POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

Wydział Mechaniczny Technologiczny

mgr inż. Barbara Dołżańska

PRACA DOKTORSKA

Struktura i własności spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych o osnowie kobaltowej

Promotor:
M. dr h.c. prof. zw. dr hab. inż. L.A. Dobrzański

Gliwice, 2010

Pracę tę dedykuję Rodzicom,

Mężowi i Synowi

Panu Profesorowi Leszkowi A. Dobrzańskiemu serdecznie dziękuję za pokładaną we mnie wiarę, nieocenioną pomoc i wyrozumiałość.

Gorące podziękowania składam Panu Doktorowi Eugeniuszowi Hajduczkowi za dyskusję i cenne uwagi w trakcie realizacji pracy.

Gorące podziękowania składam również Koleżankom i Kolegom z Instytutu, którzy wspierali mnie w realizacji tej pracy radą, pomocą i serdecznością.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp 4

2. Przegląd piśmiennictwa 6

2.1 Przegląd materiałów narzędziowych o osnowie kobaltowej wytwarzanych metodami metalurgii proszków 6

2.2. Materiały gradientowe 19

3. Badania własne 26

3.1. Teza i zakres pracy 26

3.2. Materiał oraz przygotowanie próbek do badań 28

3.3. Metodyka badań 30

4. Omówienie wyników badań 41

4.1. Struktura, skład fazowy i chemiczny opracowanych materiałów gradientowych 41

4.2. Własności mechaniczne i odporność na zużycie ścierne opracowanych materiałów gradientowych 44

4.3. Symulacja komputerowa naprężeń, odkształceń i przemieszczeń wytworzonego materiału gradientowego 47

5. Podsumowanie 49

6. Wnioski 56

Literatura 58

Streszczenie 72

Abstract 73

Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 3 i 4 ..... w osobnym tomie

1. WSTĘP

Prężny rozwój przemysłu - techniki i technologii stwarza konieczność zwiększania wymagań, jakie stawia się wobec spiekanych materiałów narzędziowych w zakresie własności mechanicznych i odporności na zużycie. Własności użytkowe wielu produktów i ich elementów zależą nie tylko od możliwości przeniesienia obciążeń mechanicznych przez cały czynny przekrój elementu, od jego własności fizyko-chemicznych, lecz także od struktury i własności materiału. Problemem pracy narzędzi są najczęściej pęknięcia, które w większości przypadków eliminują narzędzie z eksploatacji, zużycie natomiast stopniowo i progresywnie zmniejsza efektywność pracy. Zatem odporność na pękanie jest własnością podstawową, gdyż obecność drobnych defektów mikrostrukturalnych wpływa na inicjowanie i propagację pęknięć, podczas gdy odporność na zużycie pozostaje bez zmian [9,21,139,149,164].

Znaczny udział osnowy (kobaltu), powoduje wysoką ciągliwość rdzenia, ponieważ propagacja pęknięcia przez kobalt wiąże się z dyssypacją względnie dużej energii. Przeciwnie, transkrystaliczne pęknięcia przez ziarna węglików mają charakter niskoenergetycznych pęknięć kruchych. Kombinacja połączenia wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne z wysoką odpornością na kruche pękanie jest nieosiągalna w jednym i jednorodnym materiale. Otrzymane materiały narzędziowe (TGM's Tool Gradient Material's) wytworzone metodą metalurgii proszków w wyniku gradientowej zmiany fazy wiążącej kobaltu i fazy wzmacniającej węglika wolframu, ma na celu rozwiązanie problemu połączenia wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne z wysoką odpornością na kruche pękanie, a tym samym optymalne ich dopasowanie do warunków pracy. Ostrza narzędzi wiertniczych, powinny łączyć w sobie obie te przeciwstawne własności, gdzie warstwa wierzchnia odporna jest na zużycie ścierne a podłoże charakteryzuje się zwiększoną odpornością na kruche pękanie (rys 1.1.1) [10,17,23,33,162].

Rys. 1.1.1. *Schemat spiekanego gradientowego materiału narzędziowego [149]*

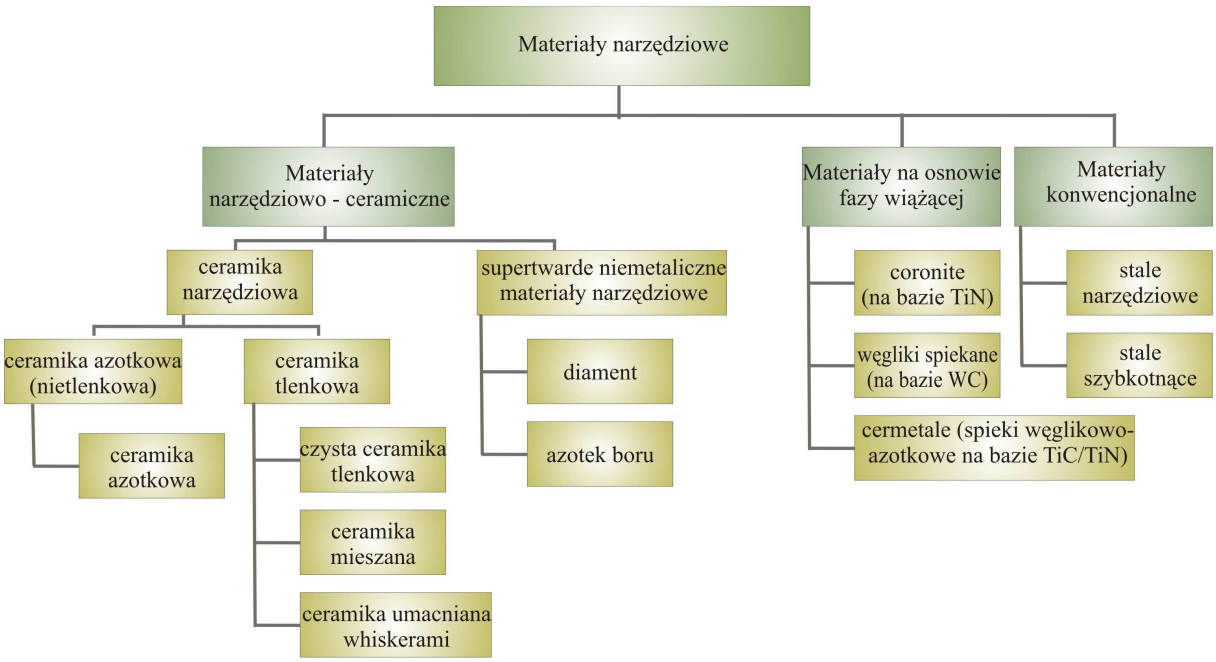
Jedną z wielu metod umożliwiającą wytworzenie gradientowego materiału narzędziowego jest technologia metalurgii proszków. Dzięki zastosowaniu technologii metalurgii proszków do wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych możliwe jest ścisłe kontrolowanie składu chemicznego, fazowego i struktury poszczególnych warstw materiału [34-36,63,153]. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych w Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie od kilku lat wykonywane są badania, które zaowocowały opracowaniem metody wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych z wykorzystaniem technologii metalurgii proszków [23-32,34-49,53-56,92-94]. Pożądaną strukturę materiału otrzymano przez wykonanie odpowiednich mieszanin z proszku węglika wolframu i kobaltu, dobór odpowiedniego ciśnienia prasowania oraz warunków technologicznych spiekania.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie technologii wytwarzania nowo opracowanych spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych na bazie twardej fazy węglika wolframu z fazą wiążącą kobaltową, oraz wykonanie badań struktury i własności nowo opracowanych spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych.

2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

2.1 Przegląd materiałów narzędziowych o osnowie kobaltowej wytwarzanych metodami metalurgii proszków

Postęp techniki i technologii stwarza konieczność zwiększania wymagań stawianych materiałom narzędziowym w zakresie własności mechanicznych, między innymi odporności na zużycie ścierne i kruche pękanie. Nieustanny rozwój nowoczesnych materiałów narzędziowych (rys. 2.1.1) związany jest z szybkim postępem w dziedzinie inżynierii materiałowej. Zasadniczym kierunkiem rozwoju materiałów narzędziowych pomimo tworzenia nowych grup, powinna być przede wszystkim optymalizacja składu chemicznego istniejących już gatunków materiałów narzędziowych charakteryzujących się dobrymi własnościami użytkowymi. Wspólną cechą materiałów narzędziowych jest to, że wraz ze zwiększeniem twardości stają się one bardziej kruche, a w przypadku gdy wymagana jest wysoka odporność na kruche pękanie, twardość materiału maleje [1-3,20,76-78,145,149-153,155,158].



Rys. 2.1.1. *Podział nowoczesnych materiałów narzędziowych [94]*

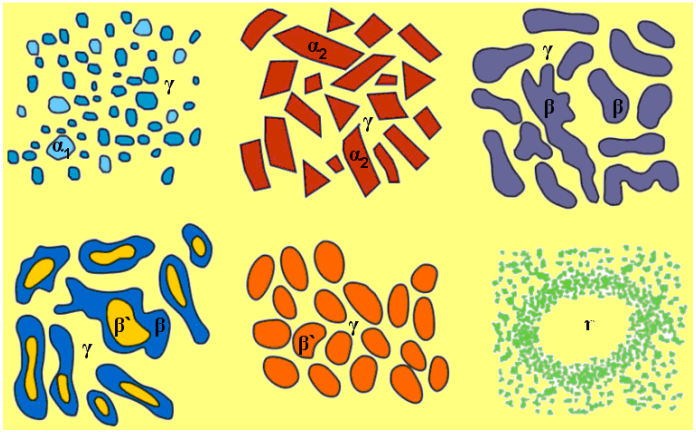
Materiały narzędziowe podlegają różnorodnym mechanizmom zużycia podczas eksploatacji, dlatego powinny się charakteryzować:

- dużą twardością, dużą ciągliwością oraz dużą sztywnością i wytrzymałością zmęczeniową,
- dużą odpornością na ścieranie,
- dużą odpornością na odpuszczające działanie podwyższonej temperatury,
- dobrą odpornością na zmęczenie cieplne,
- dobrymi własnościami skrawającymi oraz tnącymi,
- dobrą odpornością na szkodliwy wpływ szlifowania,
- dobrą odpornością na czynniki korozyjne.

Istotnym problemem jest wytworzenie materiału spełniającego jednocześnie wszystkie wymagane własności, ponieważ niektóre z nich wzajemnie się wykluczają. W związku z tym wybór materiału narzędziowego jest rozwiązaniem kompromisowym pomiędzy wysoką odpornością na zużycie ścierne a jego własnościami mechanicznymi.

Głównym kryterium doboru materiału narzędziowego jest jego twardość, która powinna być co najmniej o 300 HV większa od twardości materiału obrabianego [14,17,21,33,109,128,141,158]. Zwiększenie twardości w materiałach narzędziowych można uzyskać przez ich zmianę składu chemicznego. Jedną z wielu metod może być zmiana objętości twardych faz wzmacniających i osnowy w materiałach. Jeżeli zmiana jest kontrolowana i przebiega w określonym kierunku, wówczas możliwe jest uzyskanie materiału gradientowego o dużej twardości w warstwie wierzchniej przy zachowaniu znacznej ciągliwości w pozostałej jego części. Metoda metalurgii proszków umożliwia dowolne komponowanie składu chemicznego, struktury i własności tych materiałów [8,14,18,56-59,85, 87,165,].

Ważną grupę spiekanych materiałów narzędziowych stanowią materiały z osnową wiążącą. Zalicza się do nich węgliki spiekane. Są to spiekane kompozyty z osnową metaliczną wzmacniane twardymi fazami węglikowymi. Obecnie wytwarzane węgliki spiekane w większości składają się z twardych węglików metali wysokotopliwych: WC, TiC, TaC, NbC, VC oraz z kobaltu, który spełnia rolę metalu wiążącego. Struktura węglików spiekanych może składać się z następujących faz (rys. 2.1.2.) [16,19,64,71,104,117,155]:



Rys. 2.1.2. *Schemat faz w węglikach spiekanych [24]*

α – spiekane cząstki pierwotne WC,

α1 – roztwór stały wtórny kobaltu w WC, nieprzekrystalizowany podczas spiekania,

α2 – roztwór stały wtórny kobaltu w WC, powstały w wyniku przekrystalizowania podczas spiekania,

γ – roztwór stały wolframu, tytanu, tantalu oraz węgla w kobalcie,

β – złożone węgliki (Ti,W)C, (Ta,W)C lub (Ti,Ta,W)C,

β' – zubożona w wolfram faza β o zwiększonym stężeniu tantalu lub tytanu,

η, θ, χ, δ – złożone fazy międzymetaliczne odpowiednio: Co_3W_3C, $Co_3W_6C_2$, $Co_3W_{10}C_4$, Co_3W; niepożądane, kruche fazy tworzące się w czasie spiekania w warunkach niedoboru węgla (w celu ich uniknięcia spiekane kształtki pokrywa się grafitem).

Otrzymywanie produktów z węglików spiekanych jest złożonym procesem technologicznym, realizowanym metodą metalurgii proszków.

W procesie technologicznym produktów wytwarzanych metodą metalurgii proszków, wyszczególnia się następujące operacje [8,23-26,58,64,88-90,121,129,145,158]:

- wytworzenie proszku lub mieszaniny proszków różnych materiałów,
- przygotowanie proszku,
- formowanie proszku,
- usuwanie lepiszcza, w niektórych metodach formowania,
- spiekanie,
- obróbkę wykończającą.

W wielu procesach występują odstępstwa od ogólnego schematu operacji, np. formowanie wstępne i spiekanie łączone są w jedną operację, nie zawsze jest też konieczna obróbka wykończająca. Wymagane cechy geometryczne oraz własności uzyskuje się niekiedy poddając obróbce plastycznej niektóre półprodukty ze spiekanych metali w kształcie bloków, np. kuciu lub walcowaniu. Ostateczne nadanie kształtu i uzyskanie zakładanej gładkości

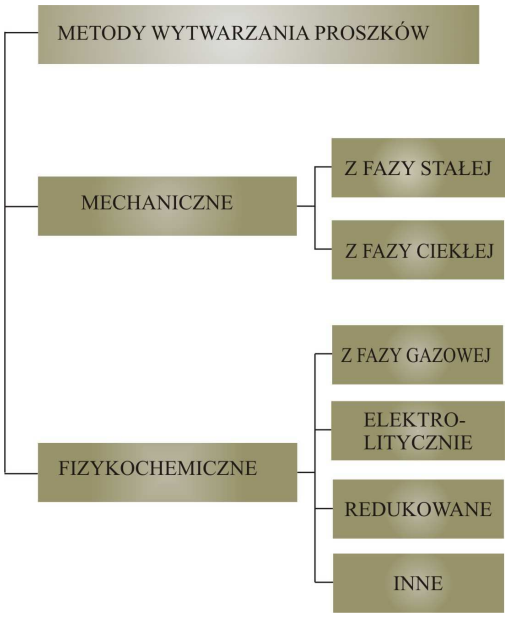
powierzchni w przypadku niektórych elementów spiekanych umożliwia też wykończająca obróbka skrawaniem, np. szlifowanie.

Z zastosowania metalurgii proszków zamiast metod konwencjonalnej metalurgii wynikają następujące korzyści [15,19,75,107,160]: możliwość regulowania w szerokim zakresie własności fizycznych i chemicznych otrzymanych produktów, których innymi metodami wytworzyć nie można, możliwość uzyskania materiału o zaprojektowanej i wolnej od segregacji struktury, o kontrolowanej niejednorodności lub o kontrolowanej anizotropii, a porowatość i przepuszczalność produktów może się zmieniać w szerokich granicach.

Zwykle metody metalurgii proszków są dość kosztowne, jednak dzięki ich zastosowaniu można otrzymywać materiały o ściśle określonym składzie chemicznym i wysokim stopniu czystości. Dzięki tej metodzie można produkować przedmioty bez strat materiałów i strat energii na obróbkę plastyczną i mechaniczną [22,25-30,78,80,83,121,138].

W zależności od przeznaczenia proszków oraz rodzaju surowców wyjściowych stosuje się różne sposoby wytwarzania proszków metali (rys. 2.1.3.). Dzielą się one zasadniczo na dwie grupy :

- mechaniczne sposoby wytwarzania, polegające na rozdrobnieniu materiałów przez mielenie, piłowanie, rozpylanie,
- procesy fizykochemiczne, jak np. kondensacja par metalu, redukcja chemiczna tlenków, elektroliza.



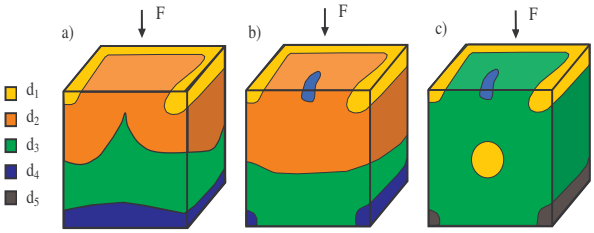
Rys. 2.1.3 *Schemat podziału metod wytwarzania proszków [146]*

Często stosuje się metody obu grup, np. proszki uzyskane w sposób fizykochemiczny mogą być jeszcze rozdrobnione mechanicznie lub proszki wykonane mechanicznie mogą w dalszym procesie podlegać oczyszczaniu chemicznemu (redukcji). Przygotowanie proszków obejmuje także procesy zmierzające do uzyskania odpowiedniego wsadu proszkowego do dalszej operacji technologicznej: podział na frakcje ziarnowe, wymieszanie w odpowiednich proporcjach ze sobą, uzupełniając o dodatkowe substancje np. środki poślizgowe lub porotwórcze. W wielu przypadkach wykonuje się granulację proszków, w celu polepszenia ich prasowalności.

Formowanie elementów z proszków metali najczęściej wykonuje się na zimno, chociaż stosowane są również metody formowania na gorąco, połączone ze wstępnym spiekaniem. Do najczęstszych stosowanych metod formowania należą: [11-15,18-20,22,59-62,79,111,146]:

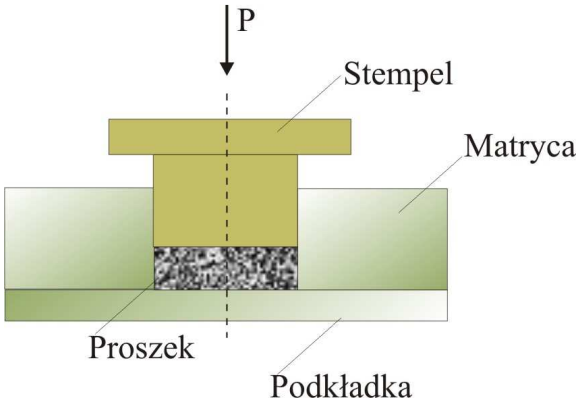
- prasowanie na zimno w różnego rodzaju prasach w zamkniętych matrycach,
- prasowanie izostatyczne w komorach wysokociśnieniowych,
- wyciskanie proszków na zimno,
- kucie na zimno,
- wibracyjne zagęszczanie proszków,
- formowanie wtryskowe,
- odlewanie i napylanie gęstwy.

W metodzie formowania na zimno proszek poddawany jest ściskaniu w zamkniętej przestrzeni, w wyniku czego następuje jego zagęszczenie. Formowanie wyprasek z proszków na zimno jest najczęściej wykonywane w procesie prasowania jednoosiowego (uniaxial pressure) w sztywnych formach. Bezpośrednio przed procesem zagęszczania, proszki metali podlegają zabiegom polepszającym stan ich powierzchni, a nawet zmniejszającym stopień zanieczyszczeń. Następnie wykonywane jest mechaniczne zmielenie w mieszalnikach lub młynach kulowych, które może przebiegać na sucho lub na mokro. Prasowanie wyprasek odbywa się w matrycach stalowych przy użyciu pras o napędzie mechanicznym lub hydraulicznym, zazwyczaj w temperaturze pokojowej [20,64-68,149]. Połączenie się czystych, pozbawionych powłok tlenkowych i dostatecznie płaskich ziarn może się odbyć w temperaturze pokojowej, jeśli nastąpi zbliżenie powierzchni ziarn na odległość atomową. Przez sprasowanie proszków uzyskuje się zbliżenie krystalitów, powiększenie powierzchni ich styku oraz czyszczenie powierzchni styku przez mechaniczne zdarcie tlenków z sąsiadujących ze sobą cząstek .



Rys. 2.1.4. *Schemat rozkładu gęstości d wypraski podczas prasowania, prasowanie matrycowe jednostronne. Ciśnienie prasowania: a) małe, b) średnie, c) duże; d1 < d2 < d3 < d4 < d5* [157]

Na skutek tarcia, w momencie przesuwania się ziarn po sobie, następuje podwyższenie temperatury, co sprzyja bezpośredniemu łączeniu się cząstek w temperaturze pokojowej oraz powoduje mechaniczne zazębianie się ziarn. Wyniki procesu prasowania są uzależnione od własności proszku oraz od sposobu prasowania i kształtu matryc. Ciśnienie wywierane na proszek nie rozchodzi się równomiernie w całej masie proszku (rys. 2.1.4), co powoduje nierównomierny rozkład gęstości i w wyprasce i jest przyczyną nierównomiernego skurczu, spowodowanego zmniejszaniem się porów. W zależności od warunków technologicznych spieku, skurcz liniowy dochodzi do 30%, a objętościowy do 50%. Do prasowanych mas dodaje się składniki zmniejszające tarcie w udziale nie przekraczającym 1% oraz stosuje się dwustronne prasowanie w celu zmniejszenia różnic gęstości. Za pomocą pras, pod znacznym ciśnieniem, z proszków formuje się kształtki (wypraski) [25-29,34,48,157]. Kształtki o płaskich powierzchniach można formować jednoosiowo, prostopadle do kierunku prasowania [18,132,157,162]. Rozróżnia się prasowanie jednoosiowe jednostronne (rys. 2.1.5) lub dwustronne.



Rys. 2.1.5. *Schemat procesu prasowania jednoosiowego proszków [157]*

Ciśnienie stosowane w procesach technologicznych prasowania wynosi zwykle ok. 40÷800 MPa, a czasem dochodzi nawet do 1000 MPa. Jednak zbyt wysokie ciśnienie prasowania jest przyczyną przyspieszonego zużywania się matryc.

Spiekanie proszków metali jest procesem technologicznym polegającym na obróbce cieplnej uformowanych w matrycach kształtek, mającym na celu trwałe powiązanie poszczególnych ziarn proszku słabo dotychczas zespolonych ze sobą [23-31,34-50,149,157].

Proszki metali można spiekać bez udziału fazy ciekłej lub z jej udziałem. Faza ciekła powstaje ze stopienia jednego lub kilku składników. Ważnym warunkiem spiekania jest dobór atmosfery ochronnej, w której wykonywany jest proces. Do tego celu stosowane są atmosfery redukujące, obojętne lub próżnia (obniżone ciśnienie), w zależności od rodzaju spiekanego materiału [12,23-31,34-50,84-87,149,157].

W celu uproszczenia i przyspieszenia procesów technologicznych w pewnych przypadkach łączy się prasowanie i spiekanie w jedną operację. Jest to prasowanie w podwyższonej temperaturze lub spiekanie pod ciśnieniem. Uzyskany w ten sposób materiał jest w mniejszym stopniu porowaty, a jego własności fizyczne i wytrzymałościowe są znacznie lepsze niż w przypadku stosowania rozdzielnych operacji prasowania i spiekania [14,20,51,138,146,152].

Spiekane węgliki metali są materiałami tradycyjnie wytwarzanymi metodami metalurgii proszków i powszechnie stosowanymi. Węglikami spiekanymi nazywane są spieki, które zawierają ponad 70% wysokotopliwych węglików, a resztę stanowi środek wiążący. Materiały te składają się z węglików metali trudno topliwych, przede wszystkim W, a także Ti, Ta i Nb, o udziale objętościowym ok. 65÷95% oraz metalu wiążącego, którym jest zwykle kobalt. W niewielkim udziale są produkowane węgliki spiekane, w których materiałem wiążącym jest inny metal lub stop, np. nikiel lub stopy żelaza z kobaltem [25,152].

Proces produkcji węglików spiekanych składa się z doboru odpowiednich proporcji proszków węglików i materiału wiążącego, a następnie mieleniu na mokro w młynach kulowych, obrotowych lub wibracyjnych. W wyniku mielenia, twarde ziarna WC pokrywają się warstwą Co w ten sposób, że rozdzielenie tych metali nie jest możliwe. Zmielenie składników wyjściowych jest bardzo ważne dla jakości wytworzonych materiałów. Następnie wsad młynów suszy się w suszarce próżniowej, rozdrabnia, przesiewa, redukuje i dodaje środek poślizgowy w ilości około 1%. Tak przygotowany proszek waży się i prasuje. Prasować można większe kształtki lub od razu gotowe wypraski. Prasówki poddaje się spiekaniu mającym na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej materiału. Czas spiekania wstępnego wynosi od 0,5 do 1,5 h. Węgliki prasowane na gotowy kształt, nie wymagają spiekania wstępnego. Gotowe wypraski spieka się ostatecznie w piecach węglowych, molibdenowych, albo w indukcyjnych piecach próżniowych. Temperatura i czas spiekania zależą od składu i wahają się od 1300 do 1600˚C w czasie od 0,5 do 6 h. W celu

uniknięcia odwęglania wypraski układa się w grafitowych łódkach w otulinie z sadzy. Atmosferę spiekania stanowi najczęściej wodór lub próżnia [15,23-32,38,113,114,138,146,158,162].

Węgliki spieka się z fazą ciekłą, ponieważ jako substancje o wiązaniu kowalencyjnym charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem samodyfuzji w fazie stałej, a obecność fazy ciekłej umożliwia otrzymanie spieków tych substancji. Proces spiekania wykonuje się w temperaturach umożliwiających powstanie fazy ciekłej (1400÷1600˚C). Występowanie fazy ciekłej w spiekanych układach wieloskładnikowych (np. WC-Co) może powstać na przykład w wyniku stopienia się jednego, niskotopliwego, ze składników oraz utworzenie niskotopliwej mieszaniny eutektycznej. Struktura materiałów otrzymywanych drogą spiekania z udziałem fazy ciekłej charakteryzuje się występowaniem dużych ziarn. Jeżeli większość nietopliwych ziarn ma wymiary od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, a proces rozpuszczania dotyczy tylko nieznacznej części ich objętości wówczas końcowy produkt składa się z dużych, obłych ziarn fazy podstawowej powiązanych przez zespoloną fazę ciekłą. Drugi przypadek dla spieków otrzymywanych z udziałem fazy ciekłej jest typowy dla ziarn rozmiarów od 0,1 do 1 μm, wówczas proces rozpuszczania w fazie ciekłej może obejmować całe ziarna. Rozpatrując materiał, w którym objętość fazy ciekłej jest niska w porównaniu do objętości nietopliwych ziarn lecz zdolna do rozpuszczenia fazy stałej, występuje z reguły zwilżanie ziarn przez ciecz. Faza ciekła przyjmuje postać warstewek rozdzielających stałe ziarna, a promień krzywizny menisku cieczy na granicy ciecz – gaz jest mały. Wskutek tego na granicy pojawiają się siły kapilarne zmniejszające objętość poru (rys. 2.1.6). Definicja napięcia powierzchniowego pozwala wyznaczyć siły działające stycznie do zakrzywionego segmentu menisku [4,5,15,117]:

$$\vec{F}_x = \gamma' \overline{AD} = \gamma' \overline{BC}\,;\ \overrightarrow{F_\rho} = \gamma' \overline{AB} = \gamma' \overline{DC}\,; \tag{2.1.1}$$

dla małych wartości kąta:

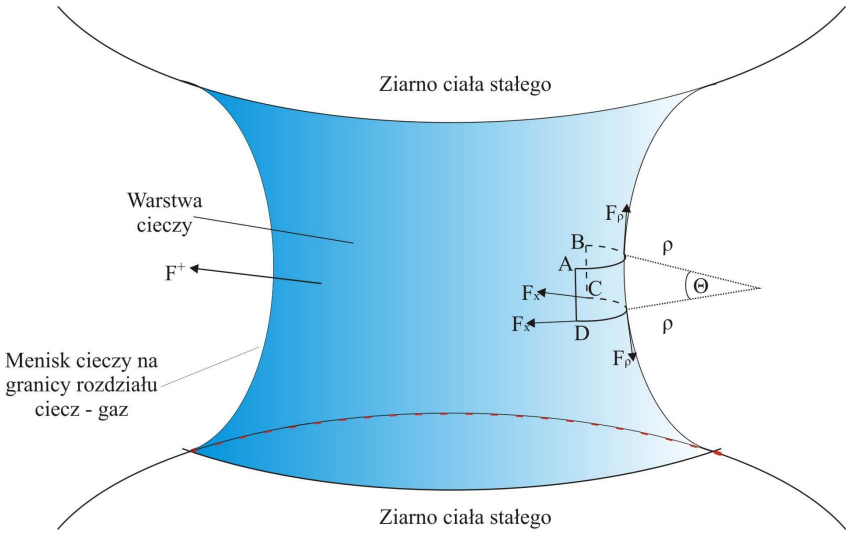
$$\theta \approx \sin\theta\,,\ \overrightarrow{F_x} = \gamma' \rho\theta\,;\ \overrightarrow{F_\rho} = -\gamma' x\theta\,. \tag{2.1.2}$$

Zatem wypadkowa siła, która działa prostopadle do powierzchni segmentu menisku $ABCD = x\rho\theta^2$ równa się:

$$\vec{F}\ 2\left[\overrightarrow{F_x}\left(\frac{\theta}{2}\right) + \overrightarrow{F_\rho}\left(\frac{\theta}{2}\right)\right] = \gamma'\theta^2(\rho - x) \tag{2.1.3}$$

a naprężenie σ działające prostopadle do segmentu *ABCD* menisku równe jest:

$$\sigma = \frac{\vec{F}}{xa\theta^2} = \gamma'\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{a}\right), \text{ gdyż } x \rangle \rho \;\; \sigma \approx -\frac{\gamma'}{\rho}. \tag{2.1.4}$$



Rys. 2.1.6. *Schemat powstawania sił kapilarnych na granicach rozdziału o małym promieniu krzywizny [117]*

Zatem, główną składową siły kapilarnej jest siła F^+, działająca prostopadle do powierzchni menisku.

Siły kapilarne dążąc do zmniejszenia objętości poru, przemieszczają w kierunku środka krzywizny, przede wszystkim ziarna przyczepione do części poru o mniejszym promieniu krzywizny. W związku z tym, mniejsze ziarna oraz części większych ziarn, których wypukłe powierzchnie mają mniejszy promień krzywizny ulegają uprzywilejowanemu rozpuszczeniu w fazie ciekłej. Wówczas w cieczy, występuje gradient stężenia substancji rozpuszczonej, silniejszy w pobliżu ziarn mniejszych powodując dyfuzyjne znoszenie substancji rozpuszczonej od powierzchni ziarna mniejszego do powierzchni ziarna większego. Proces ten po przekroczeniu nasycenia stężenia substancji rozpuszczonej, prowadzi do koalescencji ziarn, z utworzeniem ziarn o dużych rozmiarach.

Decydujący wpływ na własności węglików spiekanych ma przede wszystkim skład chemiczny i fazowy węglików, kształt i wielkość ziarn oraz udział objętościowy w strukturze materiału [90,99,102,103,105,117,122,130]. Ponieważ węgliki spiekane mają dużą odporność

na działanie wysokiej temperatury do ok. 1000°C nie tracą swej dużej twardości ani odporności na ścieranie, więc można je stosować na ostrza narzędzi wiertniczych. Wzrost stężenia kobaltu wpływa na zwiększenie wytrzymałości na zginanie węglików spiekanych, podobnie jak zwiększenie udziału węglika tantalu i zmniejszenie udziału węglika tytanu. Wytrzymałość na zginanie zależy także od wielkości ziarn węglików i osnowy. Węgliki spiekane cechuje bardzo duża wytrzymałość na ściskanie, która zmniejsza się w miarę wzrostu stężenia kobaltu oraz udziału węglika tytanu. W węglikach spiekanych WC-Co odporność na ścieranie jest największa przy małym stężeniu kobaltu. Takie gatunki węglików spiekanych mogą być stosowane wyłącznie na elementy, które w czasie pracy nie są narażone na uderzenia, a więc w przypadku, gdy głównym czynnikiem powodującym zużycie jest ścieranie. Do podstawowych własności użytkowych węglików spiekanych należą bardzo dobre własności skrawne, tym lepsze, im mniejsze jest udział kobaltu oraz im większy jest udział węglika. Polepszenie własności skrawnych wiąże się jednak zwykle ze zmniejszeniem ciągliwości, określanej najczęściej przez wytrzymałość na zginanie. Bardzo istotne znaczenie dla wielu narzędzi ma ich sztywność, a węgliki spiekane mają moduł sprężystości wzdłużnej trzykrotnie większy niż stal [4-8,11,18,28,118,119,152].

Podstawowe zastosowanie węglików spiekanych to różnorodne nakładki narzędzi do obróbki wiórowej, a także na ostrza narzędzi górniczych, narzędzia do obróbki plastycznej i inne narzędzia lub elementy o dużej twardości i odporności na ścieranie. W zależności od przeznaczenia węgliki spiekane są wytwarzane w postaci różnych kształtek. Powszechnie są używane narzędzia składane, z wieloostrzowymi płytkami wymiennymi, nieostrzonymi podczas eksploatacji. Płytki wieloostrzowe są stosowane w obróbce skrawaniem, w różnego typu nożach składanych, w składanych głowicach frezowych itp. Mogą mieć one różne kształty, np. z otworem lub bez otworu do mocowania. Mogą być także stosowane jako płytki podporowe, np. pod płytki z regularnego BN lub polikrystalicznego, syntetycznego diamentu. Z węglików spiekanych produkuje się także duże narzędzia do obróbki plastycznej, np. walce do walcowania na zimno [11,25,117]. Przy wytwarzaniu węglików spiekanych, ze względu na największą wydajność i najniższe koszty, najczęściej jest stosowana metoda skrócona, polegająca na spiekaniu w piecach próżniowych indukcyjnych lub oporowych. Do wytwarzania produktów dużych i bez porów, a także narażonych w czasie eksploatacji na obciążenia udarowe oraz produktów stosowanych na narzędzia do obróbki plastycznej jest

stosowana metoda jednostopniowa, prasowania izostatycznego na gorąco [40,85,138,141,155].

Zakres głównych zastosowań materiałów narzędziowych o osnowie kobaltowej sprawia, że szczególną rolę w badaniach nad własnościami użytkowymi tych materiałów odgrywają badania procesu zużycia w tym w szczególności zużycia ściernego a także mechanizmów kruchego pękania [109,133,134,137,153].

Ścieranie, najpowszechniejszy rodzaj zużycia, występuje jako główna metoda zużycia lub intensyfikuje inny rodzaj zużycia zachodzący w jego warstwie wierzchniej, charakteryzujący się na przykład ubytkiem masy, trwałym odkształceniem powierzchni, zmianami składu chemicznego, struktury naprężeń własnych warstwy. Zużycie stopniowo i progresywnie zmniejsza efektywność skrawania [13,17,71,95,120,148].

Zużycie wywołane tarciem (trybologiczne) ma charakter mechaniczno - fizyczno - chemiczny. W procesach zużycia trybologicznego następuje zmiana masy, struktury i własności warstw wierzchnich obszarów styku. Intensywność procesu zużywania jest funkcją różnego rodzaju oddziaływań oraz odporności obszarów tarcia warstw wierzchnich.

Zużycie ścierne zachodzi wskutek ubytku materiału w warstwie wierzchniej, który jest spowodowany oddzielaniem się cząstek wskutek mikroskrawania, rysowania czy też bruzdowania. Ten rodzaj procesu ma miejsce, gdy w obszarach tarcia współpracujących elementów znajdują się luźne lub utwierdzone cząstki ścierniwa albo też wystające nierówności twardszego materiału spełniających rolę mikroostrzy [148].

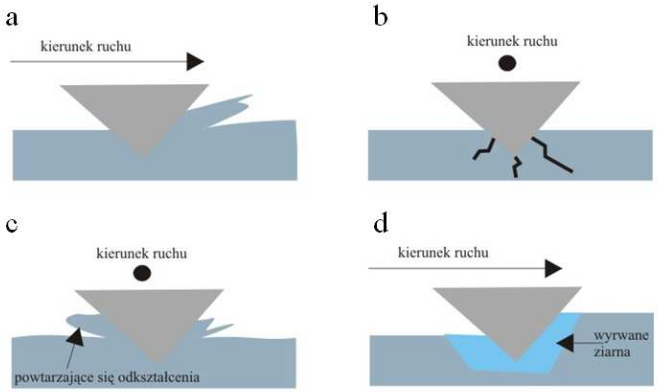
Według [11,148] ten rodzaj zużycia można podzielić na dwie metody: chemiczno-mechaniczna lub mechaniczna. Metoda chemiczno-mechaniczna intensyfikuje proces zużycia utleniającego lub wodorowego wskutek oddziaływania nierówności powierzchni elementu lub działania wodoru w warstewce powierzchniowej. W drugim przypadku następuje mikroskrawanie warstwy wierzchniej spowodowane występami nierówności lub luźnym ścierniwem.

Wszystkie rodzaje zużycia ściernego [11,148,152,158] charakteryzują się dwoma podstawowymi procesami: bruzdowanie i mikroskrawanie. Różnica pomiędzy tymi dwoma mikroprocesami polega na różnicy kątów spływu wióra. Przy małych kątach spływu wióra występuje bruzdowanie, a przy większych mikroskrawanie. Ze względu na różnorodność kształtów ścierniwa obydwa rodzaje mikroprocesów występują jednocześnie.

Mikroskrawanie powoduje ubytek materiału już po pierwszym przejściu elementu ścierającego. Bruzdowanie natomiast, powoduje przede wszystkim odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej, a dopiero po dłuższej pracy elementu bruzdującego wskutek zmęczenia materiału następuje oddzielanie cząstek z warstwy wierzchniej.

Zależnie od wielkości ziarn ścierniwa, kształtu oraz od nacisku powierzchnie metalowe mogą wyglądać jak po szlifowaniu, mogą występować płytkie bruzdy, powierzchnia może być błyszcząca, a przy ostrych i twardych ziarnach mogą występować głębokie rysy. Wraz ze wzrostem twardości ścierniwa, zużycie materiału rośnie. Wzmożone zużycie następuje wtedy gdy, stosunek twardości ścierniwa do twardości zużywającego się materiału wzrasta. Dla materiałów jednofazowych, zwiększa się zużycie wtedy gdy, twardość zrównuje się z twardością materiału badanego. Materiał wielofazowy z udziałem twardej fazy wzmacniającej, którego twardość jest równa twardości materiału jednofazowego, ma osnowę bardziej miękką od osnowy materiału jednofazowego. Stąd wzrost intensywności zużycia zaczyna się i kończy, gdy twardość osnowy i fazy wzmacniającej zostają przekroczone przez twardość ścierniwa. Zużycie materiału wielofazowego może być większe od materiału jednofazowego, jeżeli faza wzmacniająca zostanie wyrywana stając się dodatkowym ścierniwem. Najważniejszymi czynnikami tego rodzaju procesu są wielkości ziarn ścierniwa oraz wartość siły normalnej [18,80,108,98,132,148].

Składniki wpływające na intensywność zużywania zależą zarówno od własności ścierniwa (twardość, wielkość i kształt ziarn) od własności materiału ścieranego (twardość i moduł sprężystości), oraz od warunków w jakich przebiega zużywanie (obciążenie, prędkość, temperatura). Dodatkowym elementem wpływającym na zużycie ścierne materiałów kruchych jest kruchość materiałów – współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} [116,133,134,163].



Rys. 2.1.7. *Mechanizmy składowe procesu zużywania ściernego: a) mikroskrawanie, b) pękanie, c) zmęczenie, d) wyrywanie składników struktury wielofazowej [120]*

Według [25,68,143,148,157] model służący do przewidywania intensywności zużycia ściernego opisuje, że zużycie składa się z kilku elementarnych mechanizmów (rys. 2.1.7), których wzajemny udział w generowaniu produktów zużycia i konstytuowanie eksploatacyjne warstwy wierzchniej zmienia się w zależności od parametrów operacyjnych, materiałowych i innych opisujących system trybologiczny (skrawanie, pękanie, zmęczenie, rozrywanie struktur wielofazowych na granicach faz).

W węglikach spiekanych, można zaobserwować wszystkie cztery mechanizmy, jednak ścieranie i zmęczenie występuje wyniku deformacji lub bruzdowania przede wszystkim osnowy metalicznej, natomiast pękanie i wyrywanie ziarn odnosi się do osnowy węglika. Decydujący wpływ na przebieg procesu zużycia ściernego materiałów twardych i kruchych ma odporność na kruche pękanie K_{IC} oraz twardość [12,56,67,104,110,148,161].

Materiały narzędziowe stosowane na narzędzia wiertnicze podlegają mechanizmom zużycia podczas eksploatacji, dlatego też materiały te powinny charakteryzować się szczególnymi własnościami. Rozwiązaniem jest stworzenie materiału, który charakteryzowałby się z jednej strony dużą twardością, a z drugiej strony relatywnie dużą ciągliwością. Trudno jednak jest wytworzyć materiał spełniający jednocześnie tak przeciwstawne własności, ponieważ jak wiadomo wraz ze zwiększeniem twardości materiałów stają się one bardziej kruche. Rozwiązaniem tego problemu jest wytworzenie materiałów gradientowych, które stanowią specjalną grupę materiałów kompozytowych. Metoda metalurgii proszków, ze względu na możliwość dowolnego komponowania składu chemicznego, struktury i własności materiałów, może być z powodzeniem stosowana do wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych [28,37,61,140,154].

2.2. Materiały gradientowe

Wysokie wymagania stawiane materiałom, narażonym na działanie obciążeń termicznych, mechanicznych czy chemicznych, obligują do wykonywania badań nad nowymi rozwiązaniami i technologiami. Przykładem takich materiałów mogą być ostrza narzędzi wiertniczych, które muszą przeciwstawiać się zmiennym naprężeniom pochodzącym od siły nacisku w czasie pracy oraz być odporne na zużycie ścierne i kruche pękanie. Rozwiązaniem są materiały składające się z ciągliwego rdzenia odpornego na kruche pękanie oraz odpornej na zużycie ścierne wierzchniej warstwy materiału. Trudno jest jednak otrzymać materiał spełniający jednocześnie wszystkie żądane własności, ponieważ niektóre z nich wzajemnie się wykluczają. Wynikiem rozwiązania tego problemu jest opracowanie nowej grupy materiałów, zwanych funkcjonalnymi materiałami gradientowymi (ang. Functionally Gradient Materials) [59,62,109,112,115].

Materiały gradientowe stanowią grupę materiałów inżynierskich, których własności zmieniają się stopniowo w objętości materiału wraz ze zmianą składu chemicznego, wielkości ziarna, struktury lub uporządkowania atomowego w funkcji położenia w celu prawidłowego zachowania się materiału podczas jego eksploatacji [28-32,126,136]. Materiały gradientowe są więc materiałami niejednorodnymi o złożonej strukturze charakteryzującymi się wieloma parametrami, które dotyczą własności fizycznych, chemicznych, mechanicznych oraz geometrycznych składników [73,129,148].

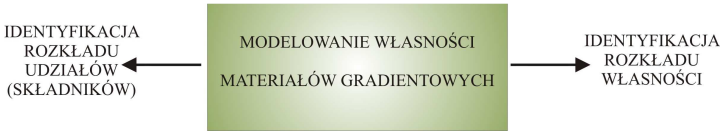
Idea projektowania materiałów gradientowych ma na celu zapewnić różnorodne i trudno osiągalne połączenie własności w jednym materiale na przykład wysokiej twardości przy zachowaniu wysokiej ciągliwości [22-29,117,126]. Strukturę gradientową materiału można uzyskać na przykład przez zmianę objętości udziału fazy wzmacniającej i osnowy czy też umocnienie osnowy cząstkami o różnych własnościach i wymiarach.

Pierwsze badania nad materiałami gradientowymi zostały rozpoczęte w 1987 roku w Japonii i obecnie są kontynuowane w setkach laboratoriów na świecie i prezentowane na cyklicznych konferencjach. W 1988 roku powstała organizacja „Research Society of Functionally Gradient Materials" wydająca własny informator „FGM News" [94,108,136].

W Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Politechniki Śląskiej od kilku lat trwają badania nad rozwojem narzędziowych materiałów gradientowych (ang. Tool Gradient Materials TGM) wytwarzanych metodą metalurgii proszków [15,22-29,31,46,47-49,123,126,], gradientowych warstw otrzymywanych na stalach narzędziowych z użyciem lasera, oraz nakładaniu gradientowych powłok metodą PVD i CVD na spiekanych materiałach narzędziowych [144].

Idea projektowania materiałów gradientowych stanowi postęp w obszarach nauki o materiałach i mechaniki materiałów. Wytyczne dotyczące projektowania materiałów gradientowych są obszerne, ponieważ struktura tych materiałów jest bardzo złożona [52,72,81].



Rys. 2.2.1. *Zastosowanie modelowania własności materiałów gradientowych [90]*

Określenie wpływu budowy struktury na własności materiału możliwe jest tylko na poziomie analizy zachowania materiału na poziomie mikrometrycznym. Opierając się na modelach mikromechanicznych możliwe jest prognozowanie podstawowych własności makroskopowych materiału, takich jak: moduł Younga (E), współczynnik Poissona (v), moduł Kirchhoffa (G), współczynnik rozszerzalności cieplnej (λ), twardość oraz własności wytrzymałościowe wyrażane przez wartości własności poszczególnych składników (np. osnowy i cząstek wzmacniających). Modelowanie własności materiałów gradientowych może być stosowane w celu identyfikacji rozkładu udziału składników oraz określenia rozkładu własności tych materiałów (rys. 2.2.1.) [91,124,131,144].

Podczas projektowania nowych materiałów gradientowych, dąży się do tego, aby przyszły materiał wykazywał rozkład własności jak najbardziej zbliżony do optymalnego $W^{opt}(x_i)$ opisanego równaniem [31-46,89,91,144]:

$$v_j(x_i)=F_j(W^{opt}(x_i)), \tag{2.2.1.}$$

gdzie:

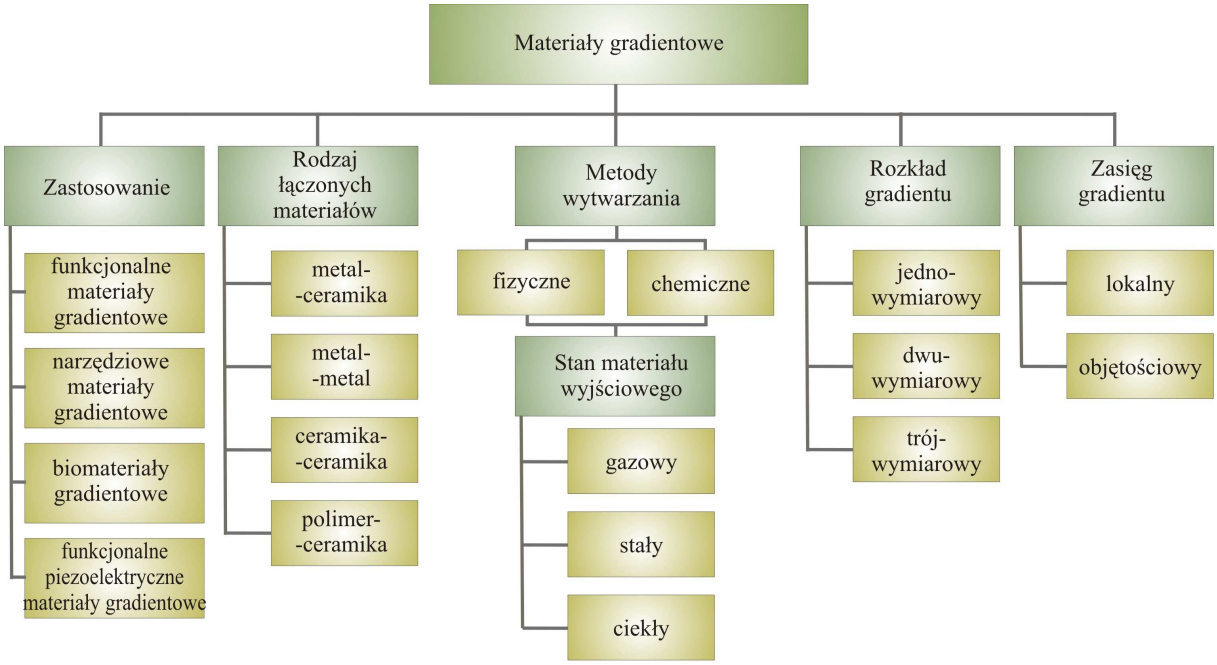
$v_j(x_i)$- rozkład udziału objętościowego składnika $j = 1...k$, gdzie k jest liczbą składników,

$W^{opt}(x_i)$- optymalny rozkład własności

x_i- współrzędna dla przypadku n- wymiarowego: $i = 1...n$, $x_i \in \Omega$.

Materiały gradientowe można podzielić w oparciu o kilka kryteriów, ze względu na rodzaj łączonych materiałów, na przykład metal-materiał ceramiczny, polimer-materiał ceramiczny, metal-metal. Innym wyznacznikiem może być zasięg gradientu, na przykład ze zlokalizowanym gradientem; różna geometria gradientu, na przykład jedna, dwu lub trój wymiarowa z symetrią radialną, cylindryczną lub osiową. Na rysunku 2.2.2. przedstawiono podział materiałów gradientowych ze względu na poszczególne kryteria.

Metody wytwarzania materiałów gradientowych obejmują dwie grupy procesów, w wyniku których powstaje struktura gradientowa. Pierwszy – konstruktywny, w którym gradient tworzony jest przez nakładanie dwóch lub więcej wyjściowych materiałów warstwa po warstwie. Kontrola oraz proces modelowania tego rodzaju procesu nie należą do trudnych. Drugi rodzaj procesu wykorzystuje zjawisko naturalnego transportu, jak dyfuzja atomów czy przewodzenie ciepła, do utworzenia gradientu struktury lub składu chemicznego. Występujące procesy transportu mogą prowadzić do rozmycia granicy między dwoma fazami lub odwrotnie, prowadząc do powstania gradientu w jednorodnym wyjściowym materiale umieszczonym w zewnętrznym polu, na przykład temperatury lub elektrycznym. Jeżeli zjawiska te są poznane w sposób ilościowy, wówczas istnieje możliwość optymalizacji gradientu.



Rys. 2.2.2. *Podział materiałów gradientowych ze względu na różne kryteria wg. [94]*

Procesy konstruktywne związane są z wykorzystaniem metod proszkowych (metalurgia proszków), nanoszenia powłok czy też laminacji. Metoda proszkowa polega na nanoszeniu warstwa po warstwie, wcześniej przygotowanych mieszanin proszków, o różnym stężeniu pierwiastków decydujących o charakterze składu chemicznego materiału gradientowego, a następnie ich konsolidacji. Wadą tego procesu jest tworzenie się gradientu skokowego pomiędzy poszczególnymi warstwami materiału. W celu uniknięcia tego rodzaju zjawiska można wykorzystać automatyzację systemu dozowania składników lub siłę odśrodkową. Metoda proszkowa wykorzystuje także zawiesiny podstawowych składników, przede wszystkim do wytworzenia gradientowych materiałów z udziałem tworzyw ceramicznych na przykład PZT, ZrO_2 + Al_2O_3. Tak więc sposób konsolidacji wyjściowych materiałów ma istotny wpływ na własności materiału oraz charakter zmian gradientu.

Przykład zastosowania spiekania z udziałem fazy ciekłej do produkcji gradientowych materiałów narzędziowych WC-Co, związany jest z migracją fazy ciekłej. W procesie tym najtrudniejsze jest zachowanie gradientu, który ma tendencję do zaniku na skutek procesów homogenizacji. W celu uniknięcia tego zjawiska stosuje się wykorzystanie syntezy wysokotemperaturowej, dla której ciepło niezbędne do spiekania pochodzi z reakcji chemicznych. Podczas tego procesu czas niezbędny do konsolidacji jest krótki, co pozwala uniknąć procesów homogenizacji. Samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (ang. Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) wykorzystuje głównie ciepło reakcji egzotermicznych przebiegających w układzie. Polega ona na podgrzaniu proszków do odpowiedniej temperatury, po przekroczeniu której rekcja biegnie samoczynnie. Metoda ta jest szczególnie efektywna w przypadku syntezy związków takich jak: tlenki, azotki, węgliki, borki. Związki te są wysokoogniotrwałe i dlatego dla syntezy ich proszków wykorzystywane są najczęściej procesy przebiegające z mierzalną szybkością dopiero w wysokiej temperaturze, wynoszące 1000-2000˚C. Jeżeli synteza tych związków wykonywana jest w sposób konwencjonalny, wówczas występują duże straty ciepła do otoczenia i aby podtrzymać bieg reakcji należy doprowadzić ciepło z zewnętrznych źródeł energii. Procesy te należą do energochłonnych i czasochłonnych [63,80,92,107,109,127,125,142, 146,147,153].

Szerokie zastosowanie w tworzeniu gradientowych materiałów narzędziowych mają wszelkie techniki nanoszenia powłok. Możliwość kształtowania struktury i własności powłok opierają się na doborze metody wytwarzania oraz optymalizacji technologicznych warunków

procesu ich osadzania. Do najbardziej rozpowszechnionych zalicza się osadzanie w próżni (PVD i CVD), które prowadzi do uzyskania stosunkowo cienkiej warstwy, zwykle w granicach od kilku do kilkunastu mikrometrów. Otrzymanie pożądanego gradientu zapewnia odpowiednie dozowanie składników decydujących o własnościach gradientowych materiałów narzędziowych, zmianę ciśnienia cząstkowego lub gazu reaktywnego w komorze osadzania. Pomiędzy powłoką a podłożem istnieje skokowa różnica własności, która wywołuje w obszarze granicznym koncentrację naprężeń zarówno podczas wytwarzania jak i podczas eksploatacji materiału. W konsekwencji występującej różnicy w obszarze tym dochodzi do szybkiej degradacji polegającej na pękaniu i delaminacji powłoki [78, 100,157,160].

Kolejną szeroką perspektywę rozwoju nowoczesnych powłok stanowią nanokrystaliczne gradientowe materiały funkcjonalne. Do wytwarzania powłok mono- lub wielowarstwowych o budowie nanokrystalicznej stosowana jest metoda osadzania laserem impulsowym (ang. Pulsed Laser Desposition PLD) oparta o ablację, która pozwala uzyskiwać jednorodne powłoki wielowarstwowe o budowie nanokrystalicznej praktycznie z dowolnego materiału [82,101].

Duże możliwości wytwarzania powłok gradientowych dają także powszechnie stosowane technologie przetapiania, stopowania i wtapiania laserowego, zapewniając dobre własności warstwy wierzchniej i dobre połączenie z podłożem [82,101]. Występujące różnice własności pomiędzy podłożem a warstwą wierzchnią powodują, że podczas laserowego wytwarzania warstw wierzchnich pojawiają się pęknięcia warstw w strefie przepływu ciepła podłoża i warstwy wierzchniej. Zjawisko pękania można ograniczyć lub wyeliminować stosując gradientowy udział twardych faz ceramicznych lub gradientowy udział składnika stopującego w warstwie wierzchniej [116,148,163].

Wytwarzanie gradientowych materiałów metodą laminacji polega na spojeniu ze sobą odpowiednich materiałów. Proces laminacji następuje poprzez zastosowania mosiądzowania lub wygrzewania dyfuzyjnego połączonego z walcowaniem na zimno [80]. Laminacja znajduje zastosowanie tam gdzie nie wymaga się łagodnego przejścia pomiędzy poszczególnymi warstwami w materiale gradientowym.

Metody wytwarzania gradientowych materiałów opartych na zjawiskach transportu oparte są na modyfikacji powierzchniowej w materiale i nie jest połączeniem związanym z przynajmniej dwoma różnymi materiałami ze sobą. Do metod opartych na zjawiskach

transportu należą między innymi procesy obróbki cieplnej np. hartowanie, procesy obróbki cieplno-chemicznej, takie jak nawęglanie i azotowanie.

Materiały gradientowe znajdują szerokie zastosowanie np. konstrukcyjne, termo-mechaniczne, jako przetworniki energii, w medycynie, w optyce i elektronice. Natomiast gradientowe materiały narzędziowe znajdują szerokie zastosowanie na przykład do produkcji narzędzi wiertniczych, sprzętu górniczego, gdzie wymagana jest wysoka odporność na zużycie ścierne i kruche pękanie. Przykładem jest materiał o gradientowej strukturze WC-Co, w którym istnieje możliwość połączenia wyżej wymienionych wymaganych własności [80,148].

Zastosowane materiały gradientowe jako materiały pełniące rolę bariery cieplnej w pojazdach kosmicznych, samolotach, łopatkach turbin silników turboodrzutowych, powinny charakteryzować się znaczną odpornością na działanie wysokich zmiennych temperatur (pełzanie i zmęczenie w wysokich temperaturach) oraz utlenianie i posiadać wysokie własności termoizolacyjne. Struktura gradientowa powłoki pełniąca rolę bariery termicznej łopatek turbin składa się zwykle z połączenia metal-CrAlY, mającego za zadanie poprawy odporności na utlenianie oraz adhezję i ZrO_2, znajdującego się bliżej warstwy wierzchniej, odpowiedzialnego za izolację cieplną. Innym przykładem gradientowych materiałów pełniących rolę bariery termicznej jest roztwór stały SiC-AlN [34,35,80].

Kolejny przykład zastosowania materiałów gradientowych to przetworniki energii, które pozwalają osiągnąć maksymalną sprawność zmiany energii. W zamiennikach termoelektrycznych, dzięki wprowadzeniu gradientu struktury, sprawność wymiany energii dochodzi nawet do 16%. Katoda w ogniwie paliwowym typu SOFC wykonana z materiału gradientowego pozwala połączyć jednocześnie takie własności jak: wysoka przewodność elektryczna, działanie katalityczne podczas redukcji tlenu, zgodność współczynników rozszerzalności cieplnej z innymi elementami ogniwa, obojętność chemiczną w stosunku do elektrolitu. Katody tego rodzaju wykazują również szereg zalet w stosunku do ogniw konwencjonalnych, jak na przykład zwiększoną powierzchnię aktywną elektrochemicznie dzięki czemu moc wyjściowa takiego ogniwa jest większa o 40% [80,136,154,156].

Jak widać istnieje wiele przykładów zastosowania materiałów gradientowych. Ze względu na strukturę gradientu materiały znalazły zastosowanie również w elektronice i medycynie.

Przykładem zastosowania struktury gradientowej w elektronice jest budowa światłowodu polegająca na wprowadzeniu parabolicznego profilu współczynnika załamania

światła rdzenia. Taki rodzaj światłowodu zapewnia lepszą jakość i szybkość przesyłu informacji. Podobny rodzaj gradientu wykorzystywany jest w niektórych typach soczewek. Pokrycie soczewki, którego struktura charakteryzuje się płynną zmianą współczynnika załamania światła, mogą mieć nawet zerową refleksję spełnioną dla bardzo szerokiego zakresu długości fali [80,109,154].

Wykorzystanie gradientu struktury w medycynie w grupie biomateriałów zaowocowały poprawą ich własności, i zastosowaniem na różnego rodzaju implanty. Przykładem jest hydroksyapatyt, który umożliwia dobry kontakt z tkanką, połączoną z tytanem zapewniającym mechaniczną stabilność implantu. Jednak na bardzo złą adhezję pomiędzy tytanem a hydroksyapatytem, uzyskanie gradientowej struktury jest bardzo trudne. Zdecydowanie lepsze efekty otrzymano w przypadku połączenia hydroksyapatytu ze szkłem, otrzymują bardzo dobry materiał gradientowy na implanty dentystyczne[80,109,154].

Perspektywą rozwoju dla nowoczesnego przemysłu jest aktualnie rozwój materiałów dla mikro- i makroprojektowania struktury materiałów gradientowych. W wyniku zastosowania gradientu składu chemicznego w materiałach możliwa jest istotna poprawa własności użytkowych poprzez możliwość połączenia w jednym materiale własności wzajemnie się wykluczających [62,110,132,153,157,159,160].

Idea narzędziowych materiałów gradientowych jest skuteczną metodą na połączenie wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne z wysoką odpornością na kruche pękanie. Wyniki badań nad węglikami spiekanymi WC-Co o zmiennym udziale fazy wiążącej [148] wskazują, że materiał może charakteryzować się kontrolowaną gradientową zmianą składu fazowego w całym przekroju materiału lub zmianą wielkości ziarn użytych do jego wytworzenia. Przez to możliwe jest uzyskanie własności elementu, które są nieosiągalne dla innych materiałów. [81,52,148]. Projektowanie spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych, a w szczególności węglików spiekanych wymaga obszernego przeglądu metod badań. Jak wykazują analizy zniszczeń i uszkodzeń narzędzi wiertniczych, przyczynami przejścia narzędzi w stan niezdatności jest przede wszystkim zużycie ścierne i pękanie. Dlatego istnieje potrzeba wykonywania badań w celu optymalizacji własności gradientowych materiałów narzędziowych, przede wszystkim na etapie prac rozwojowych nad nowymi materiałami, gdy potrzebny jest sposób na ich tanią, szybką klasyfikację i ocenę.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Teza i zakres pracy

W ostatnich latach można zauważyć wzrost zainteresowania materiałami gradientowymi. Postęp ten determinowany jest przez ciągły wzrost wymagań użytkowników odnoszący się do coraz to lepszych jakościowo jak i eksploatacyjnie materiałów inżynierskich. Szczególnym zainteresowaniem w tej grupie tworzyw cieszą się węgliki spiekane o strukturze gradientowej. Zwiększenie stężenia osnowy kobaltowej w węglikach spiekanych ma wpływ na odporność na kruche pękanie, natomiast jej spadek i tym samym wzrost udziału węglika WC powoduje wzrost wytrzymałości, sztywności, twardości i odporności na zużycie ścierne . Ze względu na swoje liczne zalety węgliki spiekane znalazły zastosowanie jako narzędzia skrawające (noże tokarskie, wiertła, frezy), a także na narzędzia wiertnicze. Materiały stosowane na narzędzia, w tym narzędzia wiertnicze, powinny charakteryzować się własnościami, które wykluczają się względem siebie i niemożliwe jest ich uzyskanie w jednorodnym materiale. Problem ten dotyczy przede wszystkim połączenia wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne z wysoką odpornością na kruche pękanie [25,35-42,134,135,148].

Kształtowanie struktury oraz własności wytrzymałościowych, odporności na zużycie ścierne i kruche pękanie jest możliwe dzięki zastosowaniu zmiennego stężenia fazy wiążącej - kobaltu. Jedyną metodą wytwarzania węglików spiekanych jest metalurgia proszków, która generalnie pozwala na produkcję tych materiałów o jednorodnej strukturze. Nieznaczna modyfikacja procesu formowania umożliwia jednak wytwarzanie węglików o strukturze gradientowej, charakteryzującej się zmiennym stężeniu objętościowym fazy wiążącej w materiale. Otrzymanie materiału gradientowego tą metodą możliwe jest przez zasypywanie w matrycy kolejnych warstw mieszanin proszków różniącym się udziałem osnowy, zależnym od wymaganych własności wytwarzanego materiału, a następnie ich sprasowanie i spiekanie. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość wytwarzania materiałów, w których połączenie własności wykluczających się wzajemnie jest nieosiągalne w jednorodnym materiale. Tak więc zastosowanie tego rodzaju technologii umożliwia otrzymanie materiałów gradientowych

i pozwala na uzyskanie wielu korzyści technologicznych, spełniając konkretne wymagania konstruktorów.

Sformułowano tezę niniejszej pracy doktorskiej w następującym brzmieniu:

Nowo opracowana technologia metalurgii proszków polegająca na kolejnym zasypywaniu formy warstwami o rosnącym udziale węglików i zmniejszającym się stężeniu kobaltu i następnym spiekaniu tak przygotowanej wypraski umożliwia zapewnienie wymaganej struktury i własności, w tym odporności na pękanie i na zużycie ścierne gradientowych materiałów narzędziowych, w wyniku uzyskania wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne na powierzchni oraz wysokiej odporności na pękanie w rdzeniu tak wytworzonych materiałów.

W celu opracowania nowej grupy spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych, węglika wolframu na osnowie kobaltu, opracowaniu technologii ich wytwarzania oraz określenia ich struktury i własności, wykonano następujące badania:

- opracowano i zastosowano technologię wytwarzania mieszanin i formowania materiałów gradientowych węglika wolframu na osnowie kobaltu WC-Co
- w sposób doświadczalny dobrano warunki spiekania: czas, temperaturę i atmosferę spiekania oraz dogęszczanie izostatyczne zapewniając najlepszą strukturę i własności
- zbadano skład fazowy i chemiczny spiekanych materiałów gradientowych węglika wolframu na osnowie kobaltu z wykorzystaniem metody EDX, EBSD oraz analizy rentgenowskiej jakościowej
- zbadano strukturę spiekanych materiałów gradientowych węglika wolframu na osnowie kobaltu z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej
- zbadano własności mechaniczne i fizyczne spiekanych materiałów gradientowych węglika wolframu na osnowie kobaltu: porowatość, gęstość, twardość, odporność na zużycie ścierne, odporność na kruche pękanie

- opracowano symulację komputerową naprężeń własnych i odkształceń powstałych podczas pracy gradientowego materiału narzędziowego metodą elementów skończonych

3.2. Materiał oraz przygotowanie próbek do badań

Badania wykonano na próbkach wytworzonych konwencjonalną metodą metalurgii proszków, polegającą na prasowaniu w matrycy zamkniętej kolejno zasypywanych warstw o stopniowo zmieniającym się udziale objętościowym kobaltu i węglika wolframu. Do badań zastosowano proszki węglika wolframu (rys. 3.2.1. - 3.2.2., 3.2.5.) i kobaltu (rys. 3.2.3 - 3.2.4, 3.2.6.) o składzie chemicznym i własnościach przedstawionych w tablicy 3.2.1. i 3.2.2. Przy doborze materiału brano pod uwagę zastosowanie materiału zgodnie z normą PN-ISO 513:1999.

Materiał do badań przygotowano w dwóch etapach. W pierwszym etapie badań opracowano zestaw mieszanin o różnym składzie chemicznym, a następnie formowano wypraski z węglika wolframu o osnowie kobaltowej zasypując matrycę kolejnymi warstwami o zmiennym składzie fazowym (tabl. 3.2.3.). Wyboru składu chemicznego materiałów dokonano doświadczalnie przez zmianę stężenia kobaltu jako fazy wiążącej w zakresie od 3 do 15% i udziału węglika wolframu od 97 do 85% (tabl. 3.2.3.). Wytworzenie mieszanin z proszków węglika wolframu i kobaltu polegało na przygotowaniu odpowiednich porcji w/w proszków dodając każdorazowo parafinę jako środek poślizgowy, o udziale objętościowym wynoszącym 2%. Tak przygotowane proszki mielono w przedziale czasowym od 1 do 20 godzin, w młynku wysokoenergetycznym z kulami ceramicznymi (rys. 3.2.7. i 3.2.8.) i w młynku kulowym planetarnym z kulami z węglików spiekanych w celu ujednorodnienia proszków (rys. 3.2.9. - 3.2.10.). Po wstępnych badaniach stwierdzono że czas 8 godzin jest wystarczającym do uzyskania homogenizacji mieszaniny i pokrycia warstwą kobaltu ziarn węglików .

Z uzyskanych mieszanin, do badań wytworzono wypraski z węglika wolframu o osnowie kobaltowej, w których od strony warstwy wierzchniej konstytuowano kolejne warstwy przejściowe, o coraz mniejszym udziale węglika wolframu aż do podłoża (rys.

3.2.11.-3.2.18.). Ciśnienie w trakcie prasowania dobierano eksperymentalnie, prasując mieszaniny proszków w matrycy zamkniętej na prasie hydraulicznej jednoosiowej, jednostronnej pod ciśnieniem zmieniającym się w zakresie od 300 do 450 MPa. Ciśnienie prasowania dobrano na podstawie badania zgęszczalności mieszaniny proszku, oraz obserwacji metalograficznych wyprasek. Ostatecznie do dalszych badań dobrano ciśnienie 340 MPa. Tak przygotowane wypraski charakteryzowały się gładką powierzchnią i nie wykazywały obecności pęknięć, rozwarstwień lub wyruszeń (rys. 3.2.11.-3.2.18.). Oznaczenie próbek i udział objętościowy poszczególnych składników w mieszaninie zestawiono w tablicy 3.2.3.

Spiekanie wytworzonych wyprasek wykonano w piecu próżniowym w temperaturze T*sp* = 1450˚C. Następnie, na podstawie wstępnych obserwacji makroskopowych struktury spieków oraz badań porowatości i gęstości (tabl. 3.2.4.), przyjmując za kryterium wyboru niską porowatość, wysoką gęstość do dalszych badań wybrano materiał czterowarstwowy zawierający od 3 do 9% Co i od 97 do 91% Co. Przy wyborze brano także pod uwagę strukturę przejawiającą się równomiernym rozmieszczeniem poszczególnych składników w danej warstwie oraz brak deformacji powierzchni spieku. Na podstawie wstępnych obserwacji metalograficznych oraz badań porowatości i gęstości gradientowych materiałów narzędziowych o różnej liczbie warstw oraz różnym składzie fazowym poszczególnych warstw stwierdzono, że zbyt duży wzrost różnicy udziału faz pomiędzy kolejnymi warstwami materiału wpływa niekorzystnie na strukturę i własności materiału.

Drugi etap badań zastosowanej technologii wykonania materiałów polegał na mieleniu wybranych mieszanin proszków węglika wolframu i kobaltu w młynie kulowym z udziałem kul węglikowych w czasie 8 h (rys. 3.3.1.–3.3.8., tabl. 3.3.1.). Wytworzone mieszaniny proszków (rys. 3.3.9.–3.3.20.) następnie zasypywano kolejno do matrycy uzyskując warstwy o stopniowo zmieniającym się stężeniu objętościowym kobaltu i udziału węglika wolframu. W materiale o stężeniu objętościowym 3% Co i 97% WC w warstwie wierzchniej konstytuowano kolejne cztery warstwy przejściowe z dwu procentowym wzrostem stężenia kobaltu, aż do warstwy podłoża zawierającej 9% Co i 91% WC. Stąd oznaczenie próbki 3-9 Co/97-91 WC_4. Wypraski uzyskano w wyniku prasowania przy ustalonym wcześniej ciśnieniu 340 MPa.

Następnie na podstawie analizy literaturowej [28-32,41-49,99,138,141,155] dokonano eksperymentalnego doboru warunków spiekania. Próbki spiekano w piecu próżniowym

w warunkach przedstawionych w tablicy 3.3.3. W celu uzyskania większego stopnia zagęszczenia zastosowano po spiekaniu ostatecznym, dogęszczenie spieków przez prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP – hot isostatic pressing) w temperaturze 1425˚C pod ciśnieniem 200 MPa oraz technologię spiekania pod ciśnieniem (Sinter-HIP) w temperaturze 1420˚C pod ciśnieniem 6 MPa. W jednym urządzeniu i cyklu wykonano proces odparafinowania, spiekania oraz dogęszczania izostatycznego na gorąco w atmosferze argonu pod ciśnieniem 6 MPa. Następnie dla tak otrzymanych narzędziowych materiałów gradientowych wykonano badania metalograficzne, badania własności fizycznych i mechanicznych spieków oraz analizę rozkładu naprężeń własnych w materiale po spiekaniu i w czasie pracy.

3.3. Metodyka badań

Gęstość spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych określono według normy PN-EN ISO 3369:2010. Gęstość spieków zmierzono metodą ważenia w wodzie i w powietrzu. Wyniki badań opracowano statystycznie.

Pomiar porowatości otwartej oraz całkowitej wyznaczono według wzorów:

$$P_o = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_w} \times 100\% \tag{3.3.1}$$

gdzie:

P_o – porowatość otwarta [%],

m_s – masa próbki suchej [g],

m_w – masa próbki ważonej w wodzie [g],

m_n – masa próbki nasyconej wodą [g].

$$P_c = \frac{d - d_p}{d} \times 100\% \tag{3.3.2}$$

gdzie:

P_c – porowatość całkowita [%],

d – gęstość rzeczywista materiału [g/cm^3],

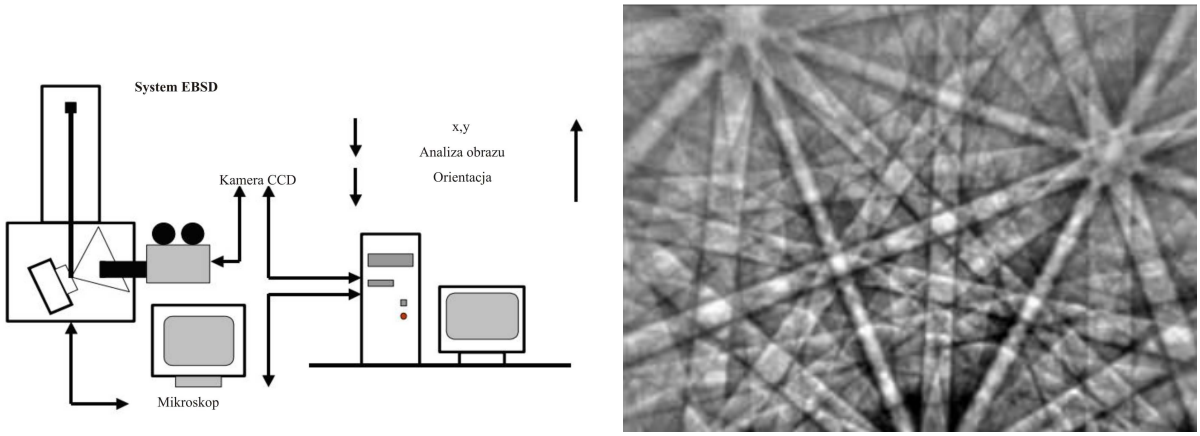
d_p – gęstość pozorna [g/cm^3].

Badania metalograficzne wykonano na zgładach próbek spiekanych. Próbki przecinano w płaszczyźnie prostopadłej do formowanych warstw, na maszynie do cięcia 'Minitom'(Struers), stosując chłodzenie wodą. Następnie inkludowano je na gorąco w żywicy termoutwardzalnej, szlifowano na tarczach diamentowych o wielkości ziarna od 220 do 1200 μm/mm^2 z szybkością 300 obr/min, oraz polerowano na pastach diamentowych o granulacji od 9 do 1 μm z szybkością 150 obr/min.

Strukturę wytworzonych gradientowych materiałów narzędziowych węglika wolframu na osnowie kobaltu, obserwowano w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss. Do uzyskania obrazów badanych próbek wykorzystano detekcję elektronów wtórnych (Secondary Electrons SE, In-Lens) oraz wstecznie rozproszonych (Backscattered Electron BSE) przy napięciu przyspieszającym od 5 do 20 kV, przy maksymalnym powiększeniu 20000 razy. Ilościową i jakościową mikroanalizę rentgenowską oraz analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków wykonano na szlifowanych i polerowanych zgładach w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) Supra 35 firmy Zeiss wyposażonym w detektor rozproszenia promieniowania rentgenowskiego EDS.

Badanie tekstury, wielkości ziarn i ich rozkładu orientacji w przekroju poprzecznym gradientowych materiałów narzędziowych węglika wolframu na osnowie kobaltu określono metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD – Electron Backscatter Diffraction) (rys. 3.3.1.) w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss. Próbki przed badaniem poddano długotrwałemu szlifowaniu, następnie polerowaniu z małymi naciskami przy użyciu zawiesiny SiO_2 o granulacji 0,04μm. Analizę wykonano przy powiększeniu 4000x, zakres skanowania 40μmx40μm, krok 100 nm w czterech punkatch pomiarowych materiału. W celu poprawy obrazu dyfrakcyjnych linii Kikuchi'ego wykonano uśrednienie obrazu oraz tła. Odjęcie tła ma na celu usunięcie jakichkolwiek gradientów intensywności występujących na obrazie oraz poprawienie kontrastu linii dyfrakcyjnych, ponieważ algorytmy rozpoznające cechy działają lepiej w przypadku obrazów o jednolitej, uśrednionej intensywności [69,70,74]. Układ linii Kikuchi'ego określa układ orientacji każdego z analizowanych mikroobszarów zależny od orientacji krystalograficznej. Dyfrakcje

rozwiązano za pomocą programu, z wykorzystaniem algorytmów uwzględniających zróżnicowanie własności linii Kikuchi'ego takie jak szerokość, długość, kontrast z otoczeniem oraz jaskrawość.



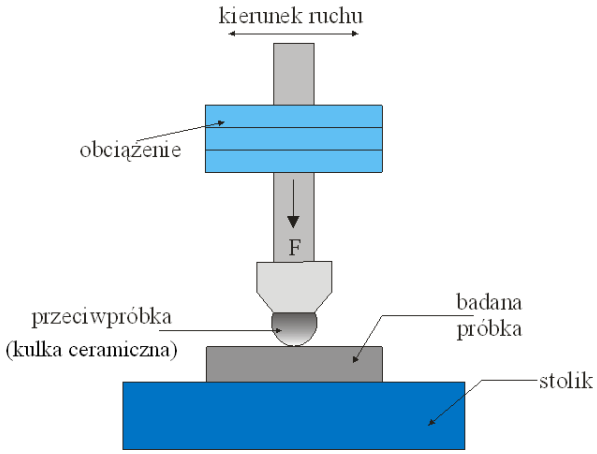
Rys.3.3.1.. *Schemat systemu EBSD z zarejestrowaną przez kamerę CCD dyfrakcją elektronów wstecznie rozproszonych*

Badania składu fazowego proszku kobaltu i węglika wolframu oraz spiekanych materiałów gradientowych, wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO firmy PANalytical w układzie Bragg – Brentano stosując filtrowanie promieniowe Kα lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Pomiary natężenia promieniowania odbitego wykonano w zakresie kątowym 2Θ od 30 do 120 z krokiem 0,05˚ i czasem zliczania 10s z wykorzystaniem detektora paskowego Xcelerator oraz w geometrii stałego kąta padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym.

Badania dyfrakcyjne i struktury cienkich folii z wybranych miejsc próbek z gradientowych materiałów narzędziowych w stanie spiekanym, wykonano w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) JEM 3010UHR firmy JEOL, przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Cienkie folie wykonano z odciętych na ścieniarce precyzyjnej MINITOM płytek o grubości 1 mm z przekroju poprzecznego gradientowego materiału narzędziowego. Płytki te poddano ścienianiu półmechanicznemu do grubości 80 μm na tarczy diamentowej o gradacji 220μm/mm^2, a następnie ścienianiu końcowemu na polerce jonowej z wykorzystaniem urządzenia firmy Gatan. Tak przygotowane cienkie folie badano w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, wykonując obserwacje w polu jasnym

i w polu ciemnym oraz badania dyfrakcyjne. Dyfraktogramy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego rozwiązywano z wykorzystaniem programu komputerowego Diphra.

Twardość materiałów wykonano metodą Vickersa przy obciążeniu wgłębnika odpowiednio 10 i 300 N. Czas działania całkowitej siły obciążającej wgłębnik wynosił 15 sekund. Pomiaru dokonano na całej szerokości przekroju próbek spiekanych zaczynając pomiar w odległości 0,22 mm od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej, a kończąc pomiar w obszarze podłoża.



Rys.3.3.2. *Schemat urządzenia do badań odporności na zużycie ścierne*

Badania odporności na zużycie ścierne zrealizowano przy wykorzystaniu urządzenia zaprojektowanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej (rys. 3.3.2.). Przygotowanie próbek do badań polegało na szlifowaniu powierzchni na tarczy diamentowej o ziarnistości 1200 μm/mm^2, w celu uzyskania płaskiej i równej powierzchni. Na tak przygotowanych próbkach wykonano badania za pomocą przeciw próbki, którą stanowiła kulka ceramiczna Al_2O_3 o średnicy 5,556 mm. Badania wykonano przy zróżnicowanej liczbie cykli 1000 i 5000, co stanowi odpowiednio 4 i 20 m, oraz przy różnym obciążeniu 2,5 i 10 N. Dzięki kombinacji tak przyjętych warunków testu, dla warstw wierzchnich każdej badanej próbki uzyskano cztery wyniki co pozwoliło na określenie pomiaru na zużycie ścierne. Ten sam zestaw badań wykonano dla poszczególnych materiałów podłoża, a następnie porównano odpowiednie pomiary wyników w celu weryfikacji wpływu gradientu struktury na badane własności użytkowe. Stopień zużycia wyznaczono przez pomiary geometryczne wytarcia oraz obliczenie jego objętości. Ubytek objętości jako wskaźnik zużycia bezwzględnego stosuje się wówczas, gdy ubytek masy jest zbyt mały i trudny do oszacowania [148]. Dokonano także obserwacji wytarcia na mikroskopie konfokalnym LSM 5 Exciter i w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM).

Badanie odporności na kruche pękanie (K_{IC}) wykonano zgodnie z normą ISO 28079:2009, wykorzystując metodę Palmqvista (rys. 3.3.3.). Do wyznaczenia współczynnika K_{IC} wykorzystano wzory:

$$H = \frac{1{,}854 \times P}{[(d_1 + d_2) \times \frac{1}{2})]^2} \text{ [N/mm}^2\text{]} \tag{3.3.1}$$

gdzie:

P- przyłożone obciążenie [N]

d_1,d_2 – długość przekątnej odcisku [mm]

$$T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 \tag{3.3.2}$$

gdzie:

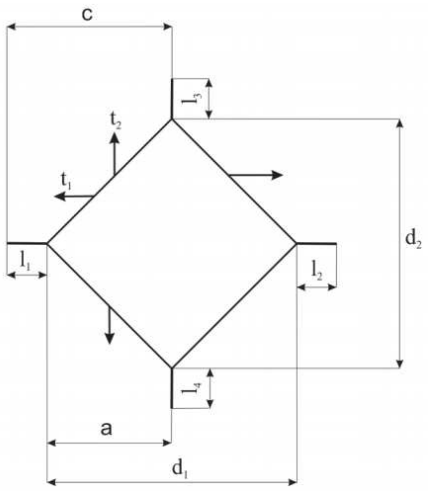
T- suma długości pęknięć [mm]

$$K_{IC} = A\sqrt{H} \times \sqrt{\frac{P}{T}} \text{ [MNm}^{-3/2}\text{]} \tag{3.3.3}$$

gdzie:

A – stała 0,0028

Badania wykonano na odpowiednio przygotowanych wcześniej próbkach, wypolerowanych w celu usunięcia naprężeń powierzchniowych, które zostały wprowadzone do warstwy wierzchniej twardej poprzez gradację składu chemicznego materiału a następnie trawionych w odczynniku Murakami o składzie ([$K_3Fe(CN)_6$ + KOH + H_2O]) w celu dokładnego odczytu długości pęknięć.



Rys. 3.3.3. *Schemat systemu pęknięć uzyskanych metodą Vickera – metoda Palmqvist*

Wyniki badań pomiarów gęstości, porowatości, twardości, zużycia ściernego i kruchego pękania opracowano statystycznie obliczając dla każdej serii pomiarów średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe oraz przedział ufności wartości średniej na poziomie istotności α = 0,05. Dla wyników pomiarów twardości i kruchego pękania spiekanych narzędziowych materiałów gradientowych, obliczono współczynnik korelacji liniowej oraz wykonano test jego istotności. Wymienione charakterystyki wyznaczono za pomocą modułu *Analiza danych,* dostępnego w programie Microsoft Excel.

Określono także funkcję regresji aproksymującą zależność badanej zmiennej wyjściowej Y (np. twardość materiału lub mikrotwardość) od zmiennych wejściowych X_i (np. udział objętościowy kobaltu lub temperatury). Przyjęto najczęściej stosowany w badaniach technologicznych model regresji o postaci :

$$\hat{Y}(X) = \beta_0 + \sum_{i=1}^{L} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{L-1} \sum_{j=i+1}^{L} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{L} \beta_{ii} X_i^2, \text{ dla } L \geq 2 \qquad (3.3.4.)$$

gdzie:

$\hat{Y}(X)$ - wartość funkcji regresji dla wektora zmiennych wejściowych $X = [X_1 X_2 ... X_L]^T$,

β_i, β_{ij} - współczynniki funkcji regresji, wyznaczane metodą najmniejszych kwadratów,

L – liczba zmiennych wejściowych.

W funkcji regresji (1) wyróżnia się następujące składniki:

– stały – współczynnik β_0,

– liniowe – pierwsza suma,

– interakcji – suma podwójna,

– kwadratowe – ostatnia suma.

Dla eksperymentu, w którym zmienne wejściowe przyjmowały wartości na co najmniej trzech poziomach zmienności, budowano pełny model kwadratowy, uwzględniający wszystkie z wymienionych składników. W przeciwnym razie budowano model

uwzględniający interakcje zmiennych, zawierający składnik stały, składniki liniowe oraz składniki interakcji.

Do tworzenia modeli regresji wykorzystano program komputerowy RSTOOL, dostępny w pakiecie Statistics Toolbox MATLAB. Danymi wejściowymi do programu RSTOOL były:

– macierz wartości zmiennych wejściowych X_{ij}^{T}, dla $i = 1 \ldots L$ oraz $j = 1 \ldots M$, gdzie M jest liczbą pomiarów,

– wartości zmiennej wyjściowej Y_j, wyniki pomiarów,

– typ modelu funkcji regresji (uwzględniający interakcje lub pełny kwadratowy),

– poziom istotności przedziału ufności dla wartości przewidywanej $\hat{Y}(X)$.

Wynikiem analizy były współczynniki funkcji regresji oraz przekroje wykresu funkcji, w płaszczyznach określonych wybranymi wartościami zmiennych wejściowych, wraz z granicami przedziału ufności dla wartości przewidywanej. Współczynnik funkcji regresji β_i eksportowano do obszaru roboczego środowiska MATLAB oraz wykorzystano do sporządzania wykresów przestrzennych, przedstawiających zależność zmiennej wyjściowej od wybranych zmiennych wejściowych.

Przyjmując miarę jakości funkcji regresji, określającą stopień jej dopasowania do wyników pomiarów, stosowano współczynnik korelacji wielowymiarowej, określony wzorem [124]:

$$\hat{R} = \left(\frac{\sum_{j=1}^{M} (\hat{Y}(X_{ij}) - \hat{Y})^2}{\sum_{j=1}^{M} (Y_j - \hat{Y})^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (3.3.5.)$$

gdzie:

$\hat{Y}(X_{ij})$ - wartość funkcji regresji dla wektora zmiennych wejściowych, odpowiadających *j*–mu pomiarowi,

$\hat{Y}$ - średnia wyników pomiarów zmiennej wyjściowej,

Y_j – wynik *j*-go pomiaru zmiennej wyjściowej.

Współczynnik $\hat{R}$ przyjmuje wartości w granicach od 0 (w przypadku braku korelacji pomiędzy dwiema porównywanymi wielkościami) do 1 (w przypadku istnienia zależności funkcyjnej pomiędzy wielkościami).

Istotność współczynnika korelacji, oraz istotność współczynników funkcji regresji, określono obliczając stosunek

$$\hat{F} = \frac{(M-L)\hat{R}^2}{(L-1)(1-\hat{R}^2)}. \qquad (3.3.6.)$$

Współczynnik korelacji jest istotny na poziomie α, jeśli współczynnik $\hat{F}$ jest większy od wartości krytycznej rozkładu *F* Fishera-Snedecora, dla określonego poziomu istotności, oraz stopni swobody licznika i mianownika równych odpowiednio $(L-1)$ oraz $(M-L)$ [124]. Do określenia istotności współczynnika korelacji wykorzystano funkcję FPDF, dostępną w pakiecie Statistics Toolbox środowiska MATLAB, która zwraca wartość prawdopodobieństwa wystąpienia zadanej wartości zmiennej losowej o rozkładzie *F* Fishera-Snedecora, dla określonych liczb stopni swobody licznika i mianownika.

W badaniach gradientowych materiałów narzędziowych węglika, wykorzystano metodę elementów skończonych do komputerowej symulacji naprężeń [53-56,96,149,150], własnych i odkształceń pracy materiału. Model rzeczywisty gradientowego materiału narzędziowego zaprojektowano w programie Inventor 11, a analizę wytrzymałościową prowadzono przy użyciu programu ANSYS 12.0. Ze względu na przewidywany zakres symulacji opracowano parametryczne pliki wsadowe, pozwalające na kompleksowe wykonanie analizy .

W celu wykonania symulacji naprężeń własnych gradientowego materiału narzędziowego przyjęto następujące warunki brzegowe:

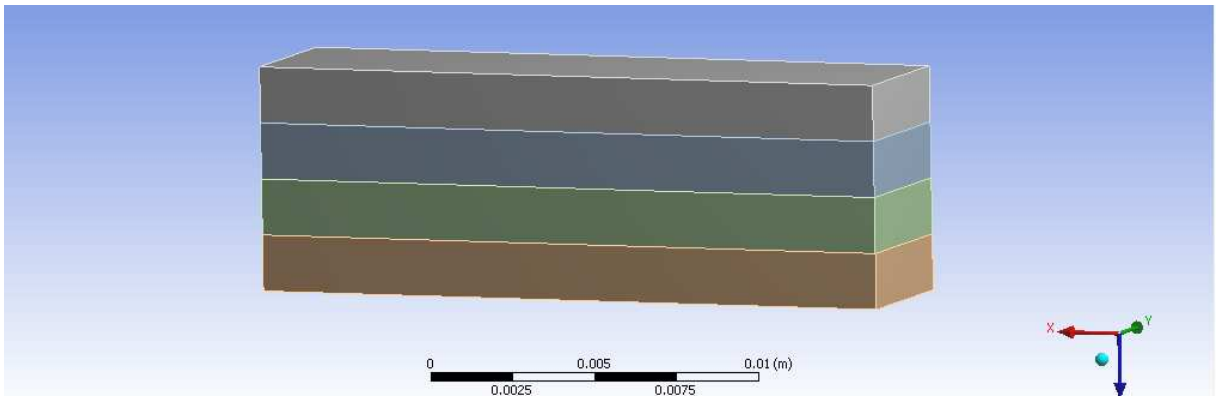
- zmianę temperatury spiekania odzwierciedla proces chłodzenia próbki z 1400, 1420, 1460°C do temperatury otoczenia 22°C,
- dla wytworzonego materiału własności materiałowe przyjęto na podstawie kart charakterystyk katalogu MatWeb, które zestawiono w tablicy 3.2.4.

Tablica 3.3.4.

Zestawienie własności mechanicznych i fizycznych przyjętych w symulacji komputerowej naprężeń własnych występujących w wytworzonym materiale składającym się z czterech warstw o różnym udziale węglika wolframu oraz o różnym stężeniu kobaltu [148, 165]

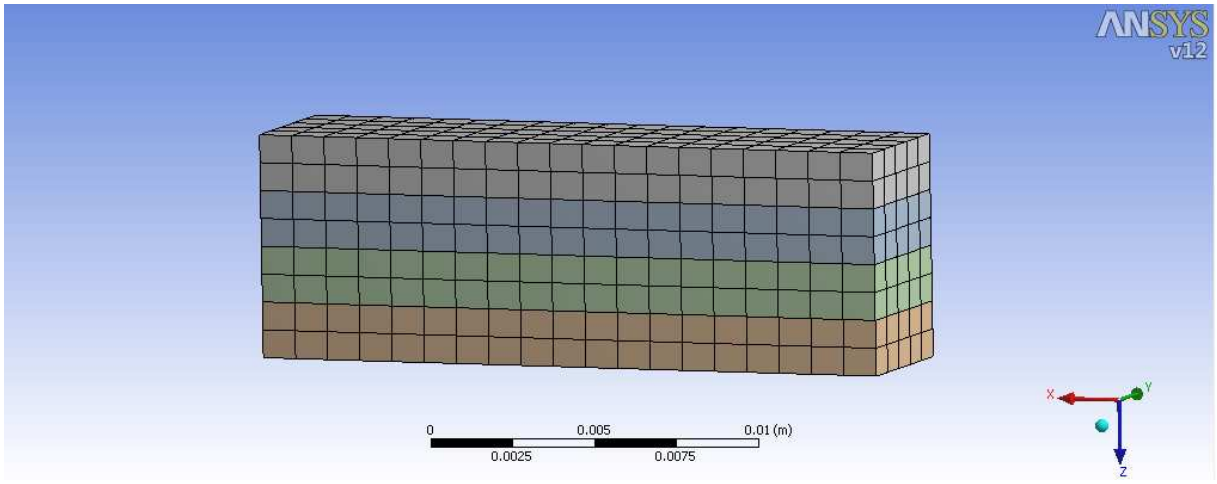
Własności	Skład fazowy warstw materiału gradientowego narzędziowego			
	3%Co+97%WC	5%Co+95%WC	7%Co+93%WC	9%Co+91%WC
Moduł Younga [Pa]10^9	665	640	615	590
Współczynnik Poissona	0,2809	0,2815	0,4774	0,5338
Gęstość [kg/m^3]10^3	15,4	15,1	14,8	14,5
Rozszerzalność cieplna [1/C] 10^{-6}	4,1	4,3	4,5	4,7
Przewodność cieplna [W/ Mc]	98	90	82	76
Ciepło właściwe [J/kgC]	138,7	144,5	150,3	156,1
Rezystywność (opór właściwy) [Ωm]	5,4252	5,442	5,4588	5,4756
Wytrzymałość na rozciąganie [Pa]10^6	1670,75	1641,25	1611,75	1580,25

Model, którego celem jest wyznaczenie naprężeń własnych pracy narzędzia wykonano wykorzystując metodę elementów skończonych, przyjmując rzeczywiste wymiary próbki (rys. 3.3.4.). gdzie: warstwa pierwsza – 3%Co+97%WC, warstwa druga – 5%Co+95%WC, warstwa trzecia – 7%Co+93%WC, warstwa czwarta – 9%Co+91%WC.



Rys. 3.3.4. *Model rzeczywisty wytworzonego materiału składającego się z czterech warstw o różnym udziale węglika wolframu oraz o różnym stężeniu kobaltu:*

Model rzeczywisty poddano dyskretyzacji (rys.3.3.5). Model obliczeniowy składa się z 4968 węzłów i 760 elementów.



Rys. 3.3.5. *Model rzeczywisty wytworzonego materiału składającego się z czterech warstw o różnym udziale węglika wolframu oraz o różnym stężeniu kobaltu po dyskretyzacji*

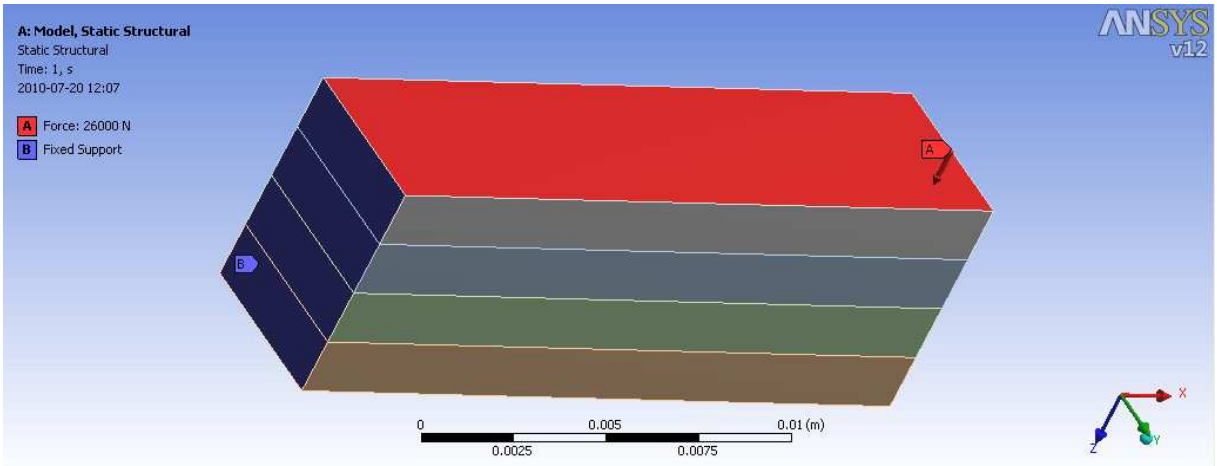
Do dalszej symulacji wykorzystano ten sam model poszerzając go o następujące warunki brzegowe:

- płytkę utwierdzono na jednym z boków wytworzonego materiału poprzez odebranie węzłom leżącym na tej płaszczyźnie wszystkich stopni swobody (rys. 4.3.6.),
- nałożono siłę wielkości 26000 N, odzwierciedlającą pracę narzędzia (rys. 4.3.6.).

Symulacje komputerową wykonano w trzech etapach:

- pierwszy dotyczył symulacji naprężeń własnych płytki składającej się z czterech warstw o różnych udziale węglika wolframu oraz kobaltu w zależności od temperatury spiekania,
- drugi etap zawiera analizę porównawczą symulacji komputerowej naprężeń własnych wytworzonego gradientowego materiału narzędziowego z wynikami eksperymentalnymi,
- trzeci etap dotyczy symulacji komputerowej odkształceń pracy wytworzonego materiału gradientowego materiału narzędziowego wykorzystywanego na przykład w maszynach górniczych.

Model, którego celem jest wyznaczenie naprężeń własnych pracy wytworzonego materiału wykonano wykorzystując metodę elementów skończonych, przyjmując rzeczywiste wymiary próbki (rys. 3.3.6.) .



Rys. 3.3.6. *Model rzeczywisty wytworzonego materiału składającego się z czterech warstw o różnym udziale węglika wolframu oraz o różnym stężeniu kobaltu z nałożonymi warunkami brzegowymi.*

W celu eksperymentalnej weryfikacji wyników osiągniętych za pomocą modelowania metodą elementów skończonych na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu spektrometrii rentgenowskiej obliczono rzeczywiste naprężenia własne w badanych materiałach. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem metody $\sin^2\psi$ w oparciu o firmowy program X'Pert Stress Plus. Program ten zawiera w formie bazy dane niezbędne do obliczeń wartości stałych materiałowych. Następnie dokonano analizy porównawczej symulacji komputerowych z wynikami eksperymentalnymi.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4.1. Struktura, skład fazowy i chemiczny opracowanych materiałów gradientowych

Na rysunkach 4.1.1.- 4.1.2. przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie z badanych narzędziowych materiałów gradientowych typu WC-Co. Badania potwierdziły występowanie faz odpowiednich dla każdego rodzaju materiału. Dyfraktogram rentgenowski zawiera refleksy od faz WC oraz refleksy od Co o strukturze heksagonalnej.

Na podstawie pomiarów gęstości spieków (tabl. 4.1.1. i 4.1.2.) nowo opracowanych gradientowych materiałów narzędziowych o osnowie kobaltowej stwierdzono, że najwyższą gęstością charakteryzuje się materiał spiekany z zastosowaniem izostatycznego dogęszczania na gorąco oraz spiekania pod ciśnieniem. Gęstość materiałów uzyskanych po spiekaniu z zastosowaniem izostatycznego dogęszczania na gorąco w temperaturze 1460, 1430 i 1400˚C wynosi odpowiednio 14,60; 14,19; 14,16 do g/cm^3, a gęstość materiałów poddanych spiekaniu swobodnemu w temperaturze 1460, 1430 i 1400˚C, wynosi odpowiednio 12,96; 13,79; 14,42 g/cm^3. Analizując wpływ parametrów technologicznych spiekania na gęstość stwierdzono jej zwiększenie przy jednoczesnym zmniejszeniu porowatości wraz ze wzrostem czasu i temperatury procesu (tabl. 4.1.1. i 4.1.2.).

Obecność kobaltu w materiale, powoduje powstanie fazy ciekłej, która podczas spiekania wpływa na utworzenie niskotopliwej mieszaniny eutektycznej. W procesie tym najtrudniejsze jest zachowanie gradientu, który ma tendencję do zaniku na skutek ukierunkowanego transportu masy. W celu uniknięcia tego zjawiska stosuje się syntezę wysokotemperaturową z krótkim czasem spiekania [4,15,19,20,153,155,162]. Ponieważ większość nietopliwych ziarn w materiale ma wymiary od 2,5 do 3 mikrometrów (rys. 4.1.19.-4.1.22.), a proces rozpuszczania dotyczy tylko nieznacznej części ich objętości dlatego końcowy produkt składa się z dużych, obłych ziarn fazy podstawowej powiązanych przez zespoloną fazę ciekłą (rys.4.1.5.-4.1.16.). Mimo małego udziału objętościowego kobaltu, w wysokiej temperaturze spiekania faza ta topi się i rozpuszcza częściowo powierzchnię węglików WC. Stąd wzrost udziału objętościowego fazy ciekłej tj. niskotopliwej eutektyki podczas spiekania, która zwilża fazę stałą WC (rys. 4.1.5.-

4.1.16.). Wskutek tego na granicy ziarn pojawiające się siły kapilarne zmniejszają objętość poru, zwiększając tym samym gęstość materiału. Faza ciekła podczas chłodzenia i krystalizacji przyjmuje postać warstewek rozdzielających stałe ziarna (rys. 4.1.14.-4.1.16).

Wykonane badania metodą EBSD potwierdziły, że nowo opracowany materiał gradientowy składa się z ziarn stałych składników proszków WC i Co, w którym nie występują, mikropęknięcia oraz inne nieciągłości na granicy międzyfazowej (rys 4.1.17.-4.1.22.). Na kolorowych mapach topografii (rys. 4.1.19.-4.1.22.) przedstawiono orientację krystalograficzną poszczególnych ziarn węglików spiekanych WC, gdzie poszczególne zabarwienie ziarn WC oznaczają kierunek normalny do płaszczyzny powierzchni każdego ziarna. Z pomiarów wielkości ziarn wynika, że zakres średniej wielkości ziarna wynosi od 2,5 do 3 μm (rys. 4.1.19.-4.1.22.). Znaczne zmniejszenie wielkości ziarna, w porównaniu do materiału wyjściowego (6μm) związane jest z długotrwałym mieleniem mieszanin proszków węglika wolframu.

Metoda rentgenowskiej analizy ilościowej wykonanej przy użyciu spektrometru rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS (rys. 4.1.23.-4.1.30. oraz tablica 4.1.3-4.1.6) potwierdza występowanie pierwiastka W, C, oraz Co, odpowiednio twardej fazie węglika wolframu i fazie wiążącej kobaltu w poszczególnych warstwach narzędziowego materiału gradientowego. Nowo opracowany narzędziowy materiał gradientowy charakteryzuje się zwartą strukturą w wyniku równomiernie rozłożonego udziału fazy wiążącej pomiędzy twardą fazą węglika. Stwierdzono także, że czas przygotowanych wcześniej mieszanin jest wystarczający dla uzyskania pokrycia ziarn węglika wolframu osnową kobaltową (rys. 4.1.23.-4.1.30.).

W wyniku badań cienkich folii wykonanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (rys. 4.1.31-4.1.41) potwierdzono, że spiekane narzędziowe materiały gradientowe zawierają ziarna węglika wolframu i kobaltu o sieci heksagonalnej (w kartotece JCPDS odpowiednio nr 25-1047 i 05-0727). Kobalt, jako faza wiążąca, wypełnia przestrzeń pomiędzy ziarnami WC, często w postaci cienkiej warstwy pomiędzy sąsiednimi ziarnami węglika (rys. 4.1.31, 4.1.34, 4.1.37, 4.1.39, 4.1.40). Obserwacje struktury cienkich folii (rys. 4.1.31-4.1.41) ujawniają, że w ziarnach węglika wolframu istnieje wiele wad sieciowych, zwłaszcza dyslokacji. Część dyslokacji i innych wad

sieciowych może być utworzona podczas długotrwałego mielenia proszku, w wyniku którego następuje łamanie i kruszenie ziarn WC. W niektórych ziarnach WC istnieją podziarna (rys. 4.1.36), których kąt dezorientacji wynosi od kilku do kilkunastu stopni. Po spiekaniu w temperaturze 1400ºC, w wielu ziarnach węglika WC stwierdzono istnienie cienkich płytek, najpewniej bliźniaków, o grubości od kilku do kilkudziesięciu nm (rys. 4.1.37, 4.1.38, 4.1.41). Płytki te są równoległe do płaszczyzn {010} i {110} WC – czyli odpowiednio $\{01\bar{1}0\}$ i $\{11\bar{2}0\}$ WC w notacji czterowskaźnikowej Millera-Bravais'go.

4.2. Własności mechaniczne i odporność na zużycie ścierne opracowanych materiałów gradientowych

Wyniki pomiaru twardości HV (rys. 4.2.1.-4.2.6., tabl. 4.2.1., 4.2.2.) wytworzonych materiałów narzędziowych o rosnącym udziale węglika WC w stosunku do osnowy kobaltowej w kierunku powierzchni narzędzia, wskazują na stopniowy wzrost twardości. Twardość materiału 3-9%Co/97-91WC_4 spiekanego w próżni, zależnie od temperatury spiekania, mieści się w zakresie 1390 -1460 HV w warstwie wierzchniej i maleje, wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej do 1290-1330 HV w podłożu. Twardość materiału 3-9%Co/97-91WC_4 spiekanego i dogęszczanego izostatycznie w temperaturze 1425˚C, mieści się w zakresie 1430-1470 HV w warstwie wierzchniej i maleje do wartości 1300-1360 HV w podłożu. Twardość materiału 3-9%Co/97-91WC_4 spiekanego z dogęszczaniem izostatycznym w temperaturze 1420˚C, mieści się w zakresie 1340- 1400HV w warstwie wierzchniej i maleje, wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej, do 1200-1310 HV w podłożu. W wyniku wykonanych badań twardości nie stwierdzono wyraźnych różnic w twardości badanych materiałów spiekanych swobodnie i z dogęszczaniem izostatycznym.

Zależność zmian twardości HV materiałów o zmieniającym się udziale fazy Co udziału objętościowego oraz warunków spiekania opisano z wykorzystaniem funkcji regresji, której współczynniki przedstawiono w tablicy 4.2.1. Wartość współczynnika korelacji wielowymiarowej oraz jego poziomu istotności potwierdzają prawidłową zależność twardości od warunków spiekania i zawartego kobaltu w poszczególnych warstwach materiału.

Wykresy funkcji regresji, opisującej zależność twardości od udziału objętościowego, temperatury spiekania (T_{sp}), oraz wykresu funkcji w płaszczyznach określonych wartościami zmiennych wejściowych, wraz z przedziałami ufności na poziomie istotności α=0,05, przedstawiono na rysunkach 4.2.1.-4.2.6. Na podstawie wykonanych pomiarów ujawniono wpływ warunków technologicznych spiekania i zmiennego udziału objętościowego faz WC-Co na twardość spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych.

Wyniki badań odporności na kruche pękanie K_{IC} spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych o różnym udziale objętościowym faz WC i Co w każdej warstwie materiału przedstawiono na rysunkach 4.2.7.-4.2.12. i tablicach 4.2.3 i 4.2.4. Wyniki współczynnika K_{IC}

wskazują na istotną zależność między parametrami spiekania a odpornością na pękanie poszczególnych materiałów narzędziowych. Materiał 3-9%Co/97-91WC_4 spiekany w temperaturze 1460˚C oraz materiał spiekany pod ciśnieniem w temperaturze 1420˚C charakteryzuje się wysoką odpornością na kruche pękanie. Średnia wartość współczynnika K_{IC} warstwy wierzchniej materiału wynosi 15[$MNm^{-3/2}$], a podłoża 18[$MNm^{-3/2}$]. Średnie wartości współczynnika K_{IC} materiału spiekanego w temperaturze 1420˚C wynoszą odpowiednio dla warstwy wierzchniej 17[$MNm^{-3/2}$], a dla podłoża 19[$MNm^{-3/2}$]. Zależność współczynnika K_{IC} dla badanych materiałów o różnym stężeniu Co od udziału objętościowego oraz warunków spiekania przedstawiono za pomocą funkcji regresji (tablica 4.2.3. i 4.2.4.). Wartość współczynnika korelacji wielowymiarowej oraz jego poziomu istotności potwierdzają zależności współczynnika K_{IC} od warunków spiekania i stężenia objętościowego kobaltu w poszczególnych warstwach materiału. Wykresy funkcji regresji, opisującej zależność współczynnika K_{IC} materiałów od udziału objętościowego, temperatury spiekania (T_{sp}), oraz ich przekroje w płaszczyznach określonych wybranymi wartościami zmiennych wejściowych, wraz z przedziałami ufności na poziomie istotności α=0,05, przedstawiono na rysunkach 4.2.7-4.2.12.

Brak wyraźnej różnicy współczynnika K_{IC} w warstwie wierzchniej i w podłożu materiałów spiekanych z dogęszczaniem izostatycznym, można tłumaczyć zbyt długim czasem spiekania, powodującym częściowy lub całkowity zanik struktury gradientowej. Wykonane obserwacje mikroskopowe przełomów próbek (rys. 4.2.13.-4.2.20.) charakteryzują się układami wgłębień i wypukłościami nadając łuskowaty charakter złomu, typowy dla materiałów kruchych.

Wyniki badań odporności na pękanie wytworzonych materiałów wykazały, że obszary bogate w osnowę kobaltową charakteryzują się większym współczynnikiem K_{IC} w stosunku do obszarów bogatych w WC (rys. 4.2.21.-4.2.28.).

W celu porównania własności trybologicznych wytworzonych gradientowych materiałów wykonano test odporności na zużycie ścierne w układzie badana próbka i kulka Al_2O_3 jako przeciwpróbka. Wyniki wykonanej próby ścieralności (tabl. 4.2.4.-4.2.10.) wykazują, że materiały spiekane z dogęszczaniem izostatycznym charakteryzują dużo mniejszym zużyciem ściernym niż materiały otrzymane w wyniku spiekania swobodnego. Zużycie gradientowych materiałów spiekanych swobodnie, w zależności od udziału fazy

wiążącej, temperatury, obciążenia i liczby cykli przedstawiono w tablicach 4.2.4.-4.2.10. Ubytek materiału jest spowodowany oddzielaniem cząstek na skutek mikroskrawania lub rysowania w obszarach tarcia przeciwpróbka – materiał w wyniku luźnych lub utwierdzonych cząstek ścierniwa albo wystających nierówności twardej fazy węglikowej (rys. 4.2.29.-4.2.36.) [91,99,120,144]. Nierównomierna szerokość wytarcia, świadczy o występowaniu zacierania, który polega na przyczepianiu się do przeciwpróbki produktów zużycia i następnym ich odrywaniu w innym miejscu, powodując lokalną nierówność, w miejscu gdzie zużycie jest mniejsze (rys. 4.2.29.-4.2.36.). Metodą rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej wykonanej przy użyciu spektrometru rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS w ścieżce wytarcia materiału potwierdzono występowanie aluminium i tlenu, najprawdopodobniej pochodzącego z tlenku aluminium Al_2O_3 (rys. 4.2.29.-4.2.36.), w wyniku przyczepiania się do przeciwpróbki produktów zużycia i następnym ich odrywaniu w innym miejscu, co powoduje lokalną nierówność w pobliżu której zużycie jest mniejsze [9,10,17,30,55,75,82,91,96,144]. Wyniki pomiaru zużycia ściernego, spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych węglika wolframu o osnowie kobaltowej, wskazują na gradientową zmianę własności badanych materiałów w zależności od udziału fazy wiążącej. Na zużycie materiałów gradientowych ma zatem wpływ wiele czynników: udział fazy wiążącej, wartość obciążenia przeciwpróbki a także droga tarcia (liczba cykli).

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań: m.in. twardości, kruchego pękania i zużycia ściernego, wykazano że nowoopracowana metoda umożliwia wytworzenie gradientowych materiałów narzędziowych odpornych na zużycie ścierne przy wysokiej odporności na kruche pękanie.

4.3. Symulacja komputerowa naprężeń, odkształceń i przemieszczeń wytworzonego materiału gradientowego w zależności od temperatury spiekania

Na rysunkach 4.3.1.-4.3.3. przedstawiono wyniki analizy numerycznej metodą elementów skończonych zgromadzone jako mapy rozkładu naprężeń w materiale narzędzia składającego się z czterech warstw o różnym stężeniu węglika wolframu oraz kobaltu dla temperatury spiekania 1400, 1420 i 1460°C. Opracowany model narzędzia pozwala na symulację wpływu temperatury spiekania na naprężenia (rys. 4.3.1.-4.3.3.).

Wyniki obliczeń naprężeń własnych w badanych materiałach, uzyskanych na podstawie analizy przesunięcia refleksu (201) metodą $\sin^2\psi$, wykonanych w celu weryfikacji wyników modelowania, przedstawiono na rysunkach 4.3.4-4.3.9 oraz w tabeli 4.3.1.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że największymi wartościami naprężeń charakteryzuje się materiał spiekany w temperaturze 1460°C, występują one w warstwie wierzchniej i wynoszą 162 ± 24 MPa, natomiast naprężenia symulowane 170 MPa. Podłoże charakteryzuje się mniejszymi naprężeniami w stosunku do warstwy górnej, naprężenia wyznaczone eksperymentalnie wynoszą 91±22 MPa, naprężenia symulowane 80 MPa. Najmniejsze naprężenia wyznaczone eksperymentalnie oraz przy pomocy symulacji komputerowej występują w gradientowym materiale narzędziowym spiekanym w temperaturze 1400°C. Wartość tych naprężeń wyznaczonych eksperymentalnie w warstwie górnej wynosi 123±24 MPa, a naprężeń symulowanych 116 MPa. Obliczone wartości naprężeń w podłożu wynoszą, 41±9 i 36 MPa dla naprężeń symulowanych.

Otrzymane wyniki przy pomocy symulacji komputerowej naprężeń własnych metodą elementów skończonych są zgodne z wynikami pomiarów naprężeń, uzyskanych przy użyciu metody $\sin^2\psi$ (tablica 4.3.1.).

Na rysunkach 4.3.11.-4.3.19. przedstawiono wyniki symulacji komputerowej wytworzonego materiału, z uwzględnieniem obciążeń mechanicznych symulujących warunki pracy (w maszynach górniczych i wiertniczych), zgromadzone jako mapy rozkładu przemieszczeń, odkształceń oraz naprężeń.

Na podstawie opracowanego modelu stwierdzono, że dzięki odpowiednio opracowanym zabiegom technologicznym, uda się wywołać naprężenia rozciągające w warstwie

wierzchniej materiału, co zwiększy odporności tego materiału na tworzenie się i propagację pęknięć. Różnica wartości współczynnika rozszerzalności cieplej w materiale wprowadza własne naprężenia rozciągające na powierzchni materiału po jej ochłodzeniu od temperatury spiekania do temperatury otoczenia.

5. PODSUMOWANIE

Węgliki spiekane wdrożone w latach 20-tych XX wieku przez koncern Kruppa mają najdłuższą historię jako spiekane materiały narzędziowe. Wysoka odporność na zużycie ścierne, relatywnie wysoka ciągliwość oraz stosunkowo niska cena w porównaniu do innych materiałów narzędziowych sprawiły, że węgliki spiekane są najbardziej popularne w tej grupie materiałów. W latach 90-tych ubiegłego stulecia stanowiły one około 50% udziału głównych grup materiałów narzędziowych stosowanych w procesach obróbki skrawaniem. Idea wprowadzona przez K. Schrötera, aby zastosować kobalt jako metal wiążący twarde fazy WC jest wyjątkowo interesująca ze względu na proces spiekania z udziałem fazy ciekłej, który towarzyszy wytwarzaniu węglików spiekanych. Podstawowe zalety kobaltu to wysoka zwilżalność fazy węglikowej podczas spiekania i wysoka adhezja w temperaturze otoczenia. Ponadto spiekanie odbywa się w niższej temperaturze w stosunku do ceramiki narzędziowej spiekanej w fazie stałej. Ciągłe badania i poszukiwania nowych, lepszych materiałów narzędziowych przez liczne ośrodki badawcze, zajmujące się materiałami narzędziowymi sprawiły, że struktura i własności węglików spiekanych w ciągu 90-ciu lat znacznie się zmieniły [15,25,50-52,88]. W dalszym ciągu przemysł narzędziowy dąży do podwyższania jakości materiałów narzędziowych oraz do wydłużenia trwałości narzędzi. Można to uzyskać za pomocą nowoczesnych technologii wytwarzania oraz udoskonalania samego składu chemicznego jak i fazowego. Dlatego jednym z nowych kierunków rozwoju spiekanych materiałów narzędziowych są materiały o strukturze gradientowej, powstające w wyniku zmiany składu fazowego lub chemicznego w przekroju narzędzia. Zastosowanie idei materiałów gradientowych do wytwarzania nowo opracowanych węglików spiekanych, dzięki zmodyfikowanej technologii metalurgii proszków, pozwala jeszcze bardziej podwyższyć ich własności użytkowe przez połączenie własności wykluczających się wzajemnie, takich jak: wysoka twardość, odporność na zużycie ścierne, wytrzymałość na ściskanie i wysoka odporność na kruche pękanie. Dane literaturowe [5,19,29-36,68,83,106,117,149] dowodzą, że głównymi przyczynami zużycia materiałów narzędziowych są przede wszystkim zużycie ścierne oraz kruche pękanie, stąd nowo opracowane materiały w postaci gradientowych węglików spiekanych powinny cechować się wysoką odpornością na wymienione mechanizmy zużycia.

Niezależnie od rodzaju materiałów spiekanych, ich wysokie własności zależą od wytwarzania i przygotowania proszków, formowania oraz warunków spiekania. W procesie spiekania nie można wyeliminować ewentualnych wad powstałych podczas przygotowania proszków lub formowania, stąd każdy z etapów wytwarzania ma znaczący wpływ na własności końcowego produktu. Odpowiednie przygotowanie mieszaniny proszków o jednorodnym rozkładzie węglika WC w osnowie kobaltu jest istotne ze względu na dalsze prasowanie i spiekanie materiałów narzędziowych. Przygotowanie mieszaniny proszków WC-Co w przemyśle odbywa się przez mielenie w młynach kulowych w ciągu około 100 godzin [8,57,79,147,158,162,160]. Badania doświadczalne wykazały, że mielenie proszków w młynku wysokoenergetycznym daje wyjątkowo dobre rezultaty już po 8 godzinach (rys. 3.2.8). Mieszanina proszków tworzy liczne konglomeraty (rys. 3.2.7), lecz jest jednorodna, a ziarna kobaltu otaczają węgliki WC. Mieszanina proszków WC-Co po mieleniu w młynku planetarnym w tym samym czasie jest również jednorodna z lokalnie występującymi, dużymi węglikami o wielkości około 6μm, które nie uległy rozdrobnieniu podczas mielenia (rys. 3.2.9). Niezależnie od zastosowanego młynka, zwiększenie czasu mielenia do 20 godzin jedynie nieznacznie wpływa na rozdrobnienie ziarna węglika WC, stąd jako optymalny przyjęto czas mielenia przez 8 godzin.

Do formowania proszków zastosowano matrycę umożliwiającą prasowanie próbek przeznaczonych do trójpunktowego zginania po spiekaniu. Przygotowane mieszaniny proszków o zmieniającym się udziale węglika WC i odpowiednim stężeniu osnowy kobaltowej, mielono dodając parafinę o udziale objętościowym 2%, w celu obniżenia tarcia pomiędzy ziarnami proszku oraz proszkiem i matrycą podczas prasowania. Z uwagi na małe ziarno proszku kobaltu i węglika WC o średniej wielkości maksymalnie 6μm i związaną z tym złą sypkością proszku, formowanie kolejnych warstw mieszaniny proszków o zmieniającym się udziale fazowym jest technologicznie trudne, stąd ustalono że maksymalnie będą wykonywane 4 warstwy. Komercyjne mieszaniny proszków WC-Co są przygotowane w formie granulatu o wielkości granulatu około 0,1 mm i cechują się sypkością około 30s. Badanie sypkości wytworzonej mieszaniny nie powiodło się ponieważ proszki nie przesypywały się przez zastosowany do tego badania lejek Halla. Mimo złej sypkości i niskiej gęstości nasypowej mieszaniny proszków, wypraski cechowały się ostrymi krawędziami i nie wykazywały pęknięć lub wykruszeń (rys. 3.2.11, 3.2.13, 3.2.15, 3.2.17). Na rysunku 3.2.11.

przedstawiającym wypraskę uwidoczniono nierównomierne granice pomiędzy kolejnymi warstwami. Prasowanie wykonano w zakresie ciśnień stosowanych w przemyśle od 300 do 450 MPa, a doświadczalnie ustalono dla prasowania ciśnienie 340 MPa.

W celu konsolidacji proszków zastosowano spiekanie swobodne, spiekanie z dogęszczaniem izostatycznym lub izostatyczne prasowanie na gorąco. Dla spiekania swobodnego oraz spiekania z dogęszczaniem izostatycznym zastosowano temperaturę 1400, 1430 i 1460^{o}C. Spiekanie izostatyczne na gorąco odbywało się w temperaturze 1420^{o}C. Dokładne warunki spiekania przedstawia tablica 3.2.3. Sposoby spiekania dobrano, opierając się na wynikach opisanych w pracach [82,101-103,114,130,153,162], w których bardzo często w celu oszczędności, uproszczenia i przyspieszenia procesu technologicznego wytwarzanych materiałów narzędziowych, łączy się prasowanie i spiekanie w jedną operację. Dotyczy to prasowania w podwyższonej temperaturze lub spiekania pod ciśnieniem. Uzyskany w ten sposób materiał jest w małym stopniu porowaty, a jego własności fizyczne i wytrzymałościowe są znacznie lepsze niż w przypadku stosowania rozdzielnych operacji prasowania i spiekania [88-90,108,115,135,141]. Na rysunkach 3.2.12, 3.2.14, 3.2.16 i 3.2.18 przedstawiono próbki w stanie spiekanym. Niezależnie od składu fazowego próbek można zauważyć, że wszystkie materiały uległy zniekształceniu po spiekaniu. Niewątpliwie jednym z powodów zniekształcenia jest niejednorodna gęstość wypraski. Liczne pory w dolnych warstwach wypraski ulegają zagęszczeniu podczas spiekania – stąd duży skurcz w tym obszarze. Można zauważyć, że zniekształcenie próbki, w której udział fazowy proszku WC zmienia się od 97% w warstwie zewnętrznej do 85% w warstwie przyrdzeniowej, jest większe (rys. 3.2.12) w porównaniu z próbką, w której udział fazowy WC zmienia się od 97 do 91% (rys. 3.2.14). Stąd w dalszych badaniach stosowano próbki w których udział węglika WC zmieniał się od 97% w warstwie zewnętrznej do 91% w warstwie przyrdzeniowej. Celowość tak dobranego składu fazowego potwierdzają wyniki badań twardości, gęstości i porowatości. Na podstawie pomiarów gęstości i porowatości spieków (tab. 4.1.1.,4.1.2.) stwierdzono, że spiekane gradientowe materiały narzędziowe na bazie proszków węglika wolframu i kobaltu charakteryzują się wyższą gęstością i mniejszą porowatością po spiekaniu z dogęszczaniem izostatycznym w porównaniu do materiałów po spiekaniu swobodnym. Analizując wpływ warunków technologicznych spiekania na gęstość i porowatość stwierdzono, że zwiększenie gęstości przy jednoczesnym

zmniejszeniu porowatości zależne jest od temperatury, czasu i warunków technologicznych spiekania (tabl. 4.1.1.,4.1.2.).

Zarówno badania makro- jak i mikroskopowe wykazują, że nowo opracowane spiekane gradientowe materiały narzędziowe na bazie węglika wolframu i kobaltu, o zmiennym udziale węglika wolframu i odpowiednio zmieniającym się stężeniu kobaltu w poszczególnych warstwach materiału (tabl. 3.2.3.), po spiekaniu nie wykazują rozwarstwień. Na podstawie badań metalograficznych wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym (rys. 4.1.1-4.1.12.) i oraz badań cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (rys.4.1.31.-4.1.37.), a także na podstawie analizy rozkładu powierzchniowego pierwiastków (rys.4.1.23.-4.1.29, tabl.4.1.3-4.1.6.) i rentgenowskiej analizy fazowej, stwierdzono że spiekane gradientowe materiały narzędziowe uzyskane w wykonanych cyklach spiekania charakteryzują się strukturą dwufazową WC-Co, o zmiennym udziale faz w poszczególnych warstwach materiału. Ponadto pomimo wyraźnej struktury warstwowej wyprasek wytwarzanych przez prasowanie jednostronne, w wyniku spiekania i towarzyszącej temu dyfuzji, zachodzi lokalne wyrównanie składu fazowego w obszarze połączenia warstw, a końcowa gradientowa struktura spieku ma charakter ciągły a nie skokowy jak w wyprasce, co występuje wyraźnie w próbkach spiekanych swobodnie w piecu próżniowym lub dogęszczanych po spiekaniu, co uwidoczniono zarówno w wyniku badań metalograficznych w mikroskopie skaningowym oraz w wyniku badań zmiany składu chemicznego. Ponadto stwierdzono, że zbyt długie wygrzewanie w wysokiej temperaturze spiekania powoduje wyrównanie składu fazowego w całej objętości kształtki i zanik struktury gradientowej. Występuje to szczególnie w materiałach wytwarzanych metodą spiekania izostatycznego na gorąco. Niezależnie od przyjętej techniki spiekania badania metalograficzne oraz dyfrakcyjne nie wykazały występowania kruchej fazy η (rys. 4.1.31-4.1.41.), która jak wykazano we wcześniejszych badaniach [25,26,59-65,75,90,99,102,103] generalnie obniża własności mechaniczne węglików spiekanych.

Gradientowa struktura wytworzonych materiałów o malejącym udziale węglika WC w kierunku od powierzchni próbki do rdzenia i rosnącym stężeniu osnowy kobaltowej w kierunku przeciwnym, potwierdzona badaniami metalograficznymi oraz wynikami analizy składu chemicznego (rys.4.1.23.-4.1.29, tabl.4.1.3-4.1.6.), wpływa na własności mechaniczne zmieniające się również w sposób gradientowy, czego dowodem są wyniki

pomiaru twardości przedstawione na rysunkach 4.2.1.-4.2.6. i w tablicach 4.2.1.- 4.2.2. Spadek twardości w kierunku od powierzchni spieków do rdzenia badanych materiałów występuje zwłaszcza w próbkach spiekanych swobodnie, co jest związane z relatywnie krótkim czasem spiekania 30 minut. Wyniki pomiaru twardości świadczą zatem o dobrym doborze warunków technologicznych spiekania dla nowo opracowanego materiału. W pozostałych technikach spiekania, podczas dłuższego czasu wygrzewania (60 lub 90 min) w temperaturze spiekania, w wyniku dyfuzji następuje wyrównanie składu chemicznego w materiale spiekanym, stąd spadek twardości w kierunku od powierzchni spieku do rdzenia jest nieznaczny (rys, 4.2.1-4.2.6), a dogęszczanie izostatyczne po spiekaniu również niekorzystnie wpływa na zachowanie gradientu własności. Wyniki badań trybologicznych potwierdzają zróżnicowanie odporności na zużycie ścierne powierzchni spieków oraz rdzenia (rys. 4.2.29 - 4.2.36, tabl. 4.2.4 - 4.2.10). Zmiany odporności na zużycie ścierne odpowiadają trendom zmian twardości (rys. 4.2.1, 4.2.2). Wyniki wykonanej próby ścieralności przedstawione w tablicy 4.2.4.-4.2.10 wykazują przy tym, że próbki wytwarzane techniką spiekania swobodnego charakteryzują się najmniejszą odpornością na zużycie ścierne, zaś dogęszczanie izostatyczne powoduje wzrost odporności na ścieranie wytworzonych materiałów. Na podstawie wyników badań trybologicznych stwierdzono, że oprócz techniki spiekania na zużycie ścierne ma wpływ udział fazy wiążącej, wartość obciążenia przeciwpróbki a także liczba cykli (tabl. 4.2.4-4.2.10, 4.2.29-4.2.36). Gradientową zmianę własności fizycznych potwierdzają również badania współczynnika K_{IC} (rys. 4.2.7.- 4.2.8, 4.2.11). Wykonane w ramach niniejszej pracy badania współczynnika K_{IC}, pozwalają stwierdzić, że odporność na kruche pękanie warstwy wierzchniej badanych spieków jest mniejsza od odporności na kruche pękanie rdzenia (rys. 4.2.9, 4.2.10), czyli trend zmian jest przeciwny niż w przypadku zmian twardości (rys. 4.2.1, 4.2.2). Niezależnie od udziału osnowy kobaltowej, wzrost temperatury spiekania również wpływa na wzrost odporności na kruche pękanie (rys. 4.2.7 – 4.2.10). Do wyznaczenia współczynnika K_{IC} wykorzystano metodę Palmqvista, ponieważ ma ona istotne znaczenie na etapie prac rozwojowych nad nowymi materiałami, gdy potrzebny jest sposób na ich tanią i szybką klasyfikację i ocenę [30,59,63,68,110,138,153]. Za wykorzystaniem do badań metody Palmqvista przemawiał też ich niski koszt oraz brak konieczności niszczenia próbek i możliwość stosowania jej

do małych próbek, na których niemożliwe jest wykonywanie badań kruchości innymi metodami, a także fakt, że przygotowanie próbek wymaga jedynie polerowania badanej powierzchni.

Kolejnym dowodem na występowanie gradientu własności w wytworzonych materiałach są zmieniające się naprężenia wewnętrzne. Z uwagi na duży udział fazy węglikowej w warstwie wierzchniej spieków naprężenia w niej są największe (rys. 4.3.1-4.3.9, tabl. 4.3.1). Kolejne warstwy o rosnącym stężeniu kobaltu kompensują naprężenia do wartości minimalnej występującej w rdzeniu. W ten sposób można zatem wyjaśnić zwiększającą się odporność na kruche pękanie gradientowych materiałów spiekanych w miarę oddalania się od powierzchni (rys. 4.2.7, 4.2.8). Niezależnie od stężenia kobaltu temperatura spiekania ma również silny wpływ na wartość tych naprężeń (rys. 4.3.1-4.3.9, tabl. 4.3.1) czemu również towarzyszą odpowiednie zmiany odporności na kruche pękanie (rys. 4.2.7, 4.2.8) oraz twardości (rys. 4.2.1, 4.2.2) i odporności na zużycie ścierne (rys. 4.2. 29 -4.2.36 ,tabl. 4.2.4 – 4.2.10). Wszystkie naprężenia są rozciągające, a ich wartości przedstawiono w tablicy 4.3.1. Wartości naprężenia zbadane doświadczalnie oraz w wyniku symulacji komputerowej są zbliżone naprężeń (rys. 4.3.1-4.3.9, tabl. 4.3.1), co uzasadnia wykorzystywanie metod obliczeniowych do szacowania naprężeń i wnioskowania, chociaż nie wprost, o trendach zmiany własności badanych gradientowych materiałów narzędziowych, chociaż stosownych korelacji nie ustalono w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Wyniki badań własnych potwierdzają zasadność rozwoju badań nad wytwarzaniem i zastosowaniem gradientowych materiałów narzędziowych. Badania te są wykonywane od kilku lat w Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej [53-53,149,150] i dotyczą głównie spieków o osnowie stali szybkotnącej. Przedstawione wyniki badań potwierdzają postawioną tezę, że nowo opracowana technologia metalurgii proszków polegająca na kolejnym zasypywaniu formy warstwami o rosnącym udziale węglików i zmniejszającym się stężeniu kobaltu i następnym spiekaniu tak przygotowanej wypraski umożliwia zapewnienie wymaganej struktury i własności, w tym odporności na pękanie i na zużycie ścierne gradientowych materiałów narzędziowych, w wyniku uzyskania wysokiej

twardości i odporności na zużycie ścierne na powierzchni oraz wysokiej odporności na pękanie w rdzeniu tak wytworzonych materiałów. Materiał do badań w postaci węglika WC w osnowie kobaltu został dobrany celowo, ponieważ węgliki spiekane, z technicznego punktu widzenia, są jedynymi z materiałów kompozytowych, które odniosły największy sukces aplikacyjny [22-28,31-46,56-59,81-84,144,153], ponieważ charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie i dużą twardością. Sukces techniczny tych materiałów jest związany z połączeniem dwóch głównych składników węglików spiekanych, czyli bardzo twardych i kruchych węglików oraz ciągliwych metali osnowy [6,8-12,25-28,31-46,56-59,81-84,153]. Zastosowany w badaniach węglik wolframu, decyduje o twardości i odporności na zużycie ścierne, podczas gdy osnowa odpowiedzialna jest za odporność na kruche pękanie. W przypadku materiałów jednowarstwowych istnieją metody zwiększenia twardości np. przez odpowiedni dobór warunków spiekania. Pamiętając jednak, że temperatura spiekania zależy między innymi od stężenia kobaltu i jest większa od temperatury eutektycznej układu węglik-osnowa, pojawia się problem z dobraniem odpowiedniej temperatury i czasu spiekania dla materiałów gradientowych o zmiennym stężeniu fazy wiążącej, co zostało przedstawione w wynikach badań własnych. Te problemy technologiczne szeroko opisuje literatura [4-8,11-13,25,46,52,118,120]. Z uwagi na przedstawione wyniki badań i wysokie własności mechaniczne nowoopracowanych, gradientowych węglików spiekanych należy w przyszłości kontynuować ich rozwój i podjąć działania w celu opracowania procesu technologicznego umożliwiającego wytwarzanie gradientowych węglików spiekanych w skali przemysłowej.

6. WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników wykonanych badań spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych WC-Co sformułowano następujące wnioski:

1. W wyniku wykonanych badań własnych nad nowo opracowanymi gradientowymi materiałami narzędziowymi WC-Co, wytwarzanymi nowo opracowaną technologią polegającą na sekwencyjnym zasypywania matrycy warstwami mieszanin proszków WC-Co o zmniejszającym się udziale węglików WC od 97 do 91% w kierunku od powierzchni do rdzenia, prasowaniu i spiekaniu wyprasek, udowodniono postawioną tezę pracy doktorskiej i stwierdzono, że uzasadnione jest w pełni zastosowanie opracowanej metody wytwarzania w produkcji materiałów narzędziowych, ze względu na połączenie niekomplementarnych własności tych materiałów tzn. odporności na zużycie ścierne oraz na kruche pękanie, dzięki gradientowej strukturze wytworzonego materiału zmieniającej się w sposób ciągły i charakteryzującej się wzrostem udziału twardej fazy węglikowej w kierunku od rdzenia do powierzchni spieku oraz rosnącym udziałem stężenia osnowy kobaltowej w kierunku przeciwnym.
2. Zastosowana metoda wytwarzania gradientowych spiekanych materiałów narzędziowych wymaga przygotowania mieszanin proszków WC-Co przez ich długotrwałe mielenie, podczas którego twarde i kruche węgliki WC o średniej średnicy równoważnej ziarna 6μm ulegają fragmentacji, w wyniku czego ich wielkość po spiekaniu nie przekracza 3μm, co korzystnie wpływa na zwiększenie odporności na kruche pękanie w stanie spiekanym wytworzonych materiałów narzędziowych do 19 $MNm^{-3/2}$ w porównaniu z 15 $MNm^{-3/2}$ jaką charakteryzują się materiały spiekane WC-Co zawierające 3% Co wytworzone bez gradientu.
3. W wyniku procesów dyfuzyjnych przebiegających podczas spiekania, następuje lokalne wyrównanie składu fazowego w strefach połączeń, pomimo wyjściowej struktury warstwowej wyprasek wytwarzanych przez zasypanie matrycy kolejnymi mieszaninami proszków o skokowo zmieniającym się odpowiednio udziale WC i stężeniu Co i przez następne prasowanie, a gradient zmian końcowej struktury spieku jest ciągły a nie skokowy jak w wyprasce, przy czym zbyt długie wygrzewanie przez

90 min w wysokiej temperaturze spiekania 1460˚C, szczególnie podczas spiekania izostatycznego na gorąco, powoduje zanik struktury gradientowej spieku w wyniku wyrównania składu fazowego w całej objętości spieku.

4. Twardość, odporność na zużycie ścierne oraz na kruche pękanie gradientowych spiekanych materiałów narzędziowych są zależne odpowiednio od udziału WC i stężenia Co jako fazy wiążącej oraz warunków procesu technologicznego wytwarzania tych materiałów, tj. mielenia mieszaniny proszków, formowania wypraski i spiekania, przy czym powierzchnia materiału charakteryzuje się wysoką twardością 1460 HV, z uwagi na duży udział 97 %WC, zaś rdzeń cechuje się większą odpornością na kruche pękanie 19 $MNm^{-3/2}$ w stosunku do powierzchni, z uwagi na większe stężenie 9 %Co, przy różnicy 4 $MNm^{-3/2}$ między wartościami K_{Ic} na powierzchni 15 $MNm^{-3/2}$ oraz w rdzeniu 19 $MNm^{-3/2}$.
5. Zastosowanie metody elementów skończonych pozwala na modelowanie naprężeń własnych powstających w nowo opracowanych gradientowych materiałach narzędziowych w wyniku spiekania, mających wpływ na własności tych materiałów, a ponieważ wartości naprężenia ustalone w wyniku symulacji komputerowej są zbliżone do zbadanych doświadczalnie, uzasadnione jest wykorzystywanie metod obliczeniowych do szacowania naprężeń i wnioskowania o trendach zmiany własności badanych gradientowych materiałów narzędziowych, co wymaga jednak dalszych badań.

Literatura

[1] Adamczyk J.: Inżynieria wyrobów stalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2000).

[2] Adamczyk J.: Metaloznawstwo teoretyczne cz. 1 – Struktura metali i stopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999..

[3] Adamczyk J.: Metaloznawstwo teoretyczne cz. 2 – Odkształcenie plastyczne, umocnienie i pękanie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.

[4] Andrén H.O., Microstructure development during sintering and heat-treatment of cementem carbides and cermets, Materials Chemistry and Physics 67 (2001) 209-213.

[5] Azcona I., Ordónez A., Anchez J.M.S, Castro F.: Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals, Journal of materials science 37 (2002) 4189–4195.

[6] Ban Z.G., Shaw L.L.: Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials, Journal of Materials Science 37 (2002) 3397-3403.

[7] Baste U., Jacobson S.: A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons, Wear 264 (2008) 1129-1141.

[8] Biało D., Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków, Kompozyty 1 (2001) 89-92.

[9] Bonny K., De Baets P., Quintelier J., Vleugels J., Jiang D., Van der Biest O., Lauwers B., Liu W.: Surface finishing: Impact on tribological characteristics of WC-Co hardmetals, International Journal of Reinfractory Metals and Hard Materials 43 (2010) 40-54.

[10] Carpinteri A., Puno N., Puzzli S.: Strength vs. toughness optimization of microstructured composites, Chaos, Solitons and Fractals 39/3 (2009) 1210-1223.

[11] Cedro L., Cienciała K., Lewicka M., Słowik B.: Laboratorium z technologii spieków, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 1994.

[12] Cha S.I., Lee K.H., Ryu H.J., Hong S.H.: Analytical modeling to calculate the hardness of ultra-fine WC–Co cemented carbides, Materials Science and Engineering A489 (2008) 234–244.

[13] Cho J.R.: Optimum material composition design for thermal stress reduction in FGM lathe bit, Composites:PartA37 (2006) 1568–1577.

[14] Christensen M., Dudy S., Wahnström G., First – principles simulations of metal-ceramic interface adhesion: Co/WC versus Co/TiC, Physical review 65 (2002) 045408-1 - 045408-9.

[15] Christensen M., Wahnström G., Allibert C., Lay S., Quantitative analysis of WC grain shape In sintered WC-Co cementem carbides, Physical reviev letters 94 (2005) 066105-1 – 066105-4.

[16] Christensen M., Wahnström G., Co-phase penetration of WC $(10\overline{1}0)$/ WC $(10\overline{1}0)$ grain boundaries from first principles, Physical review 67 (2003) 115415-1 - 115415-11.

[17] Ciaś A., Pieczonka T.: Własności proszków metali i ich badanie, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1989, (skrypty uczelniane 1151).

[18] Coats D.L., Krawitz A.D., Effect of particie size on thermal residua stress in WC-Co composites, Materials of Engineering A359 (2003) 338-342.

[19] Colin Ch., Guipont V., Delannay F.: Equilibrium distribution of liquid during sintering of WC/Co cermets, Metallurgical and Materials Transactions 150 (2007) 150-158.

[20] Delannay F., Colin Ch.: On the control of the liquid-phase distribution In multi-material assemblies processed by liquid-phase sintering, Materials Science and Engineering 495 (1-2) (2008) 236-243.

[21] Deputat J.: Nieniszczące metody wyznaczania odporności materiału na pękanie, XV Seminarium, Nieniszczące badania materiałów, Zakopane, 10-13 marca 2009.

[22] Dobrzański L.A., Nowosielski R.: Metody badań metali i stopów, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, warszawa 1987.

[23] Dobrzański L.A.: Niemetalowe materiały inżynierskie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.

[24] Dobrzański L.A.: Podstawy metodologii projektowania materiałowego, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009.

[25] Dobrzański L.A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2002.

[26] Dobrzański L.A.: Wprowadzenie do nauki o materiałach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.

[27] Dobrzański L.A. (red.): Zasady doboru materiałów inżynierskich, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.

[28] Dobrzański L.A., Dołżańska B., Matula G.: Influence of carbide (W, Ti)C on the structure and properties of tool gradient materials, Archives of Materials Science and Engineering 28 (10) (2007) 617 – 620.

[29] Dobrzański L.A., Dołżańska B., Matula G.: Influence of hard ceramic particles on structure and properties of TGM, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing 24 (2007) 95-98.

[30] Dobrzański L.A., Dołżańska B., Matula G.: Narzędziowe materiały gradientowe na osnowie kobaltu, Proceedings of the 14th International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3S'2008, Gliwice – Ryn, 2008, p. 17.

[31] Dobrzański L.A., Dołżańska B., Matula G.: Structure and properties of gradient cermets reinforcer with the (W, Ti)C carbides, ВісhИК 4 (2) (2007) 15 - 20.

[32] Dobrzański L.A., Dołżańska B., Matula G.: Structure and properties of tool gradient materials reinforced with the WC carbides, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 28 (1) (2008) 35-38.

[33] Dobrzański L.A., Gołombek K.: Structure and properties of the cutting tools made from cemented carbides and cermets with the TiN + mono-, gradient – or multi (Ti,Al,Si)N+TiN nanocrystalline coatings, Journal of Materials Processing Technology 164–165 (2005) 805–815.

[34] Dobrzański L.A., Hajduczek J., Kloc-Ptaszna A.: Effect of sintering parameters on structure of the gradient tool materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 36 (1) (2009) 33-40.

[35] Dobrzański L.A., Hajduczek J., Kloc-Ptaszna A.: Spiekane gradientowe materiały narzędziowe na osnowie stali niestopowej, Proceedings of the 14th International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3S'2008, Gliwice – Ryn, 2008, p. 22.

[36] Dobrzański L.A., Kloc A., Matula G., Contreras J.M., Torralba J.M.: Effect of manufacturing methods on structure and properties of the gradient tool materials with the non-alloy matrix reinforced with the HS6-5-2 type high-speed steel, Proceedings

of the 11th International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3S'2005, Gliwice – Zakopane, 2005, p. 223-228.

[37] Dobrzański L.A., Kloc A., Matula G., Domagała J., Torralba J.M.: Effect of carbon concentration on structure and properties of the gradient tool materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 17 (1-2) (2006) 45-48.

[38] Dobrzański L.A., Kloc A., Matula G.: Wpływ metody formowania na strukturę i własności materiałów gradientowych, Inżynieria Materiałowa 27 3 (151) (2006) 584-587.

[39] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Dybowska A., Matula G., Gordo E., Torralba J.M.: Effect of WC concentration on structure and properties of the gradient tool materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 20 (1-2) (2007) 91-94.

[40] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Gołombek K.: Structure and properties of VC/HS6-5-2 gradient tool materials, Advanced Materials Research, 2009 (w druku).

[41] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Contreras J.M., Torralba J.M.: The impact of production methods on the properties of gradient tool materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24 (2) (2007) 19-26.

[42] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., J.M. Torralba: Structure and properties of a gradient tool materials manufactured using the conventional powder metallurgy method, Materials Science Forum, 2009

[43] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Characteristics of structure and properties of a sintered graded tool materials, Inżynieria Materiałowa 28 (3-4) (2007) 138-142.

[44] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Structure of the gradient carbide steels of HS6-5-2 high-speed steel matrix, Archives of Materials Science and Engineering 28 (10) (2007) 589-592.

[45] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Structure and properties of gradient tool materials with the high-speed steel matrix, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24 (2) (2007) 47-50.

[46] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Structure and properties of the gradient tool materials of unalloyed steel matrix reinforced with HS6-5-2 high-speed steel, Archives of Materials Science and Engineering 28 (4) (2007) 197-202.

[47] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Structure and Properties of Gradient Tool Materials with HS6-5-2 High-Speed Steel, 7th Asia Pacific Conference on Materials Processing, Singapore (2006) 128-133.

[48] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G., Torralba J.M.: Wpływ stężenia węgla na strukturę i własności gradientowych materiałów narzędziowych, Archiwum Odlewnictwa 6(21) (2006) 141-149.

[49] Dobrzański L.A., Kloc-Ptaszna A., Matula G.: Properties of sintered gradient tool WC/HS6-5-2 materials, Proceedings of the 2th International Conferencee on Modern Achievements in Science and Education, Netanua, Israel (2008) 71-76

[50] Dobrzański L.A., Matula G., Herranz G., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M.: Metal injection moulding of HS12-1-5-5 high-speed steel using a PW-HDPE based binder, Journal of Materials Processing Technology 175 (1-3) (2006) 173-178.

[51] Dobrzański L.A., Matula G., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M.: Structure and mechanical properties of HSS HS6-5-2- and HS12-1-5-5-type steel produced by modified powder injection moulding process, Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 658-668.

[52] Dobrzański L.A., Matula G., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M.: Fabrication methods and heat treatment conditions effect on tribological properties of high speed steels, Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 324-330.

[53] Dobrzański L.A., Śliwa A., Kwaśny W., Sitek W.: The computer simulation of stresses in the Ti+TiC coatings obtained in the PVD process, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 17 (1-2)(2006) 241-244.

[54] Dobrzański L.A., Śliwa A., Sitek W., Kwaśny W.: The computer simulation of critical compressive stresses on the PVD coatings, International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering 1/1 (2007) 28-39.

[55] Dobrzański L.A., Śliwa A., Sitek W.: Finite Element Method application for modeling of PVD coatings properties, 5th International Surface Engineering Congress, Washington, USA, 2006, p. 26-29

[56] Dobrzański L.A., Śliwa A., Tański T.: Numerical simulation model for the determination of hardness for casting the magnesium alloys McMgL16Zn1, Archives of Materials Science 29/3 (2008) 118-124.

[57] Enayati M.H., Aryanpour G.R., Ebnonnasir A.: Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27/1 (2009) 159-163.

[58] Engqvist H., Wiklund U.: Mapping of mechanical properties of WC-Co using nanoindentation, Tribology Letters 8 (2000) 147-152.

[59] Eso O., Fang Z.Z., Griffo A.: Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC – Co, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 25 (2007) 286 – 292.

[60] Eso O., Fang Z.Z., Griffo A.: Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 23 (2005) 233-241.

[61] Eso O.O., Fan P., Fang Z.Z.: A kinetic model for cobalt gradient formation during liquid phase sintering of functionally gradient WC-Co, International Journal of Reinfractory Metals and Hard Materials 26(2008) 91-97.

[62] Fan P., Eso O.O., Fang Z.Z., Sohn H.Y.: Effect of WC particie size on Co distribution In liquid-phase-sintered functionally graded WC-Co composite, International Journal of Reinfractory Metals and Hard Materials 26(2008) 98-105.

[63] Fan P., Fang Z.Z.: Numerical simulation of kinetics of the cobalt gradient change in WC-Co during liquid phase sintering, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27 (2009) 37-42.

[64] Fan P., Guo J., Fang Z.Z., Prichard P.: Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grain size in liquid-phase-sintered WC–Co composite, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27 (2009) 256–260.

[65] Fan P., Guo J., Fang Z.Z., Prichard P.: Effects of Liquid-Phase Composition on Its Migration during Liquid-Phase Sintering of Cemented Carbide, Metallurgical and Materials Transactions A 40/8 (2009) 1995 – 2006.

[66] Fang Z., Lockwood G., Griffo A.: A dual composite of WC-Co, Metallurgical and Materials Transactions 30A (1999) 3231-3238.

[67] Fang Z.Z., Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 23 (2005) 119–127.

[68] Fang Z.Z., Eso O.O.: Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composities, Scripta Materialia 52 (2005) 785-791.

[69] Faryna M.: Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych - kilka uwag praktycznych Cz. 2, Inżynieria materiałowa 5 (2009).

[70] Faryna M.: Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych - kilka uwag praktycznych Cz. 1, Inżynieria materiałowa 4 (2009).

[71] Ferreira J.A.M., Pina Amaral M.A., Antunes F.V., Costa J.D.M.: A study on the mechanical behaviour of WC/Co hardmetals, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27/1 (2009) 1-8.

[72] Frykholm R., Andre H.O.: Development of the microstructure during gradient sintering of a cementem carbide, Materials Chemistry and Physics 67 (2001) 203-208.

[73] Frykholm R., Jansson B., Andrén H.O.: Methods for atom probe analysis of micrograd ients in functionally graded cemented carbides, Micron 33 (2002) 639-646.

[74] Gee M., Mingard K., Roebuck B.: Application of EBSD to the evaluation of plastic deformation in the mechanical testing of WC/Co hardmetal, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27/2 (2009) 300-312.

[75] German R.M., Eugene A., Olevsky A.: Modeling grain growth dependence on the liquid content in liquid-phase-sintered materials, Metallurgical and materials transactions 29A (1998) 3057-3067.

[76] Golovchan V.T., Litoshenko N.V.: The stress–strain behavior of WC-Co hardmetals, Computational Materials Science 49/3 (2010) 593-597.

[77] Gołombek K.: Struktura i własności węglików spiekanych i cermetali narzędziowych pokrytych w procesie PVD powłokami odpornymi na ścieranie. Praca doktoraska niepublikowana, Bibl. Gł. Pol. Śl., Gliwice 2001.

[78] Guo J., Fan P., Wang X., Fang Z.Z.: Formation of Co-capping during sintering of straight WC-10 wt% Co, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010) 317-323.

[79] Hewitt S.A., Kibble K.A.: Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27/6 (2009) 937-948.

[80] Hodor K., Zięba P., Olszowska – Sobieraj B.: Materiały gradientowe jako nowe możliwości współczesnej techniki, Inżynieria materiałowa 6 (1999) 595 – 600.

[81] Huang J., Li J., Kawasaki A., Watanabe R.,: A new method for fabrication of functionally gradient materials, Journal of Materials Science Letters 17 (1998) 2033-2035.

[82] Huang S.G., Vanmeensel K., Li L., Van der Biest O., Vleugels J.: Influence of starting powder on the microstructure of WC–Co hardmetals obtained by spark plasma sintering, Materials Science and Engineering A 475 (2008) 87–91.

[83] Indra J. Leżański J.: Wpływ dodatku węglika WC i parametrów wytwarzania na strukturę i własności węglikostali na osnowie stali szybkotnącej, Kompozyty 3 (2003) 187-191.

[84] Jain M., Sadangi R.K., Cannon W.R., Kear B.H.: Processing of functionally graded WC/Co/diamond nanocomposites, Scripta Materialia, 44 (2001) 2099-2103.

[85] Kicback B., Ncubrand A., Riedel H.: Processing techniques for functionally graded materials, Materials Science and Engineering A362 (2003)81-105.

[86] Kieback, B. Neubrand A., Riedel H.: Processing techniques for functionally graded materials, Materials Science and Engineering A362 (2003) 81–105.

[87] Kim H.S.: On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites, Materials Science and Engineering A289 (2000) 30–33.

[88] Kim H.Ch., Jeong I.K., Shon I.J., Ko I.Y., Doh J.M.: Fabrication of WC–8 wt.%Co hard materials by two rapid sintering processes, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 25/4 (2007) 336-340.

[89] Kim H.Ch., Shon I.J., Yoon J.K., Doh J.M.: Consolidation of ultra fine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 25/1 (2007) 46-52.

[90] Kim H.Ch., Oh D.Y., Shon I.J.: Sintering of nanophase WC–15vol.%Co hard metals by rapid sintering process, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 22(4-5) (2004) 197-203.

[91] Kloc A., Dobrzański L.A., Matula G., Torralba J.M.: Effect of manufacturing methods on structure and properties of the gradient tool materials with the non-alloy steel matrix reinforced with the HS6-5-2 type high-speed steel, Materials Science Forum 539-543 (2007) 2749-2754.

[92] Kloc A., Dobrzański L.A., Matula G., Torralba J.M.: Effect of manufacturing methods on structure and properties of the gradient tool materials with the non-alloy steel matrix reinforced with the HS6-5-2 type high-speed steel, International Conference on

Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Processing, Fabrication, Properties, Applications THERMEC'2006, Vancouver, Canada, CD-ROM.

[93] Kloc-Ptaszna A., Dobrzański L.A.: Spiekane narzędziowe materiały gradientowe na osnowie stali szybkotnącej, Proceedings of the 14th International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3S'2008, Gliwice – Ryn, 2008, p. 39.

[94] Kloc-Ptaszna A.: Struktura i własności gradientowych węglikostali spiekanych na osnowie stali szybkotnącej HS6-5-2. Praca doktorska niepublikowana, Bibl. Gł. Pol. Śl., Gliwice 2007.

[95] Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Sologubenko A., Weirich T.: A new approach to fabrication of gradient WC–Co hardmetals, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28/2 (2010) 228-237.

[96] M. Krupiński, K. Labisz, L.A. Dobrzański, Z.M. Rdzawski.: Derivative thermo-analysis application to assess the cooling rate influence on the microstructure of Al-Si alloy cast, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 38/2 (2010) 115-122.

[97] Kudin V.G., Makara V.A.: Oxidation resistance of B, W_2B_5 and WC powders, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 42 (2004) 67-71.

[98] Kukiełka L.: Podstawy badań inżynierskich, Wydawnistwo naukowe PWN, Warszawa, 2002.

[99] Kurlov A.S., Gusev A.I.: Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram, Inorganic Materials 42/2 (2006) 121–127.

[100] Kwaśny W.: Prognozowanie własności powłok PVD i CVD na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię, International OCSCO World Press, Gliwice,2009.

[101] Lan S., Chenguang L., Chengchang J., Xian J., Min X.: Change in relative density of WC-Co cemented carbides in spark plasma sintering process, Rare Metals 27/1 (2008) 74-77.

[102] Laptev A.V.: Theory and technology of sintering, thermal and chemicothermal treatment. Structure and properties of WC-Co alloys in solid – phase sintering. I. Geometrical evolution Powder Metallurgy and Metal Ceramics 46 (2007) 415-422.

[103] Laptev A.V.: Theory and technology of sintering, thermal and chemicothermal treatment. Structure and properties of WC-Co alloys in solid – phase sintering. II. Mechanical properties of samples Powder Metallurgy and Metal Ceramics 46 (2007) 517-524.

[104] Larsson C., Odén M.: Hardness profile measurements in functionally graded WC–Co composites, Materials Science and Engineering A382 (2004)141–149.

[105] Larsson C., Odén M.: X-ray diffraction determination of residual stresses in functionally graded WC–Co composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 22 (2004) 177–184.

[106] Laugier M.T., Palmqvist toughness in WC-Co composites viewed as a ductile/brittle transition, Journal of Materials Science Letters 6 (1987) 768-770.

[107] Lawley A., Murphy T.F.: Metallography of powder metallurgy materials, Materials Characterization 51 (2003) 315-327.

[108] Lee G.H., Kang S.: Sintering of nano-sized WC-Co powders produced by a gas reduction-carburization process, Journal of Alloy and Compounds 419 (2006) 281-289.

[109] Lengauer W., Dreyer K.: Functionally gradem hardmetals, Journal of Alloys and Compounds 338 (2002) 194-212.

[110] Lengauer W., Dreyer K.: Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs), International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 24 (2006) 155–161.

[111] Leżański J.: Proszki metali i wysokotopliwych faz. Metody wytwarzania, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1994.

[112] Li T., Li Q., Fuh J.Y.H., Yu P.Ch., Lu L.: Two-material powder injection molding of functionally graded WC–Co components (2009) 95-100.

[113] Li T., Li Q., Fuh J.Y.H., Yu P.Ch., Wu C.C.: Effects of lower cobalt binder concentrations in sintering of tungsten carbide, Materials Science A 430 (2006) 113-119.

[114] Li T., Li Q., Fuh J.Y.H., Yu P.Ch., Wu C.C.: Effects of lower cobalt binder concentrations in sintering of tungsten carbide, Materials Science and Engineering A430 (2006) 113–119.

[115] Li Z., Shu Ch., Xiang-jun X., Yue-hui H., Bai-yun H., Chuan-fu Z.: Phase composition, transition and structure stability of functionally graded cemented carbide

with dual phase structure, Journal of Central South University *of* Technology 14/2 (2007) 149–152.

[116] Li Z., Yuan-jie W., Xian-wang Y., Shu Ch. ,X. Xiang-jun: Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC–Co cemented carbide, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26 (2008) 295–300.

[117] Lis J., Pampuch R.: Spiekanie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.

[118] Lisovsky A.F.: Formation of gradient structures in cemented carbides, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 38 (1999) 545-549.

[119] Liu K., Li X.P.: Ductile cutting of tungsten carbide, Journal of Materials Processing Technology 113 (2001) 348-354.

[120] Liu W., Song X., Zhang J., Yin F., Zhang G.: A novel route to prepare ultrafine-grained WC-Co cemented carbides, Journal of Alloys and Compounds (2007). (in press)

[121] Liu Y., Wang H., Long Z., Liaw P.K., Yang J., Huang B.: Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides, Materials Science and Engineering A 426 (2006) 346 – 354.

[122] Liu Y., Wang H., Yang J., Huang B., Long Z.: Formation mechanism of cobalt – gradient structure in WC – Co hard alloy, Journal of Materials Science 39 (2004) 4397 – 4399.

[123] Makarov P., Povarova K.: Development of tungsten-based vacuum melted and powder structural alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 20 (2002) 277–285.

[124] Mańczak K.: Technika Planowania eksperymentu, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 1976.

[125] Mari D., Buss K., Benoit W.: Phase transitions at grain boundaries in WC-Co and internal friction peak analysis, Materials Science and Engineering A442 (2006) 179–183.

[126] Matula G., Dobrzański L.A., Dołżańska B.: Influence of cobalt portion on structure and properties of FGHM, International Journal of Materials and Product Technology 33 (3) (2008) 280-290.

[127] Matula G., Dobrzański L.A., Dołżańska B.: Structure and properties of TGM manufactured on the basis of cobalt, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing 20 (2007) 151-154.

[128] Matula G., Dobrzański L.A., Herranz G., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M.: Influence of Binders on the Structure and Properties of High Speed-Steel HS6-5-2 Type Fabricated Using Pressureless Forming and PIM Methods, Materials Science Forum 534-536 (2007) 693-696.

[129] Matula G., Dobrzański L.A., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M.: 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.

[130] Maximenko A., Roebben G., VanDerBiest O.: Modelling of metal-binder migration during liquid-phase sintering of graded cemented carbides, Journal of Materials Processing Technology 160 (2005) 361–369.

[131] Novikov N.V., Kushch V.I., Shestakov S.I.: Stress, strength, and durability analysis of gradient-structured hardmetal products, Strength of Materials 39 (2007) 116-127.

[132] Okamoto S., Nakazono Y., Shimoitani Y., Takada J.: Mechanical properties of WC/Co cementem carbide with langer WC grain size, Materials Characterization 55 (2005) 281-287.

[133] Pacyna J., Metaloznawstwo. Wybrane zagadnienia. Wydawnictwo AGH, Kraków, 2005.

[134] Pacyna J., Metaloznawstwo pękania stali narzędziowych, Zesz. Nauk. AGH, MET. Odl., 1230 (1988).

[135] Petersson A., Ågren J.: Sintering shrinkage of WC-Co materials with bimodal grain size distributions, Acta Materials 53 (2005) 1665-1671.

[136] Put S., Vleugels J., Van der Biest O., Functionally graded WC-Co materials produced by electrophoretic deposition, Scripta Materialia 45 (2001) 1139-1145.

[137] Saito H., Iwabuchi A., Shimizu T.: Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide, Wear 261 (2006) 126–132.

[138] Sánchez J.M., Ordóñez A., González R.: HIP after sintering of ultrafine WC-Co hardmetals, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 23/3 (2005) 193-198.

[139] Schubert W.D., Neumeister H., Kinger G., Lux B.: Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 16 (1998) 133-142.

[140] Sever S., Liviu R.: WC-Co Functional gradient materials, Proceedings of the 8th International Conference „University`s day" Târgu Jiu, România, May 24-26, 2002 (CD-ROM).

[141] Shi X.L., Shao G.Q., Duan X.L., Xiong Z., Yang H.: Characterizations of WC–10 Co nanocomposite powders and subsequently sinterhip sintered cemented carbide, Materials Characterization 57 (4-5) (2006) 358-370.

[142] Shi X.L., Yang H., Shao G., Duan X., Xiong Z.: Nanoindentation study of ultrafine WC–10 Co cemented carbide, Materials Characterization 59/4(2008) 374-379.

[143] Sitek W., Metodologia projektowania stali szybkotnących z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji, International OCSCO World Press, Gliwice,2010.

[144] Staszuk M.: Struktura I własności gradientowych powłok PVD i CVD na sialonach i węglikach spiekanych. Praca doktorska niepublikowana, Bibl. Gł. Pol. Śl., Gliwice 2009.

[145] Stobrawa J., Rdzawski Z.: Characterisation of nanostructured copper - WC materials, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 32/2 (2009) 171-178.

[146] Stolarz S.: Metalurgia proszków, Rudy metale 20/ 9 (2005) 15-20 .

[147] Stolarz S.: Wysokotopliwe związki i fazy, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1974,

[148] Ścieszka S., Filipowicz K.: Materiały na narzędzia górnicze., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.

[149] Śliwa A., Dobrzański L.A., Kwaśny W., Sitek W.: Archives of Computational Materials Science and Surface Engineering 1/3 (2009) 183-188.

[150] Śliwa A., Kwaśny W.,. Dobrzański L.A: Komputer simulation of stresses in coatings obtainted the PVD process, Inżynieria Materiałowa, rok 31/3 (1175), (2010) 732-734.

[151] Upadhyaya G.S.: Cemented tungsten carbides, Production, Properties and Testing, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1998.

[152] Upadhyaya G.S.: Materials science of cemented carbides – an overview, Materials and Design 22(2001) 483-489.

[153] Wang X., Fang Z.Z., Sohn H.Y.: Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26 (2008) 232-241.

[154] Watanabe S., Hayashi N., Kinoshita Y., Ohashi A., Uchida Y., Dykes D., Touchard G.: A new manufacturing method for functionally gradient materials, and its

applications, Proceedings of the 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Brisbane Australia, 1994, 185-188.

[155] Wei Ch., Song X., Zhao S., Zhang L., Liu W.: In - situ synthesis of WC – Co composite powder and densification by sinter – HIP, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010) 567-571.

[156] Wu X., Guo J.: Electric-discharge compaction of graded WC-Co composities, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26 (2008) 28-32.

[157] Wysiecki M.: Nowoczesne materiały narzędziowe, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa, 1997.

[158] Xiong Y., Lau K., Zhou X., Schoenung J.M.: A streamlined life cycle assessment on the fabrication of WC-Co cermets, Journal of Cleaner Production (2007) 1-9.

[159] Xiong Z., Shao G., Shi X., Duan X., Yan L.: Ultrafine hardmetals prepared by WC-10 wt.%Co composite powder, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26 (2008) 242-250.

[160] Xu G., Kutsuna M., Liu Z., Sun L.: Characteristic behaviours of clad layer by a multi-layer cladding with powder mixture of Stellite-6 and tungsten carbide, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 3385-3392.

[161] Xueming M.A., Gang J.I., Ling Z., Yuanda D.: Structure and properties of bulk nano-structured WC-Co alloy by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 267-270.

[162] Yang D.Y., Kang S.J. L.: Suppression of abnormal grain growth in WC–Co via pre-sintering treatment, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27/1 (2009) 90-94.

[163] Zhang H., Lu Q., Zhang L., Zak Fang Z.: Dependence of microcrack number density on microstructural parameters during plastic deformation of WC-Co composite, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010)434-440.

[164] Zhang H., Zak Fang Z., Lu Q.: Characterization of a bilayer WC–Co hardmetal using Hertzian indentation technique, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27 (2009) 317–322.

[165] www.webelements.com

STRESZCZENIE

Praca dotyczy wytwarzania i badań nowej grupy gradientowych materiałów narzędziowych wytworzonych nowo opracowaną metodą metalurgii proszków, polegającą na zasypywaniu kolejnych warstw mieszanin proszków o różnym składzie chemicznym, a następnie ich prasowanie w matrycy zamkniętej i spiekaniu. Materiały uzyskano z mieszaniny proszku węglika wolframu i kobaltu. Badano próbki czterowarstwowe, w których od strony warstwy wierzchniej konstytuowano kolejne warstwy przejściowe o coraz mniejszym udziale objętościowym twardej fazy węglikowej (WC), aż do warstwy podłoża (warstwa wierzchnia 97%WC+3%Co; warstwa podłoża 91%WC+9%Co). Wykonano badania strukturalne w skaningowym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym, mikroanalizę rentgenowską oraz badania gęstości, twardości, porowatości, zużycia ściernego i współczynnika K_{IC} spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że możliwe jest wytwarzanie spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych WC-Co, o pożądanej strukturze i własnościach, nowo opracowaną metodą metalurgii proszków. Wykazano, że nowo opracowane spiekane gradientowe materiały WC-Co, składają się z fazy węglika wolframu WC i osnowy kobaltowej. Kobalt, jako osnowa, wypełnia przestrzeń pomiędzy ziarnami WC, często w postaci cienkiej warstwy pomiędzy sąsiednimi ziarnami węglika wolframu. Obserwacje struktury cienkich folii ujawniały, że w ziarnach węglika wolframu istnieje wiele wad sieciowych, zwłaszcza dyslokacji. Ustalono, że pożądaną strukturę charakteryzuje się materiał po spiekaniu w temperaturze 1460˚C przez 30 min.

W pracy wykonano także modelowanie rozkładu odkształceń oraz naprężeń w zależności od temperatury spiekania i warunków pracy narzędzia przy pomocy metody elementów skończonych. Na podstawie opracowanego modelu stwierdzono, że dzięki odpowiednio opracowanym zabiegom technologicznym, uda się wywołać naprężenia rozciągające w warstwie wierzchniej materiału, co oznacza zwiększenie odporności tego materiału na tworzenie i propagację pęknięć.

Abstract

This dissertation addresses issues related to research of the new group of gradient tool materials developed by means of the powder metallurgy method. In this method, the subsequent layers of mixtures of different-composition powders are passed through a closed die, and then sintered. The materials have been obtained from the mixture of tungsten carbide and cobalt powders. The analysis involves four-layer samples, where the subsequent transient layers were formed from the surface layer to the base layer. The volume fraction of the carbide hard phase in the transient layers decreased successively (surface layer 97%WC+3%Co; base layer 91%WC+9%Co). The analyses of the sintered gradient tool materials include structural analysis with scanning and transmission electron microscopes; X-ray microanalysis as well as density, hardness, porosity, abrasive wear and stress level K_{IC} tests. The results of the analysis show it is possible to obtain sintered gradient tool materials WC-Co of the desired structure and properties by means of the new powder metallurgy method. It has been established that the new sintered gradient tool materials WC-Co consist of the tungsten carbide phase WC and cobalt matrix. The cobalt matrix fills the space between WC grains, often as a thin layer between the vicinal tungsten carbide grains. Observation of thin films structures has revealed many net defects in the tungsten carbide grains, especially dislocation. It has been determined that the desired structure of material is obtained due to sintering in 1460˚C for 30 minutes.

This dissertation also uses the finite-element method to present modeling strain and stress patterns with reference to the temperature of sintering and tool operating conditions. On the basis of the model developed it has been established that thanks to the properly operated technological processes, it will be possible to produce compressive stresses in the surface layer, which means the material resistance to forming and propagation of cracks will increase.