.** Wytrzymałość na zginanie węglíkostali HS6-5-2(O)/MW oraz stali HS6-5-2(O) formowanych wtryskowo

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

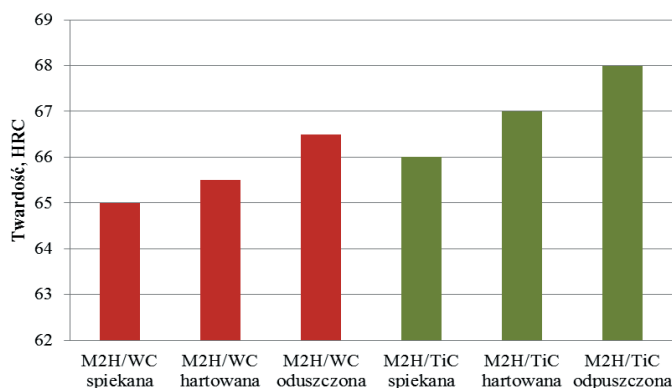
Wytrzymałość na zginanie materiałów formowanych wtryskowo jest niższa od stali szybko-  
tnących klasycznie odlewanych [46, 208]. Najniższą wytrzymałością na zginanie charakteryzują  
się materiały gradientowe prasowane w matrycy i spiekane. Materiały wzmacniane węglikiem  
TiC charakteryzują się niską 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 tem-  
peraturze 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 węglíkostale  
HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC osiągają twardość odpowiednio 65 i 66 HRC. Po harto-  
waniu 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



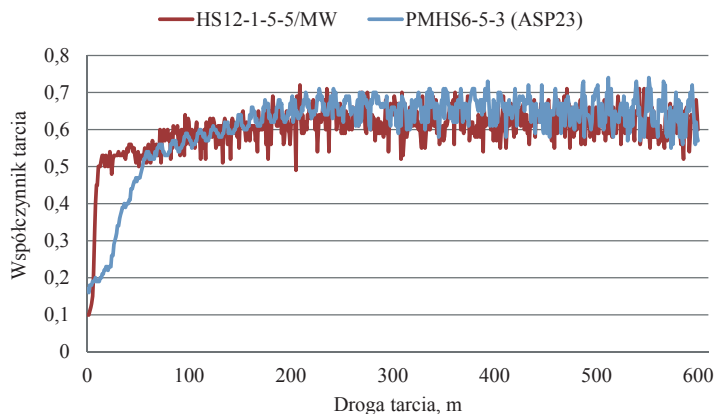
**Rysunek 4.88.** Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od temperatury spiekania materiałów gradientowych HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC



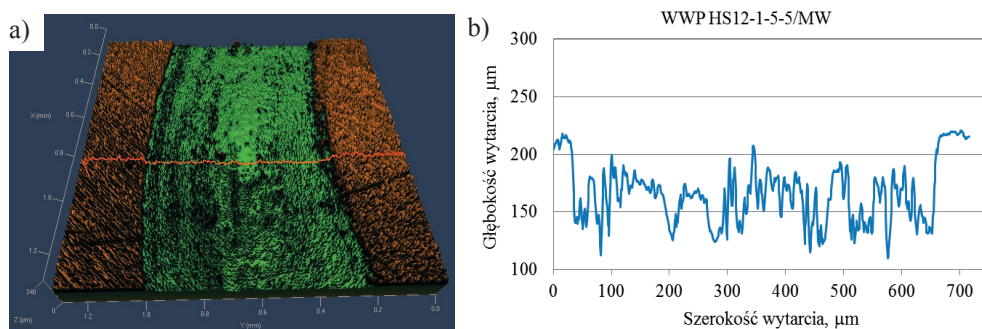
**Rysunek 4.89.** Wykres zależności twardości od rodzaju obróbki cieplnej przeprowadzonej dla materiałów prasowanych i spiekanych HS6-5-2 (H)/WC i HS6-5-2 (H)/TiC

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

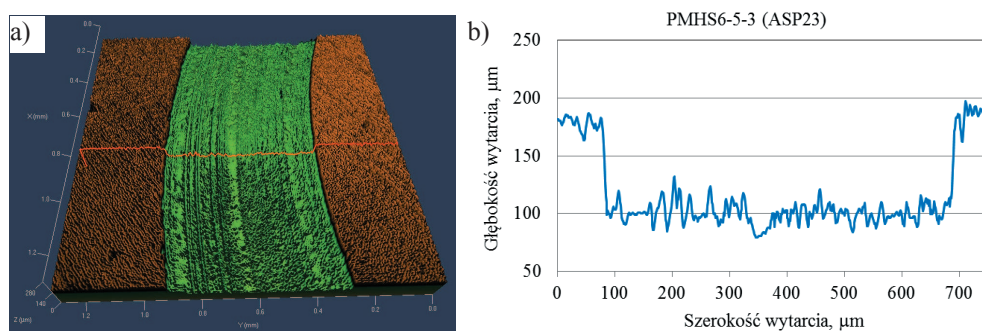
Wyniki badań trybologicznych wykonanych metodą „pin-on-disc” na węglkostalowej warstwie powierzchniowej HS12-1-5-5/MW oraz spiekanej metodą HIP stali szybko tnącej PMHS6-5-3 (ASP23) potwierdzają zasadność wytwarzania warstw powierzchniowych metodą bezciśnieniowego formowania proszków i spiekania. Węglkostalowe 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  $Al_2O_3$ -węglikostalowa warstwa powierzchniowa HS12-1-5-5/MW oraz  $Al_2O_3$ -stal PMHS6-5-3 (ASP23)



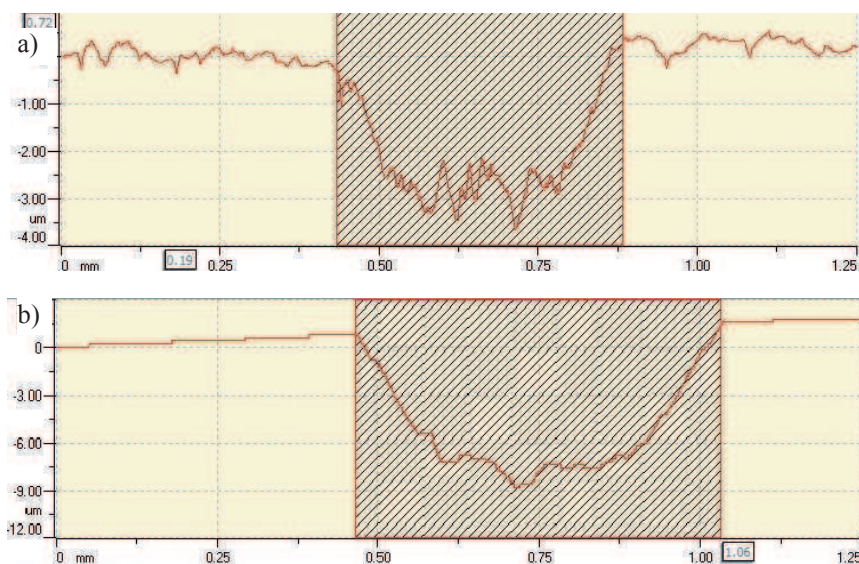
**Rysunek 4.91.** Ślad wytarcia warstwy powierzchniowej HS12-1-5-5/MW oraz jego profil



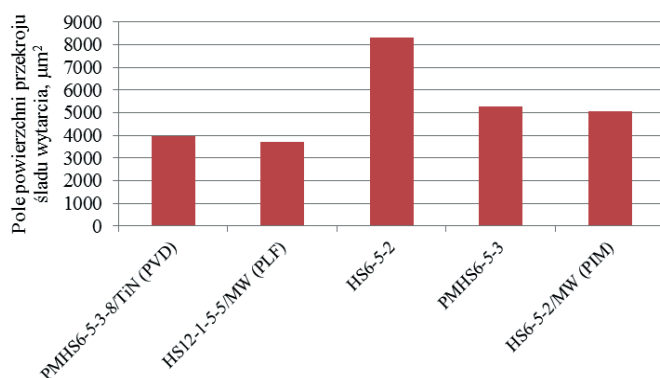
**Rysunek 4.92.** Ślad wytarcia stali PMHS6-5-3 oraz jego profil



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 węglkostali 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) węglkowej 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”, węglikostalowej 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 węglikostalowa warstwa powierzchniowa HS6-5-2/MW oraz stal PMHS6-5-3-8 pokrywana powłoką TiN. Większym polem powierzchni przekroju śladu wytarcia charakteryzuje się węglikostalowa 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).

## 5. Podsumowanie i wnioski

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

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

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

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

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

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

W przypadku stali szybkołączących lub węglikostali wytwarzanych metodą PIM, uzyskanie wysokich własności mechanicznych wymaga zastosowania końcowej obróbki cieplnej, która jest często pomijana przez zespoły badawcze skupiające się jedynie na formowaniu proszku, usuwaniu lepiszcza i doborze warunków spiekania [100, 101, 111-113]. Zatem zasadne są podjęte badania w celu wyjaśnienia wpływu lepiszcza i warunków wytwarzania materiałów narzędziowych, na końcową strukturę i własności mechaniczne stali szybkołączącej lub węglikostali, dzięki którym stwierdzono, że wzrost stężenia węgla zwiększa udział austenitu szczytkowego, co wykazały badania metodą rentgenowskiej analizy ilościowej po hartowaniu. Decyduje to o obniżeniu twardości osnowy stalowej i wymusza stosowanie odpuszczania w wyższej temperaturze w stosunku do temperatury odpuszczania klasycznej stali szybkołączącej HS6-5-2.

Metoda formowania bezciśnieniowego proszków daje możliwość wytworzenia gradientowej, węglíkostalowej warstwy powierzchniowej na podłożu ze stali HS6-5-2, o wysokiej twardości dochodzącej do ponad 1300 HV<sub>0,1</sub> i najwyższej odporności na zużycie tarciove spośród badanych materiałów (rys. 4.83 i 4.91, 4.93 i 4.94). Tak wysoką twardość WWP otrzymano po spiekaniu i bezpośrednim hartowaniu z temperatury 1230°C i trzykrotnym odpuszczaniu w 570°C. Wytrzymałość na zginanie stali szybko tnącej HS6-5-2 zastosowanej jako podłoże i obrobionej cieplnie w tych samych warunkach dochodzi do ponad 3000 MPa [46]. W wytworzonych materiałach, wartość ta jest niewątpliwie zależna od kształtu i wielkości porów w spiekanej warstwie powierzchniowej, od których zaczyna się propagacja pęknięć. W omawianej warstwie powierzchniowej kształt porów jest kulisty, ich wielkość nie przekracza 2,5 μm, a udział 1%. Interesującym rozwiązaniem jest wytworzona WWP na bazie proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 (O) wzmacnianej węglikiem WC, który podczas spiekania rozpuszcza się i tworzy M<sub>6</sub>C, o znacznie większym udziale objętościowym niż udział WC. Mimo niższej twardości M<sub>6</sub>C w stosunku do WC, twardość WWP po spiekaniu wynosi około 1050 HV<sub>0,1</sub>. Zaletą WWP wytwarzanych z mieszaniny proszku stali szybko tnących i węglików WC jest „naturalna” wysoka twardość po spiekaniu, nie wymagająca dodatkowej obróbki cieplnej. Obróbka cieplna jest zalecana jedynie w przypadku niskich własności mechanicznych rdzenia po spiekaniu warstwy powierzchniowej. Zastosowanie tego rodzaju węglíkostalowej warstwy powierzchniowej na podłożu ze stali niestopowych jest bardziej uzasadnione, ponieważ temperatura spiekania warstwy może być wyższa od 1230°C, czyli maksymalnej temperatury austenitizowania stali HS6-5-2. Ponadto po spiekaniu warstwy powierzchniowej można wykonać obróbkę cieplną rdzenia ze stali niestopowej, która nie wpływa na obniżenie twardości warstwy.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Literatura

1. J. Abenojar, F. Velasco, A. Bautista, M. Campos, J.A. Bas, J.M. Torralba, Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 69-79.
2. J. Abenojar, F. Velasco, J.M. Torralba, J.A. Bas, J.A. Calero, R. Marcè, Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles, *Materials Science and Engineering A* 335 (2002) 1-5.
3. S. Adamczak, F. Aleksanderek, Wytwarzanie części maszyn z proszków metali, WNT, Warszawa, 1964.
4. F. Akhtar, A new method to process high strength TiCN stainless steel matrix composites, *Powder Metallurgy*, 50/3 (2007) 250-254.
5. H.A. Al-Qureshi, M.R.F. Soares, D. Hotza, M.C. Alves, A.N. Klein, Analyses of the fundamental parameters of cold die compaction of powder metallurgy, *Journal of Materials Processing Technology* 199 (2008) 417-424.
6. ASTM G99-95a, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disc Apparatus, 1996.
7. T. Babul, N. Kucharieva, A. Nakonieczny, J. Senatorski, Structure and Properties of Nitrocarburized Diffusion Layers Generated on High-Speed Steels, *Journal of Materials Engineering and Performance* 12/6 (2003) 696-700.
8. G.A. Baglyuk, L.A. Poznyak, The sintering of powder metallurgy high-speed steel with activating additions, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 41/7-8 (2002) 366-368.
9. T.N. Baker, Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels, *Materials Science and Technology* 25/9 (2009) 1083-1107.
10. F.M. Barreiros, M.T. Vieira, PIM of non-conventional particles, *Ceramics International* 32 (2006) 297-302.
11. S. Basavarajappa, G. Chandramohan, J.P. Davim, Some studies on drilling of hybrid metal matrix composites based on Taguchi techniques, *Journal of Materials Processing Technology* 196 (2008) 332-338.
12. A. Baumann, M. Brieseck, S. Höhn, T. Moritz, R. Lenk, Developments in multi-component powder injection moulding of steel-ceramic compounds using green tapes for in mould label process, *Powder Injection Moulding International* 2/1 (2008) 55-58.
13. T. Benzler, P. Volker, R. Ruprecht, J. Hausselt, Fabrication of Microstructures by MIM and CIM, *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress PM*, 1998, 9.
14. B. Berginc, Z. Kampuš, B. Šuštaršič, The use of the Taguchi approach to the influence of injection-moulding on the properties of green parts, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 15/1-2 (2006) 63-70.
15. L. Berkowski, Stale szybko tnące na narzędzia do obróbki plastycznej, Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań, 1994.
16. H. Berns, A. Saltykova, Wear resistance of in situ MMC produced by Supersolidus Liquid Phase Sintering (SLPS), *Wear* 267 (2009) 1791-1797.
17. D. Biało, Z. Ludyński, Formowanie wtryskowe proszków - właściwości mas do formowania wtryskowego, *Metalurgia Proszków* 1 (1995) 3-12.
18. D. Biało, L. Paszkowski, K. Wolski, Formowanie wtryskowe proszków - badania procesu wtrysku, *Metalurgia Proszków* 3 (1995) 3-9.
19. D. Biało, A. Skalski, L. Paszkowski, Specyfikacja procesu formowania wtryskowego mikroelementów z proszków metali, *Rudy i Metale Nieżelazne* 4 (2008) 241-245.

20. D. Biało, Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków, *Kompozyty* 1 (2001) 89-92.
21. M. Blicharski, *Wstęp do inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa, 2003.
22. E. Bociaga, *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*, WNT, Warszawa, 2008.
23. J.D. Bolton, A.J. Gant, Liquid phase sintering of metal matrix composites containing solid lubricants, *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 136-147.
24. J.D. Bolton, A.J. Gant, Microstructural development and sintering kinetics in ceramic reinforced high speed steel metal matrix composites, *Powder Metallurgy* 40/2 (1997) 143-151.
25. E. Bryjak, Gatunki, asortyment i własności stali szybko tnącej z procesu ASEA-STORA, *Mechanik* 4 (1974) 196.
26. E. Bryjak, T. Płader, G. Hansel, Badania nad proszkiem stali szybko tnącej i spiekana stała szybko tnąca, *Prace IMŻ* 33 (1978).
27. E. Bryjak, Rozwój materiałów narzędziowych otrzymywanych technologią metalurgii proszków, *Materiały V Konferencji Metalurgii Proszków*, Poznań, 1979.
28. A. Bukat, W. Rutkowski, *Teoretyczne podstawy procesów spiekania*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1974.
29. T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, 1995.
30. W.D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, New York, 2001.
31. L.E.G. Cambronero, E. Gordo, J.M. Torralba, J.M. Ruiz-Prieto, Comparative study of high speed steels obtained through explosive compaction and hot isostatic pressing, *Materials Science and Engineering A* 207 (1996) 36-45.
32. J.A. Canteli, J.L. Cantero, N.C. Marina, B. Gómez, E. Gordo, M.H. Miguélez, Cutting performance of TiCN-HSS cermet in dry machining, *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) 122-128.
33. L. Castro, S. Merino, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba, Mechanical properties and pitting corrosion behaviour of 316L Stainless Steel parts obtained by a modified Metal Injection Moulding process, *Proceedings of the International Conference "Advanced Materials Processing Technologies" AMPT'01*, Madrid, 2001, 345.
34. L. Cedro, K. Cieniała, M. Lewicka, B. Słowik, *Laboratorium z technologii spieków*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 1994.
35. A. Ciał, J. Konstanty, T. Pieczonka, A.S. Wroński, S.C. Wright, Wpływ obróbki cieplnej na własności stali szybko tnącej Fe-2,3C-6,8Mo-6,9W-4,0Cr-6,2V-10,8Co wytworzonej techniką spiekania supersolidus, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 5 (1999) 251-258.
36. R. Cornwall, PIM 2001 airs industry's successes and challenges, *Metal Powder Report*, 2001, 10-13.
37. J. Czechowski, Stan obecny i perspektywy formowania wtryskowego ceramiki, *Materiały Ogniotrwałe* 41 (1989) 122-125.
38. B. Decaudin, C. Djega-Mariadassou, G. Cizeron, Structural study of M50 steel carbides, *Journal of Alloys and Compounds* 226 (1995) 208-212.
39. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, *Open Access Library*, Volume 1 (7) (2012) 1-289.
40. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz (pod red.), *Materials surface engineering development trends*, *Open Access Library*, Volume 6 (2011) 1-594.
41. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, *Open Access Library*, Volume 5 (2011) 1-480.



42. L.A. Dobrzański, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych narzędziowych, Zależność własności od technologii i grubości warstw wierzchnich z gradientem składu chemicznego lub fazowego wytwarzanych na narzędziach do różnych zastosowań, Sprawozdanie z projektu PBZ-KBN-100/T08/2003, Kraków, 2007.
43. L.A. Dobrzański, Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa, 1999.
44. L.A. Dobrzański, B. Dołżańska, G. Matula, Structure and properties of Tool Gradient Materials reinforced with the WC carbides, Archives of Materials Science and Engineering 28/1 (2008) 35-38.
45. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, J. Mikuła, D. Pakuła, Multilayer and gradient PVD coatings on the sintered tool materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 31/2 (2008) 170-190.
46. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, J. Marciniak, R. Nowosielski, Obróbka cieplna materiałów narzędziowych, Skrypt Politechniki Śląskiej Nr 1390, 1990.
47. L.A. Dobrzański, A. Kloc-Ptaszna, Structure and properties of the gradient tool materials based on a high-speed steel HS6-5-2 reinforced with WC or VC carbides, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 37/2 (2009) 213-237.
48. L.A. Dobrzański, G. Matula, K. Gołombek, Struktura i własności mechanicznie spiekanej stali szybko tnącej M2 i T15 wytwarzanej metodą formowania wtryskowego proszku, Proceedings of the International Conference "Materials, Mechanical and Manufacturing Engineering" M3E'2000, 2000, Gliwice, 79-83.
49. L.A. Dobrzański, G. Matula, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, The structure and mechanical properties of HSS M2 produced by a modified PIM process, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Scientific Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering" AMME'2000, Gliwice-Sopot-Gdańsk, 2000, 143-146.
50. L.A. Dobrzański, Structure and properties of high-speed steels, Gliwice, 1998.
51. L.A. Dobrzański, Współczesne tendencje w zakresie rozwoju spiekanych materiałów narzędziowych, Mechanik 1 (1987) 21-31.
52. E. Dryzek, Badania warstwy wierzchniej w aluminium i stopach aluminium za pomocą anihilacji pozytonów i metod komplementarnych, Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 2008
53. J. Ferguson, Z. Kembłowski, Reologia stosowana płynów, Łódź, 1995.
54. K. Frisk, L. Dumitrescu, M. Ekroth, B. Jansson, O. Kruse, B. Sundman, Development of a Database for Cemented Carbides: Thermodynamic Modeling and Experiments, Journal of Phase Equilibria 22/6 (2001) 645-655.
55. H. Fu, X. Cheng, Z. Du, Y. Lei, Z. Feng, Effect of quenching temperature on structure and properties of centrifugal casting high speed steel roll, Research and Development 6/1 (2009) 15-19.
56. R.M. German, Divergences in global powder injection moulding, Powder Injection Moulding International 2/1 (2008) 45-49.
57. R.M. German, Global research and development in powder injection moulding, Powder Injection Moulding International 1/2 (2007) 33-36.
58. R.M. German, A. Bose, Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF, Princeton, 1997.
59. R.M. German, Alternatives to powder injection moulding: variants on almost the same theme, Powder Injection Moulding International 4/2 (2010) 31-40.
60. R.M. German, A-Z of Powder Metallurgy, Mississippi, 2005.

61. R.M. German, Powder injection moulding - design and application, PA 16803 USA, 2003.
62. S. Gimenez, I. Iturriza, Microstructural characterization of powder metallurgy M35MHV HSS as a function of the processing route, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 555-560.
63. E. Gordo, B. Gómez, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba, Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe-TiCN composite powders, *Journal of Materials Processing Technology* 162-163 (2005) 59-64.
64. E. Gordo, A. Rubio, F.J. Velasco, J.M. Torralba, Microstructural development of high speed steels metal matrix composites, *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) 2011-2014.
65. E. Gordo, F. Velasco, N. Anton, J.M. Torralba, Wear mechanisms in high speed steel reinforced with (NbC)p and (TaC)p MMCs, *Wear* 239 (2000) 251-259.
66. E. Gordo-Oderiz, Refuerzo de aceros rapidos por adición de carburos complejos de tantalio y de niobio, tesis doctoral, 1998.
67. G. Goudah, F. Ahmad, O. Mamat, M.A. Omar, Preparation and Characterization of Cooper Feedstock for Metal Injection Moulding, *Journal of Applied Science* 10/24 (2010) 3295-3300.
68. B. Gómez, E. Gordo, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba, Influence of the chemical composition and particle size of the metal matrix, on TiCN-reinforced Fe-based composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 17/1-2 (2006) 57-60.
69. B. Gómez, E. Gordo, J.M. Torralba, Influence of milling time on the processing of Fe-TiCN composites, *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 59-63.
70. B. Gómez, A. Jiménez-Suarez, E. Gordo, Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 360-366.
71. H.Ö. Gülsoy, Mechanical properties of injection moulded 316L stainless steel with (TiC)N additions, *Powder Metallurgy* 50/3 (2007) 271-275.
72. M. Gzik, Identyfikacja sił w strukturach anatomicznych kręgosłupa szyjnego człowieka, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
73. P. Harlin, M. Olsson, Starch consolidation of M3/2 high speed steel powder - influence of microstructure on mechanical properties, *Powder Metallurgy* 50/3 (2007) 232-238.
74. S. Hatami, A. Malakizadi, L. Nyborg, D. Wallin, Critical aspects of sinter-hardening of prealloyed Cr-Mo steel, *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) 1180-1189.
75. M. Hebda, A. Wachal, Trybologia, WNT, Warszawa 1980.
76. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba, Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high Speed steel, *Powder Metallurgy* 48/2 (2005) 134-138.
77. G. Herranz, G. Matula, R. Alonso, I. Sánchez, G. Rodríguez, Metal Injection Moulding of Carbides Reinforced M2 HSS, *Proceedings of the International Congress and Exhibition "Powder Metallurgy" Euro PM 2009, Powder Injection Moulding - Compounds and Composite Parts, Copenhagen, 2009*, 99-104.
78. G. Herranz, R. Nagel, R. Zauner, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba, Influence of Powder Surface Treatment with Stearic Acid on Powder Injection Moulding of M2 HSS Using a HDPE Based Binder, *Proceedings of the International Congress and Exhibition "Powder Metallurgy" PM 2004, Viena, 2004*, 397-402.
79. G. Herranz, G.P. Rodríguez, R. Alonso, G. Matula, Sintering process of M2 HSS feedstock reinforced with carbides, *Powder Injection Moulding International* 4/2 (2010) 60-65.

80. G. Hoyle, High Speed Steels, Butterworth and Co. Ltd, The University Press, Cambridge, 1988.
81. J. Indra, J. Leżański, Węglkostale na osnowie stali szybko tnącej M35 z dodatkiem węgla WC - kształtowanie mikrostruktury i własności, *Kompozyty* 4/12 (2004) 404-409.
82. J. Indra, J. Leżański, Wpływ dodatku węgla WC i parametrów wytwarzania na strukturę i własności węglkostali na osnowie stali szybko tnącej, *Kompozyty* 3/7 (2003) 187-191.
83. P. Izak, Zagęszczanie proszków ceramicznych, *Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny* 70 (2002).
84. S. Jauregi, Estudio de las propiedades mecánicas de aceros rápidos de herramientas T15, obtenidos por sinterizado de preformado de polvos obtenidos mediante compactación uniaxial y moldeo por inyección, *Escuela Superior de Ingenieros Industriales de San Sebastián*, 1995.
85. S. Jauregi, F. Fernández, R.H. Palma, V. Martínez, J.J. Urcola, Influence of atmosphere on Sintering of T15 and M2 Steel Powders, *Metallurgical Transactions A* 23 (1992) 389-400.
86. L. Jaworska, Diament, Otrzymywanie i zastosowanie w obróbce skrawaniem, WNT, Warszawa, 2007.
87. L. Jaworska, M. Rozmus, B. Królicka, A. Twardowska, Functionally graded cermets, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 17/1-2 (2006) 73-76.
88. L. Jaworska, B. Smuk, D. Królicka, J. Wszolek, Tworzywa cermetalowe przeznaczone na ostrza narzędzi skrawających, *Kompozyty* 5/3 (2005) 21-25.
89. J. Bing-yan, Z. Jue, H. Bai-yun, Q. Xuan-hui, L. Yi-min, Element modeling of FEM on the pressure field in the powder injection mold filling process, *Journal of Materials Processing Technology* 137/1-3 (2003) 74-77.
90. A. Kawasaki, R. Watanbe, Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials, *Ceramic International* 23 (1997) 73-83.
91. J. Kazior, Analiza czynników technologicznych decydujących o własnościach spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych, *Monografia* 164, Kraków, 1994.
92. J. Kazior, Bor w spiekanych austenitycznych stalach nierdzewnych, *Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, Kraków, 2004.
93. A. Klimpel, Napawanie i natryskiwanie cieplne, WNT, Warszawa 2000.
94. J. Konstanty, Powder Metallurgy Diamond Tools, Elsevier, Oxford, 2005.
95. K.M. Kulkarni, Liquid phase sintering in high speed steels, *Metal Powder Report* 45/9 (1990) 629-633.
96. A. Kumar, P.S. Ghoshdastidar, M.K. Muju, Computer simulation of transport processes during injection mold-filling and optimization of the molding conditions, *Journal of Materials Processing Technology* 120/1-3 (2002) 438-449.
97. W. Kwaśny Prognozowanie własności powłok PVD i CVD na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnie, *Gliwice*, 2009.
98. E.J. Laverina, Y. Wu, Spray Atomization and Deposition, John Wiley and Sons, West Sussex, 1996.
99. B. Levenfeld, A. Gruzza, A. Varez, J.M. Torralba, Spanish Patent P9802512, 1998.
100. B. Levenfeld, A. Varez, L. Castro, J.C. Del Real, J.M. Torralba, Effect of incomplete debinding on sintering process of P/M M2 high speed steel parts obtained by a modified MIM process, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference „Achievements in Mechanical and Materials Engineering” AMME '99*, Gliwice-Rydzyna-Rokosowo, 1999.
101. B. Levenfeld, A. Varez, L. Castro, J.M. Torralba, Processing of P/M M2 High Speed Steels by Mould Casting using Thermosetting Binders, *Proceedings of the International*

- Conference “Advances in Materials and Processing Technologies” AMPT’99, Dublin, 1999.
102. J. Leżański, E. Dudrova, F. Molnar, A. Cias, Wpływ dodatku węgla, miedzi i boru na przebieg spiekania stali szybko tnącej M2, *Hutnik* 2 (1993) 396-404.
  103. J. Leżański, J. Konstanty, J. Kazior, Spiekane materiały kompozytowe na ośnwie stali szybko tnącej, charakteryzujące się dużą odpornością na ścieranie oraz dobrymi własnościami ślizgowymi, *Kompozyty* 1 (2001) 32-34.
  104. J. Leżański, Niekonwencjonalne metody wytwarzania spieków w metalurgii proszków, *Metalurgia Proszków* 2 (1992) 54-66.
  105. J. Leżański, T. Pieczonka, E. Dudrova, F. Molnar, A. Cias, Wpływ dodatków węgla, miedzi i boru na przebieg spiekania stali szybko tnącej M2, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 12 (1993) 396-402.
  106. T. Li, Q. Li, J.Y.H. Fuh, P.Ch. Yu, L. Lu, Two-material powder injection molding of functionally graded WC-Co components, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 95-100.
  107. H.K. Lin, K.S. Hwang, In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding, *Acta Materialia* 46/12 (1998) 4303-4309.
  108. S.T. Lin, R.M. German, Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvent, *Powder Metallurgy International* 21 (1989) 19-24.
  109. J. Lis, R. Pampuch, *Spiekane*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2000.
  110. L. Liu, N.H. Loh, B.Y. Tay, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda, Mixing and characterization of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding, *Materials Characterization* 54 (2005) 230-238.
  111. Z.Y. Liu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Microstructure evolution during sintering of injection molded M2 high speed steel, *Materials Science and Engineering A* 293 (2000) 46-55.
  112. Z.Y. Liu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Sintering of injection molded M2 high-speed steel, *Materials Letters* 45 (2000) 32-38.
  113. N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Production of metal matrix composite part by powder injection molding, *Journal of Materials Processing Technology* 108 (2001) 398-407.
  114. D. Lou, J. Hellman, D. Luhulima, J. Liimatainen, V.K. Lindroos, Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites, *Materials Science and Engineering A* 340 (2003) 155-162.
  115. M. Boccalini Jr., H. Goldenstein, Solidification of high speed steels, *International Materials Reviews* 46/2 (2001) 92-115.
  116. M. Madej, J. Leżański, Analiza własności spiekanych i infiltrowanych kompozytów na ośnwie stali szybko tnącej, *Kompozyty* 4/12 (2004) 409-413.
  117. S. Magalhães, L. Nyborg, Hot Degassing of High Alloy Fe-based Powder, *Proceedings of the World Congress “Powder Metallurgy and Particulate Materials” MPIF*, New Jersey, 1996, 95-107.
  118. S. Magalhães, L. Nyborg, O. Lyckfeldt, L.O. Nordberg, Sintering Cycle Design and Evaluation of High Speed Steel Starch Shaped Parts, *Proceedings of the International Conference “Powder Metallurgy and Particulate Materials”*, MPIF, New Jersey, 2001, 5.214-5.226.
  119. S. Magalhães, L. Nyborg, O. Lyckfeldt, E. Carlstrom, Pressureless Net Shape Manufacture of PIM Parts, *Proceedings of the “Powder Metallurgy World Congress and Exhibition” EPMA*, Shrewsbury, 1998, 308-313.

120. S. Magalhães, L. Nyborg, F. Tholence, C. Mangin, O. Eriksson, I. Eriksson, Liquid Phase Sintering of Low Alloy Steel Powder, Proceedings of the 1<sup>st</sup> European Symposium "Powder Injection Moulding" EPMA, Shrewsbury, 1997, 140-147.
121. G. Matula, M. Bonek, L.A. Dobrzański, Comparison of Structure and Properties of Hard Coatings on Commercial Tool Materials Manufactured with the Pressureless Forming Method or Laser Treatment, Materials Science Forum 638-642 (2009) 1830-1835.
122. G. Matula, L.A. Dobrzański, G. Herranz, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, Structure and properties of HS6-5-2 type HSS manufactured by different P/M methods, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24/2 (2007) 71-74.
123. G. Matula, L.A. Dobrzański, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, Comparison of structure and properties of the HS12-1-5-5 type high-speed steel fabricated using the pressureless forming and PIM methods, Journal of Materials Processing Technology 162-163 (2005) 230-235.
124. G. Matula, L.A. Dobrzański, A. Várez, B. Levenfeld, Development of a feedstock formulation based on PP for MIM of carbides reinforced M2, Archives of Materials Science and Engineering 27/2 (2008) 195-198.
125. G. Matula, Influence of binder composition on structure and properties of carbide alloyed composite manufactured with the PIM method, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Materials Symposium, Pamukkale-Denizli, 2008, 601-605.
126. G. Matula, Manufacturing of hard coatings on commercial tool materials using a pressureless forming method, Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Conference "High Performance" P/M, 2009, HM79/1-10.
127. G. Matula, Study on steel matrix composites with (Ti,Al)N gradient PVD coatings, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 34/1 (2009) 79-86.
128. W. Missol, Spiekane części maszyn, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1978.
129. F. Nadachowski, S. Jonas, W. Ptak, Wstęp do projektowania technologii ceramicznych, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1999.
130. J. Nowacki, Polyphase sintering and properties of metal matrix composites, Journal of Materials Processing Technology 175 (2006) 316-323.
131. J. Nowacki, Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, WNT, Warszawa, 2005.
132. K.E. Ocoźo, Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1996.
133. E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, Materials Science and Engineering R 23 (1998) 41-100.
134. M.M. Oliveira, J.D. Bolton, High-speed steels: increasing wear resistance by adding ceramic particles, Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999) 15-20.
135. A.R. Olszyna, Ceramika supertwarda, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2001.
136. A.R. Olszyna, Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
137. Osprey Metals Ltd., Certificate of analysis No. 3931, 1999.
138. Osprey Metals Ltd., Certificate of analysis No. 3932, 1999.
139. E. Pagounis, V.K. Lindroos, Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites, Materials Science and Engineering A 246 (1998) 221-234.
140. R.H. Palma, V. Martínez, J.J. Urcola, Sintering behaviour of T42 water atomised high speed steel powder under vacuum and industrial atmospheres with free carbon addition, Powder Metallurgy 32/4 (1989) 291-299.



141. R. Pampuch, Funkcjonalne materiały ceramiczne, Kompozyty 4/12 (2004) 345-350.
142. R. Pampuch, Współczesne materiały ceramiczne, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2005.
143. Patent Nr 2223: Włókna do żarówek i innych przyrządów, 1925.
144. Patent PL/EP 1563931: Sposób łączenia nieorganicznych kształtek wytwarzanych z proszkowych mas wtryskowych przez formowanie wtryskowe z nieorganicznymi kształtkami wytwarzanymi innym sposobem, 2007.
145. F. Petzoldt, Metal injection moulding in Europe: ten facts that you need to know, Powder Injection Moulding International 1/2 (2007) 23-28.
146. T. Pieczonka, A. Cias, J. Konstanty, Spiekane stale szybko tnące, Hutnik - Wiadomości Hutnicze 2 (1994) 54-62.
147. V. Piottter, T. Benzler, J. Hausselt, PIM looks for role in the micro world, Metal Powder Report, 1999, 36-39.
148. T. Piszczek, Formowanie wtryskowe proszków metali, Metalurgia Proszków 1 (1991) 9-12.
149. PN-EN ISO 3252:2002, Metalurgia proszków-Słownictwo.
150. PN-EN ISO 4957:2004, Stale narzędziowe.
151. L. Przybylski, Współczesne ceramiczne materiały narzędziowe, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2000.
152. Z.S. Rak, Mechaniczne i fizykochemiczne podstawy formowania tworzyw, Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 1996.
153. B. Ralph, H.C. Yuen, W.B. Lee, The processing of metal matrix composites - an overview, Journal of Materials Processing Technology 63 (1997) 339-353.
154. P. Ramakrishnan, History of Powder Metallurgy, Indian Journal of History of Science 18/1 (1983) 109-114.
155. R. Ratzi, P. Orth, Sinterhardening reduces costs for manual transmission synchronizer parts, Metal Powder Report, 2000, 20-25.
156. V.B. Ricardo Oliveira, V. Soldi, M.C. Fredel, A.T.N. Pires, Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics, Journal of Materials Processing Technology 160/2 (2005) 213-220.
157. M. Rojek, Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej, Open Access Library, Volume 2 (2011) 1-148.
158. P. Romano, F.J. Velasco, J.M. Torralba, N. Candela, Processing of M2 powder metallurgy high-speed steel by means of starch consolidation, Materials Science and Engineering A 419 (2006) 1-7.
159. P. Romano, F.J. Velasco, J.M. Torralba, Starch Consolidation as a New Process for Manufacturing Powder Metallurgy High-Speed Steels, Metallurgical And Materials Transactions A 38 (2007) 159-168.
160. P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela, F. Velasco, Water-based processing of high-speed steel utilising starch consolidation, Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 752-757.
161. M. Rosso, Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, Journal of Materials Processing Technology 175 (2006) 364-375.
162. M. Rozmus, Cermetalowe materiały gradientowe, Materiały ceramiczne 4/LVIII (2006) 142-147.
163. E.M. Ruiz-Navas, R.E. Garcia, Gordo, F.J. Velasco, Development and characterisation of high-speed steel matrix composites gradient materials, Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 769-775.



164. J.M. Ruiz-Román, J.M. Torralba, L.E.G. Cambronero, F. Velasco, J.M. Ruiz-Prieto, Mechanical behaviour and optimizing process of Metal Injection Moulding High Speed Steel AISI M2, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 19 (1996) 105-114.
165. W. Rutkowski, *Metalurgia proszków w nowoczesnej technice*, Wydawnictwo Śląsk, 1963.
166. R.F. Santos, K.R. Cardoso, A.P.F. Albers, F.S. Ortega, Consolidation and green body characteristics of gelcast metallic powder, *Powder Metallurgy* 50/1 (2007) 91-93.
167. W. Schatt, K.P. Wieters, *Powder Metallurgy, Processing and materials*, European Powder Metallurgy Association (EPMA), 1997.
168. Y. Shengjie, Y.C. Lam, J.C. Chai, K.C. Tam, Simulation of thermal debinding: effects of mass transport on equivalent stress, *Computational Materials Science* 30 (2004) 496-503.
169. R. Sikora, *Techniki wytwarzania. Przetwórstwo tworzyw sztucznych*, PWN, Warszawa, 1982.
170. A. Simchi, M. Khakbiz, Densification and microstructure formation of system based on HSS M2-SiC-Cu at low temperature vacuum sintering, *Powder Metallurgy Progress* 3/4 (2003) 165-174.
171. A. Simchi, F. Petzoldt, Cosintering of Powder Injection Molding Parts Made from Ultrafine WC-Co and 316L Stainless Steel Powders for Fabrication of Novel Composite Structures, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (2010) 233-241.
172. W. Sitek, *Metodologia projektowania stali szybkołączących z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji*, International OCSCO World Press, Gliwice, 2010.
173. H. Słupik, *Obróbka skrawaniem*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2010.
174. L.N. Smith, R.M. German, M.L. Smith, A neural network approach for solution of the inverse problem for selection of powder metallurgy materials, *Journal of Materials Processing Technology* 120/1-3 (2002) 419-425.
175. J. Stabik, *Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napelnionych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
176. L. Stobierski, *Ceramika węglkowa*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, AGH, Kraków, 2005.
177. S. Stolarz, W. Rutkowski, *Wolfram i molibden*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa, 1961.
178. S. Stolarz, B. Winsch, T. Narbutt, M. Czepelak, Własności stali szybkołączących wytwarzanych metodą metalurgii proszków, *Metalurgia Proszków* 2 (1996) 23-25.
179. B. Storch, *Podstawy Obróbki Skrawaniem*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 2001.
180. R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding, *Materials Letters* 46 (2000) 109-114.
181. B. Šuštaršič, L. Kosec, M. Kosec, B. Podgornik, S. Dolinšek, The influence of MoS<sub>2</sub> additions on the densification of water-atomized HSS powders, *Journal of Materials Processing Technology* 173/3 (2006) 291-300.
182. B. Šuštaršič, L. Kosec, S. Dolinšek, B. Podgornik, The characteristics of vacuum sintered M3/2 type HSSs with MoS<sub>2</sub> addition, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 98-104.
183. S. Ścieszka, K. Filipowicz, *Materiały na narzędzia górnicze, Nowe trendy w technice badań*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.
184. S. Tkaczyk (pod red.), *Powłoki ochronne*, Skrypt Politechniki Śląskiej Nr 1778, Gliwice, 1998.

185. J.M. Torralba, L.E.G. Cambronero, J.M. Ruiz-Prieto, M.M. das Neves, Sinterability of M2 and T15 reinforced with tungsten and titanium carbides, *Powder Metallurgy* 36/1 (1993) 55-66.
186. J.M. Torralba, E. Gordo, PM High Speed Steel matrix composites - State of the art *Powder Metallurgy Progress* 2/1 (2002) 1-9.
187. V. Trabadelo, S. Giménez, T. Gómez-Acebo, I. Iturriza, Critical assessment of computational thermodynamics in the alloy design of PM high speed steels, *Scripta Materialia* 53 (2005) 287-292.
188. P.E.A. Turchi, A. Gonis, K. Rajan, A. Meike, *Complex inorganic solids: structural, stability, and magnetic properties of alloys*, Springer, 2005.
189. G.S. Upadhyaya, *Cemented tungsten carbides. Production, properties and testing*, Noyes Publications, New Jersey, 1985.
190. G.S. Upadhyaya, *Sintered metallic and ceramic materials. Preparation, properties and application*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
191. A. Várez, Aplicación de las tecnologías de moldeo por inyección y extrusión de polvos a la fabricación de componentes cerámicos, *Conferencias y congresos celebrados en la Universidad Politécnica de Madrid*, 2010.
192. A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, G. Matula, L.A. Dobrzański, Sintering in different atmospheres of T15 and M2 high speed steels produced by modified metal injection moulding process, *Materials Science and Engineering* 366/2 (2004) 318-324.
193. A. Várez, P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld, Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene, *Journal of the European Ceramic Society* 28/4 (2008) 763-771.
194. A. Várez, J. Portuondo, B. Levenfeld, J.M. Torralba, Processing of P/M T15 high speed steels by mould casting using thermosetting binders, *Materials Chemistry and Physics* 67 (2001) 43-48.
195. M. Velando, *Proceso de fabricación de piezas de acero rápido al molibdeno tipo M2, utilizando como ligante una resina termoestable*, Universidad Carlos III de Madrid, 1999.
196. F. Velasco, E. Gordo, R. Isabel, E.M. Ruiz-Navas, A. Bautista, J.M. Torralba, Mechanical and wear behaviour of high-speed steel reinforced with TiCN particles, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 19 (2001) 319-323.
197. F. Velasco, R. Isabel, N. Antón, M.A. Martínez, J.M. Torralba, TiCN-high speed steel composites: sinterability and properties, *Composites: Part A* 33 (2002) 819-827.
198. F. Velasco, W.M. Lima, N. Antón, J. Abenójar, J.M. Torralba, Effect of intermetallic particles on wear behaviour of stainless steel matrix composites, *Tribology International* 36 (2003) 547-551.
199. R. Vetter, M.J. Sanders, I. Majewska-Glabus, L.Z. Zhuang, J. Duszczek, Wick Debinding in Powder Injection Molding, *International Journal of Powder Metallurgy* 30 (1994) 115-124.
200. K. Wilczyński, *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa, 2001.
201. [www.bccresearch.com/report/AVM049B.html](http://www.bccresearch.com/report/AVM049B.html)
202. [www.crucibleservice.com](http://www.crucibleservice.com)
203. [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net)
204. [www.epma.com](http://www.epma.com)
205. [www.hssforum.com/Aachen/05\\_Grinder.pdf](http://www.hssforum.com/Aachen/05_Grinder.pdf)
206. [www.hssforum.com/Aachen/04\\_Hogmark.pdf](http://www.hssforum.com/Aachen/04_Hogmark.pdf)
207. [www.oatao.univ-toulouse.fr/427/1/20.pdf](http://www.oatao.univ-toulouse.fr/427/1/20.pdf)

208. M. Wysiecki, Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa, 1997.
209. Z. Xiao, T.L. Ngai, M. Shao, Y. Li, Manufacturing of a NbC Particulate Reinforced P/M Iron-base Valve-guide Cup, Materials Science Forum 532-533 (2006) 5-8.
210. Z. Xiaoping, H. Lin, Microstructure and Properties of Coating from Cemented Carbide on Surface of H13 Steel, Journal of Wuhan University of Technology: Materials 22/4 (2007) 586-589.
211. Q. Xuanhui, G. Jianxiang, Q. Mingli, L. Changming, Application of a wax-based binder in PIM of WC-TiC-Co cemented carbides, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 23 (2005) 273-277.
212. H. Ye, X.Y. Liu, H. Hong, Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding - A review, Journal of Materials Processing Technology 200 (2008) 12-24.
213. W.C. Zapata, C.E. Da Costa, J.M. Torralba, Wear and thermal behaviour of M2 high-speed steel reinforced with NbC composite, Journal of Materials Science 33 (1998) 3219-3225.
214. R. Zauner, Micro powder injection moulding, Microelectronic Engineering 83/4-9 (2006) 1442-1444.
215. G. Zhixing, X. Ji, Y. Mei, B. Siqin, Adherent Ti(C,N) Coatings on Cemented Carbide Substrates with Fe/Ni/Co binder, Metallurgical and Materials Transactions B 40 (2009) 871-876.
216. J. Zhou, B. Huang, E. Wu, Extrusion moulding of hard-metal powder using a novel binder system, Journal of Materials Processing Technology 137 (2003) 21-24.



ISSN 2083-5191  
ISBN 978-83-63553-04-3  
EAN 9788363553043