POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zwiększenie właściwości tribologicznych oprzyrządowania technologicznego wykonanego ze stali narzędziowych poprzez zastosowanie warstw i powłok o wysokiej trwałości

Autor: mgr inż. Adrianna Przybyło

Promotor: dr hab. inż. Marcin Drajewicz, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr. hab. inż. Marek Góral, prof. uczelni

Rzeszów, 2026

Składam serdeczne podziękowania:
Promotorowi, dr. hab. inż. Marcinowi Drajewiczowi, prof. uczelni,
oraz Promotorowi pomocniczemu dr. hab. inż. Markowi Góralowi, prof. uczelni,
za nieocenioną pomoc, opiekę naukową, poświęcony czas
oraz okazaną mi życzliwość.

Spis treści

Streszczenie ... 8

ROZDZIAŁ 1. WPROWADZENIE ... **12**

1.1 Znaczenie problemów tribologicznych w oprzyrządowaniu technologicznym ... 12

1.2. Rola inżynierii warstwy wierzchniej w kształtowaniu właściwości tribologicznych 13

1.3. Uzasadnienie stosowania obróbki cieplno-chemicznej i powłok ochronnych ... 14

1.4. Układy hybrydowe i potrzeba kompleksowego podejścia badawczego ... 15

ROZDZIAŁ 2. PRZEGLĄD LITERATURY ... **17**

2.1. Wprowadzenie do zagadnień inżynierii warstwy wierzchniej ... 17

2.2. Obróbka cieplno-chemiczna stali narzędziowych ... 18

2.2.1. Cele stosowania obróbki cieplno-chemicznej ... 18

2.2.2. Mechanizmy dyfuzji w procesach cieplno-chemicznych ... 19

2.2.3. Wpływ obróbki cieplno-chemicznej na właściwości tribologiczne ... 21

2.2.4. Znaczenie obróbki cieplno-chemicznej jako etapu przygotowawczego ... 22

2.3. Borowanie dyfuzyjne stali narzędziowych ... 23

2.3.1. Ogólna charakterystyka procesu borowania dyfuzyjnego ... 23

2.3.2. Układ fazowy żelazo–bor ... 24

2.3.3. Mikrostruktura i skład fazowy warstw borowanych ... 25

2.3.4. Wpływ składu chemicznego stali na kinetykę wzrostu warstw borkowych ... 28

2.3.5. Metody borowania dyfuzyjnego ... 30

2.3.6. Zastosowanie warstw borkowych w technice narzędziowej ... 32

2.4. Powłoki typu DUPLEX ... 34

2.4.1. Ogólna charakterystyka powłok typu DUPLEX ... 34

2.4.2. Charakterystyka procesu azotowania jako etapu przygotowawczego ... 37

2.4.3. Azotowanie jarzeniowe stali stopowych ... 40

2.4.4. Osadzanie powłok PVD w układach typu DUPLEX ... 42

2.4.5. Mikrostruktura powłok PVD stosowanych w układach DUPLEX ... 45

2.4.6. Właściwości i zastosowanie powłok typu DUPLEX ... 46

2.5. Powłoki twarde wytwarzane metodą CVD ... 47

2.5.1. Ogólna charakterystyka wytwarzania powłok twardych metodą CVD ... 47

2.5.2. Charakterystyka procesu osadzania powłoki TiN metodą CVD ... 48

2.5.3. Mikrostruktura i właściwości powłok TiN wytwarzanych metodą CVD ... 50

2.5.4. Zastosowanie powłok TiN CVD w technice narzędziowej ... 51

ROZDZIAŁ 3. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA, PROBLEM TECHNOLOGICZNY, TEZA, CEL I ZAKRES PRACY ... **54**

3.1. Analiza aktualnego stanu zagadnienia ... 54

3.2. Ograniczenia pojedynczych technologii modyfikacji powierzchni ... 55

3.3. Układy hybrydowe jako odpowiedź na problem technologiczny ... 56

3.4. Identyfikacja problemu technologicznego i luki badawczej ... 57

Teza pracy ... 58

Cel pracy ... 58

Plan badawczy i zakres pracy ... 59

ROZDZIAŁ 4. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ 61

4.1. Charakterystyka materiałów podłoża – stali narzędziowych 61

4.2. Metodyka wytwarzania warstw i powłok 63

4.2.1 Materiał badawczy i przygotowanie próbek 63

4.2.2. Metodyka procesu borowania dyfuzyjnego w pastach i proszkach 64

4.2.3. Metodyka procesu azotowania jarzeniowego 65

4.2.4. Metodyka osadzania powłoki TiN metodą CVD 66

4.2.5. Metodyka osadzania powłok typu DUPLEX 71

4.2.6. Obróbka cieplna po osadzaniu powłok 73

4.3. Metodyka badań 74

4.3.1. Badania mikrostruktury i składu chemicznego – SEM 74

4.3.2 Metodyka badań kinetyki wzrostu warstwy 75

4.3.3. Metodyka analizy składu fazowego – XRD 76

4.3.5. Metodyka Badania przyczepności – Scratch Test 77

ROZDZIAŁ 5. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA 79

Badania na próbkach laboratoryjnych 79

5.1. Wyniki badań warstw borowanych uzyskanych metodą pastową oraz metodą proszkową na podłożu stali narzędziowych 79

5.1.1. Charakterystyka warstw borkowych uzyskanych metodą pastową 83

5.1.2. Dobór warunków borowania dyfuzyjnego – kinetyka wzrostu warstwy uzyskanych metodą proszkową 84

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach) 92

5.1.3. Technologia wykonania narzędzi z powłoką borowaną oraz wyniki ich badań 92

5.1.4. Wyniki badań mikrostruktury warstwy borkowej na elemencie prowadzącym – kalbrze 95

5.1.5. Wyniki badań Mikrotwardość warstwy borkowej 99

5.1.6. Wyniki badań metodą próby zarysowania (Scratch Test) 101

5.2. Wyniki badań powłok typu DUPLEX 104

Badania na próbkach laboratoryjnych 104

5.2.1. Wyniki badań warstwy azotowanej jarzeniowo 104

5.2.2 Wyniki analizy składu fazowego warstw azotowanych 114

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach) 117

5.2.3. Wyniki badań właściwości powłoki DUPLEX 117

5.2.4 Wyniki badań Mikrotwardość powłoki PVD na kalibrze 119

5.2.5 Wyniki badań metodą próby zarysowania (Scratch Test) na kalibrze 121

5.2.6. Technologia wykonania narzędzia z powłoką DUPLEX oraz wyniki badań powłoki na narzędziu 123

5.3. Wyniki badań powłoki TiN metodą CVD 124

Badania na próbkach laboratoryjnych 124

5.3.1. Dobór warunków osadzania powłoki TiN i charakterystyka powłoki na próbkach laboratoryjnych 124

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach) 128

5.3.2. Technologia wykonania powłoki TiN na narzędziu oraz wyniki badań powłoki po osadzaniu 128

ROZDZIAŁ 6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ 138

6.1. Porównawcza analiza skuteczności zastosowanych technologii modyfikacji warstwy wierzchniej 138
6.2. Efekt synergii w układach typu DUPLEX 138
6.3. Znaczenie składu chemicznego stali i parametrów procesów technologicznych 139
6.4. Weryfikacja wyników w warunkach półprzemysłowych 139
ROZDZIAŁ 7. WNIOSKI **140**
Literatura **143**
Wykaz rysunków **154**
Wykaz tabel **159**

Streszczenie

Rozprawa doktorska dotyczy kształtowania właściwości tribologicznych oprzyrządowania technologicznego wykonanego ze stali narzędziowych poprzez zastosowanie procesów obróbki cieplno-chemicznej oraz powłok twardych. Przedmiotem badań były warstwy borkowe otrzymywane metodą pastową i proszkową, warstwy azotowane jarzeniowo, powłoki TiN osadzane metodą CVD oraz układy hybrydowe typu DUPLEX z powłokami TiAlN wytwarzane metodą PVD.

Badania przeprowadzono na próbkach laboratoryjnych oraz na rzeczywistych narzędziach technologicznych – kalibrach, co umożliwiło ocenę możliwości zastosowania analizowanych technologii w warunkach półprzemysłowych. Zakres badań obejmował analizę mikrostruktury i składu chemicznego z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej SEM i analizy EDS, identyfikację składu fazowego metodą XRD, ocenę mikrotwardości oraz badania właściwości tribologicznych i adhezyjnych z wykorzystaniem próby zarysowania (Scratch Test). Przyjęty plan badawczy obejmował również analizę wpływu składu chemicznego stali oraz parametrów procesów technologicznych na kształtowanie właściwości wytworzonych warstw. W badaniach warstw borkowych wykazano istotny wpływ gatunku stali oraz zastosowanej metody borowania na ich mikrostrukturę, skład fazowy i grubość. W zależności od warunków procesu uzyskiwano warstwy jedno- lub dwufazowe, zawierające fazy Fe_2B oraz FeB. Analiza kinetyki wzrostu warstw borkowych potwierdziła zróżnicowanie szybkości ich wzrostu w zależności od składu chemicznego stali. Wykazano również możliwość prowadzenia procesu z zastosowaniem mieszaniny świeżego i jednokrotnie użytego proszku EKABOR II, przy czym przeprowadzone badania nie pozwalają na ilościowe określenie wpływu ponownego wykorzystania proszku na kinetykę wzrostu warstw. Azotowanie jarzeniowe umożliwiło wytworzenie warstw o charakterze dyfuzyjnym, charakteryzujących się gradientowym rozkładem mikrotwardości i bez wyraźnej, ciągłej strefy związkowej. Wyniki analizy mikrostruktury, składu fazowego oraz profili mikrotwardości wskazały na możliwość wykorzystania tak przygotowanej warstwy jako podłoża dla twardych powłok PVD. W przypadku układów typu DUPLEX zastosowanie azotowania jarzeniowego jako etapu przygotowawczego przed osadzaniem powłoki PVD umożliwiło uzyskanie układu warstwowego, w którym warstwa dyfuzyjna pełni funkcję podporową, natomiast powłoka zewnętrzna odpowiada za właściwości powierzchniowe i tribologiczne. Badania rzeczywistych

narzędzi potwierdziły techniczną możliwość zastosowania takiej sekwencji technologicznej na elementach o geometrii odpowiadającej oprzyrządowaniu przemysłowemu. Jednocześnie wyniki wskazują na potencjał układów DUPLEX w zastosowaniach narzędziowych, jednak ich jednoznaczna przewaga pod względem trwałości eksploatacyjnej wymaga dalszych bezpośrednich badań porównawczych prowadzonych w jednakowych warunkach.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że mikrostruktura, skład fazowy oraz właściwości użytkowe warstw i powłok są zależne od rodzaju zastosowanej technologii, składu chemicznego podłoża oraz parametrów procesu. Przeprowadzone badania pozwoliły wskazać zależności pomiędzy warunkami wytwarzania, budową warstwy wierzchniej i jej właściwościami, a także potwierdziły możliwość kształtowania właściwości użytkowych oprzyrządowania technologicznego poprzez odpowiedni dobór technologii inżynierii powierzchni.

Słowa kluczowe: tribologia, borowanie, azotowanie jarzeniowe, powłoki CVD, DUPLEX, stal narzędziowa.

Abstract

The doctoral dissertation concerns the tailoring of the tribological properties of technological tooling made of tool steels through the application of thermochemical treatment processes and hard coatings. The research included boride layers produced using paste and powder boriding methods, plasma-nitrided layers, TiN coatings deposited by chemical vapour deposition (CVD), and hybrid DUPLEX systems incorporating TiAlN coatings deposited by physical vapour deposition (PVD).

The experimental investigations were conducted on laboratory specimens as well as on actual technological tooling, specifically sizing dies, which enabled the assessment of the applicability of the investigated technologies under semi-industrial conditions. The research programme included the analysis of microstructure and chemical composition using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), phase identification by X-ray diffraction (XRD), microhardness measurements, and the assessment of tribological behaviour and coating adhesion using scratch testing. The research programme also included an assessment of the effects of the chemical composition of the steel and technological process parameters on the formation and properties of the resulting surface layers.

The investigations of boride layers demonstrated a significant influence of the steel grade and boriding method on their microstructure, phase composition, and thickness. Depending on the process conditions, single-phase Fe_2B and two-phase FeB–Fe_2B layers were obtained. The analysis of boride layer growth kinetics revealed differences in the growth rates as a function of the chemical composition of the steel. The feasibility of performing the boriding process using a mixture of fresh and once-used EKABOR II powder was also demonstrated. However, the results obtained do not provide a sufficient basis for the quantitative determination of the effect of powder reuse on the growth kinetics of the boride layers.

Plasma nitriding enabled the formation of diffusion layers characterized by a gradient distribution of microhardness, without the formation of a distinct and continuous compound layer. The results of the microstructural, phase composition, and microhardness profile analyses indicated that the obtained diffusion layer may serve as a substrate for hard PVD coatings. In DUPLEX systems, the application of plasma nitriding as a preparatory treatment prior to PVD coating deposition resulted in a multilayer structure in which the diffusion layer provides mechanical support for the outer coating, while the PVD coating primarily governs the surface and tribological properties. Investigations performed on actual technological tooling confirmed the technical feasibility of applying such a technological sequence to components with

geometries representative of industrial tooling. At the same time, the results indicate the potential of DUPLEX systems for tooling applications; however, their unequivocal superiority in terms of service life requires further direct comparative investigations conducted under identical operating conditions.

The obtained results confirmed that the microstructure, phase composition, and functional properties of the investigated layers and coatings depend on the applied surface engineering technology, the chemical composition of the substrate, and the process parameters. The research enabled the identification of relationships between the manufacturing conditions, surface layer structure, and resulting properties. The results also confirmed the possibility of tailoring the functional properties of technological tooling through the appropriate selection of surface engineering technologies.

Keywords: tribology, boriding, plasma nitriding, CVD coatings, DUPLEX systems, tool steel.

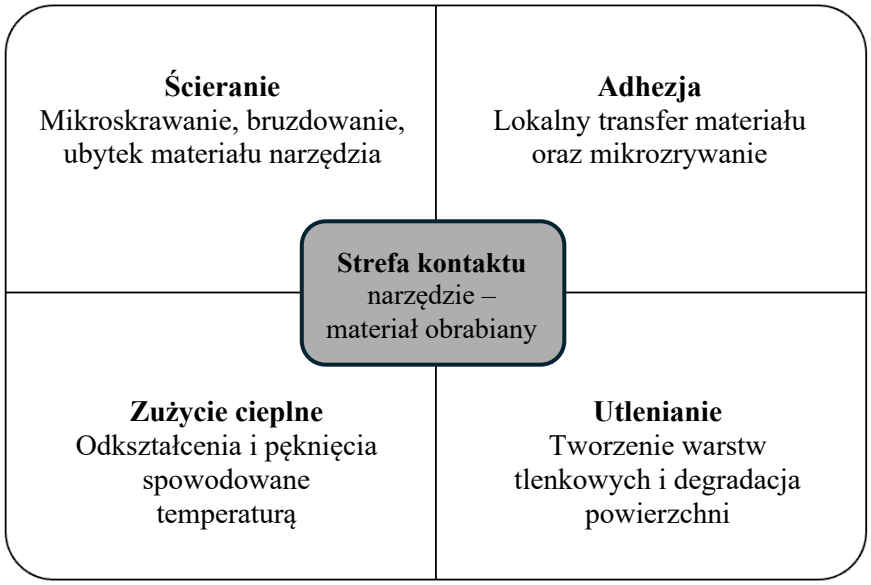
ROZDZIAŁ 1. WPROWADZENIE

1.1 Znaczenie problemów tribologicznych w oprzyrządowaniu technologicznym

Zużycie tribologiczne stanowi jedną z głównych przyczyn degradacji narzędzi oraz oprzyrządowania technologicznego stosowanego w przemyśle metalowym, maszynowym i narzędziowym. W trakcie eksploatacji narzędzi dochodzi do występowania złożonych zjawisk tarcia, adhezji oraz oddziaływania cząstek ściernych, które prowadzą do stopniowej degradacji warstwy wierzchniej materiału (Rys.1.1). Procesy te inicjują mechanizmy zużycia ściernego, adhezyjnego oraz zmęczeniowego, powodując skrócenie trwałości narzędzi oraz pogorszenie jakości wytwarzanych wyrobów [1, 2].

W warunkach przemysłowych zużycie tribologiczne skutkuje nie tylko obniżeniem dokładności wymiarowej i jakości powierzchni obrabianych elementów, lecz również wzrostem kosztów eksploatacyjnych. Częsta wymiana narzędzi, przestoje linii technologicznych oraz konieczność regeneracji elementów roboczych prowadzą do istotnego zwiększenia kosztów jednostkowych produkcji [3]. Z tego względu zagadnienia związane z ograniczaniem zużycia tribologicznego oraz wydłużaniem trwałości oprzyrządowania technologicznego należą do kluczowych problemów współczesnej inżynierii materiałowej i technologii wytwarzania.

Analiza mechanizmów zużycia narzędzi wykazuje, że proces degradacji materiału niemal zawsze inicjuje się w strefie przypowierzchniowej, która podlega bezpośrednim oddziaływaniom mechanicznym i cieplnym. To właśnie warstwa wierzchnia decyduje o odporności na tarcie, zużycie ścierne oraz adhezyjne, podczas gdy właściwości objętościowe materiału rdzenia odpowiadają głównie za nośność i wytrzymałość mechaniczną narzędzia [2-4]. W konsekwencji technologie inżynierii powierzchni stanowią jedno z najbardziej efektywnych rozwiązań umożliwiających poprawę trwałości eksploatacyjnej narzędzi bez konieczności zmiany ich geometrii czy materiału bazowego.



Rys. 1.1. Schematyczne przedstawienie mechanizmów zużycia tribologicznego narzędzi w warunkach eksploatacji przemysłowej. Opracowanie własne na podstawie [1, 2].

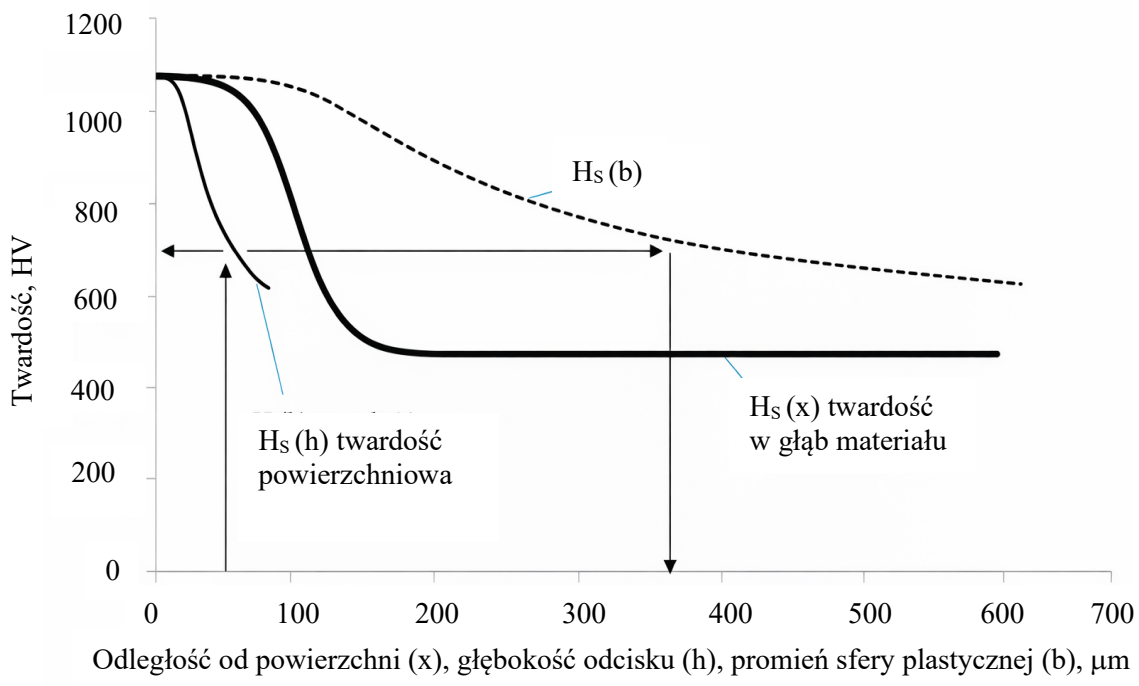
1.2. Rola inżynierii warstwy wierzchniej w kształtowaniu właściwości tribologicznych

Inżynieria warstwy wierzchniej obejmuje zbiór metod technologicznych prowadzących do celowej modyfikacji składu chemicznego, mikrostruktury oraz właściwości użytkowych powierzchni materiałów. W odróżnieniu od klasycznej obróbki cieplnej, której oddziaływanie obejmuje całą objętość elementu, metody inżynierii powierzchni pozwalają na lokalne kształtowanie właściwości eksploatacyjnych przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych parametrów mechanicznych rdzenia [5, 6].

Do podstawowych metod modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych zalicza się procesy obróbki cieplno-chemicznej, takie jak nawęglanie, azotowanie i borowanie, a także technologie osadzania powłok ochronnych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition – PVD) oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition – CVD). Procesy te umożliwiają wytwarzanie warstw dyfuzyjnych lub powłok o podwyższonej twardości, zwiększonej odporności na zużycie ścierne oraz korzystnych właściwościach tribologicznych [7–8].

Szczególnie istotnym aspektem inżynierii warstwy wierzchniej jest możliwość kształtowania gradientowego rozkładu właściwości mechanicznych w przekroju poprzecznym materiału. Warstwa przypowierzchniowa charakteryzuje się wysoką twardością i odpornością na zużycie, natomiast rdzeń zachowuje odpowiednią plastyczność i zdolność do przenoszenia

obciążeń mechanicznych (Rys. 1.2). Takie rozwiązanie pozwala na skuteczne ograniczenie inicjacji pęknięć oraz zwiększenie odporności na zmęczenie stykowe [9].



Rys. 1.2. Schemat gradientowego rozkładu właściwości mechanicznych w materiale po modyfikacji warstwy wierzchniej. Rozkład twardości powierzchniowej i twardości w funkcji odległości od powierzchni wraz z promieniem strefy plastycznej [9].

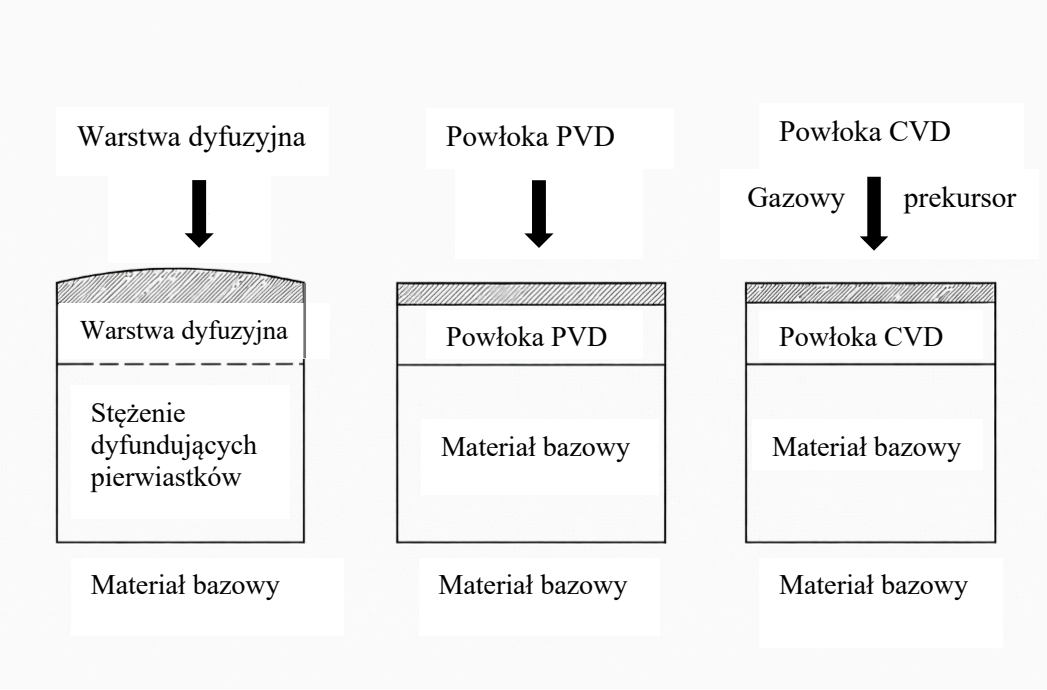
1.3. Uzasadnienie stosowania obróbki cieplno-chemicznej i powłok ochronnych

Obróbka cieplno-chemiczna stali narzędziowych stanowi jedną z najczęściej stosowanych metod modyfikacji warstwy wierzchniej w praktyce przemysłowej. Procesy takie jak azotowanie jarzeniowe czy borowanie umożliwiają dyfuzyjne nasycenie powierzchni materiału odpowiednimi pierwiastkami, prowadząc do powstania warstw o wysokiej twardości i zwiększonej odporności na zużycie [2, 10].

Azotowanie jarzeniowe, realizowane w warunkach obniżonego ciśnienia z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego, pozwala na precyzyjne sterowanie mikrostrukturą warstwy azotowanej. Szczególnie istotna jest możliwość uzyskania wyłącznie warstwy dyfuzyjnej, bez kruchej strefy związków, co sprzyja zwiększeniu trwałości narzędzi w warunkach obciążeń kontaktowych [11–14]. Z kolei borowanie dyfuzyjne umożliwia wytwarzanie warstw borkowych o bardzo wysokiej twardości, wykazujących wyjątkową

odporność na zużycie ścierne, choć kosztem zwiększonej kruchości w przypadku niekorzystnego udziału faz FeB [15].

Uzupełnieniem procesów dyfuzyjnych są powłoki twarde osadzane metodami PVD i CVD. Powłoki te charakteryzują się wysoką twardością, niskim współczynnikiem tarcia oraz dobrą stabilnością cieplną. Ich ograniczeniem jest jednak niewielka grubość oraz wrażliwość na właściwości mechaniczne podłoża, co w wielu przypadkach prowadzi do konieczności stosowania dodatkowych procesów przygotowawczych oraz międzywarstw np. w procesach azotowania [16–18]. Różnice w mechanizmie tworzenia warstw dyfuzyjnych oraz powłok PVD i CVD zilustrowano na Rys. 1.3.



Rys. 1.3. Schemat ilustrujący różnice między warstwą dyfuzyjną (gradient stężenia pierwiastków w materiale) a powłokami osadzanymi metodami PVD i CVD (wyraźnie wydzielona warstwa na materiale bazowym). Opracowanie własne na podstawie [16-18].

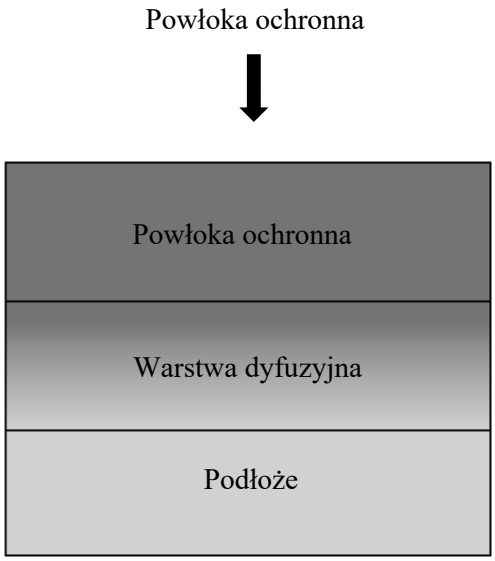
1.4. Układy hybrydowe i potrzeba kompleksowego podejścia badawczego

W odpowiedzi na ograniczenia pojedynczych technologii powierzchniowych coraz większe znaczenie zyskują rozwiązania hybrydowe, łączące obróbkę cieplno-chemiczną z osadzaniem powłok ochronnych. Układy typu DUPLEX (Rys.1.4), składające się z warstwy dyfuzyjnej wytworzonej w procesie obróbki cieplno-chemicznej oraz zewnętrznej powłoki PVD\CVD, umożliwiają synergiczne wykorzystanie zalet obu technologii. Warstwa dyfuzyjna pełni funkcję warstwy podporowej dla powłoki, zapewniając odpowiednie podparcie oraz

zdolność do przenoszenia obciążeń kontaktowych, natomiast powłoka zewnętrzna odpowiada za bezpośredni kontakt tribologiczny i ochronę przed zużyciem [18, 19].

Analiza danych literaturowych [9, 11, 17-20] wskazuje jednak, że wiele dostępnych badań koncentruje się na pojedynczych technologiach modyfikacji powierzchni, bez kompleksowej analizy ich wzajemnego oddziaływania w układach hybrydowych. Brakuje systematycznych badań porównawczych obejmujących jednocześnie mikrostrukturę, kinetykę wzrostu warstw, właściwości tribologiczne oraz weryfikację przemysłową narzędzi modyfikowanych różnymi technologiami powierzchniowymi [17-20].

Powyższe uwarunkowania jednoznacznie wskazują na zasadność prowadzenia kompleksowych badań nad modyfikacją warstwy wierzchniej stali narzędziowych, obejmujących zarówno procesy dyfuzyjne, jak i technologie osadzania powłok oraz ich kombinacje w postaci układów hybrydowych.



Rys. 1.4. Schemat ideowy układu typu DUPLEX: podłoże – warstwa dyfuzyjna – powłoka ochronna. Opracowanie własne na podstawie [18, 20].

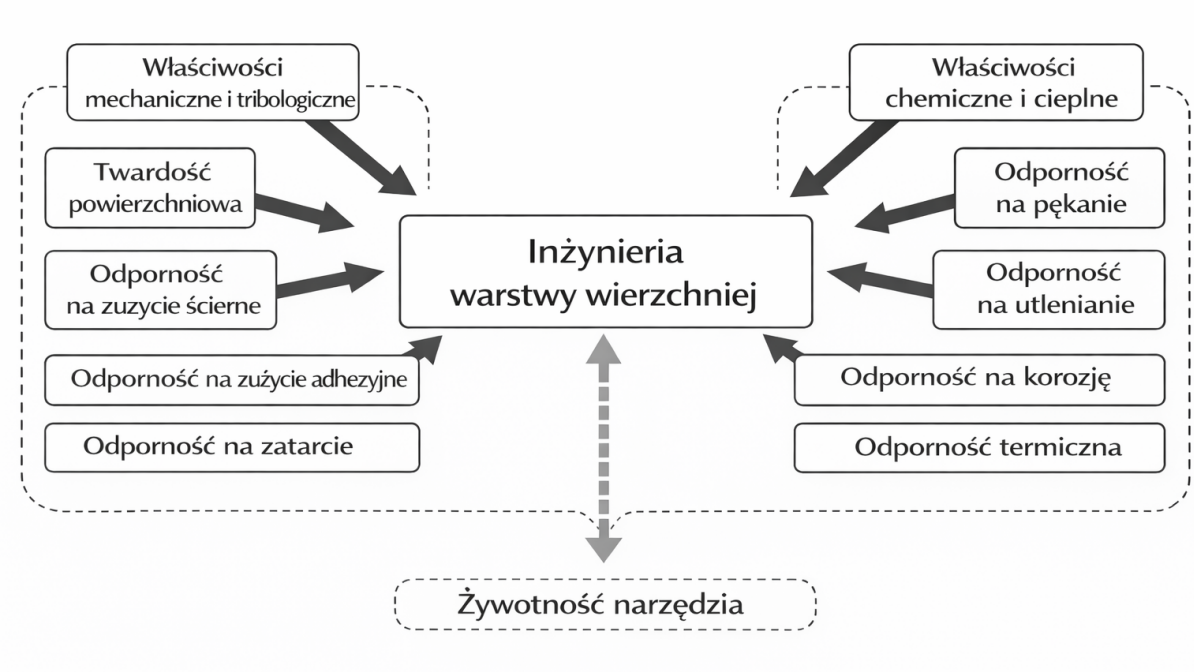
ROZDZIAŁ 2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Wprowadzenie do zagadnień inżynierii warstwy wierzchniej

Postęp technologiczny w obszarze wytwarzania narzędzi i oprzyrządowania technologicznego prowadzi do systematycznego wzrostu wymagań dotyczących ich trwałości, niezawodności oraz stabilności eksploatacyjnej. Współczesne narzędzia pracują w warunkach coraz wyższych obciążeń kontaktowych, intensywnego tarcia oraz oddziaływań cieplnych, co powoduje przyspieszoną degradację materiału w strefie przypowierzchniowej. Z tego względu zagadnienia związane z modyfikacją warstwy wierzchniej stanowią jeden z kluczowych kierunków badań w inżynierii materiałowej oraz obróbce powierzchniowej [2, 10, 16].

Warstwa wierzchnia materiału narzędziowego pełni funkcję strefy kontaktu z otoczeniem eksploatacyjnym, a jej właściwości w decydującym stopniu wpływają na mechanizmy tarcia, zużycia ściernego i adhezyjnego oraz inicjację pęknięć zmęczeniowych. W przeciwieństwie do rdzenia materiału, który odpowiada głównie za nośność i wytrzymałość mechaniczną całego elementu, warstwa wierzchnia decyduje o odporności tribologicznej oraz stabilności geometrycznej narzędzia w trakcie eksploatacji [21, 22].

Inżynieria warstwy wierzchniej obejmuje zbiór metod technologicznych ukierunkowanych na celowe kształtowanie składu chemicznego, mikrostruktury oraz właściwości użytkowych powierzchni materiałów, przy jednoczesnym zachowaniu niezmienionej struktury objętościowej rdzenia. Kluczowe właściwości użytkowe kształtowane w procesach inżynierii warstwy wierzchniej przedstawiono schematycznie na Rys. 2.1. Zgodnie z klasycznym ujęciem inżynierii powierzchni [2, 10], do podstawowych grup metod należą procesy obróbki cieplno-chemicznej, takie jak azotowanie i borowanie, prowadzące do dyfuzyjnej modyfikacji strefy przypowierzchniowej, a także technologie osadzania powłok ochronnych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej (PVD i CVD), w których tworzona jest odrębna warstwa o odmiennych właściwościach mechanicznych i tribologicznych. Zastosowanie tych metod umożliwia uzyskanie warstw o wysokiej twardości, zwiększonej odporności na zużycie ścierne i adhezyjne oraz korzystnych właściwościach tribologicznych, bez konieczności ingerencji w strukturę objętościową materiału bazowego [23].



Rys. 2.1. Schemat kluczowych właściwości użytkowych narzędzi technologicznych kształtowanych poprzez inżynierię warstwy wierzchniej. Opracowanie własne na podstawie [2, 10, 21-23].

W literaturze [16], podkreśla się, że skuteczność modyfikacji warstwy wierzchniej zależy nie tylko od rodzaju zastosowanej technologii powierzchniowej, lecz również od właściwego doboru warunków procesu oraz składu chemicznego stali narzędziowej, które determinują przebieg procesów dyfuzyjnych oraz kształtowanie mikrostruktury warstwy przypowierzchniowej [23, 24]. Szczególne znaczenie przypisuje się możliwości świadomego kształtowania gradientowego rozkładu właściwości mechanicznych w przekroju poprzecznym materiału [25], co umożliwia uzyskanie wysokiej twardości i odporności na zużycie w strefie przypowierzchniowej przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej zdolności rdzenia do przenoszenia obciążeń oraz jego plastyczności. Takie rozwiązanie pozwala na ograniczenie koncentracji naprężeń kontaktowych oraz zwiększenie odporności na zmęczenie kontaktowe i inicjację pęknięć w warunkach eksploatacyjnych [12, 13].

2.2. Obróbka cieplno-chemiczna stali narzędziowych

2.2.1. Cele stosowania obróbki cieplno-chemicznej

Obróbka cieplno-chemiczna stanowi jedną z podstawowych metod modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych, stosowaną w celu poprawy ich właściwości

użytkowych, w szczególności odporności na zużycie tribologiczne, zmęczenie kontaktowe oraz stabilność wymiarową w warunkach eksploatacji przemysłowej. Istotą tych procesów jest dyfuzyjne nasycenie warstwy przypowierzchniowej materiału wybranym pierwiastkiem lub zespołem pierwiastków w podwyższonej temperaturze i kontrolowanej atmosferze procesowej [8, 25].

Do głównych celów obróbki cieplno-chemicznej stali narzędziowych zalicza się:

- zwiększenie twardości i odporności na zużycie ścierne warstwy wierzchniej,
- poprawę odporności na zużycie adhezyjne i zmęczenie kontaktowe,
- uzyskanie korzystnego gradientu właściwości mechanicznych pomiędzy warstwą wierzchnią a rdzeniem materiału,
- zwiększenie trwałości eksploatacyjnej narzędzi bez pogorszenia ich zdolności do przenoszenia obciążeń mechanicznych [2, 11].

W przeciwieństwie do klasycznej obróbki cieplnej, oddziaływanie procesów cieplno-chemicznych ogranicza się do strefy przypowierzchniowej, co pozwala na zachowanie właściwości rdzenia przy jednoczesnej intensywnej modyfikacji powierzchni. Takie podejście jest szczególnie istotne w przypadku narzędzi pracujących pod zmiennymi i cyklicznymi obciążeniami mechanicznymi [26, 27].

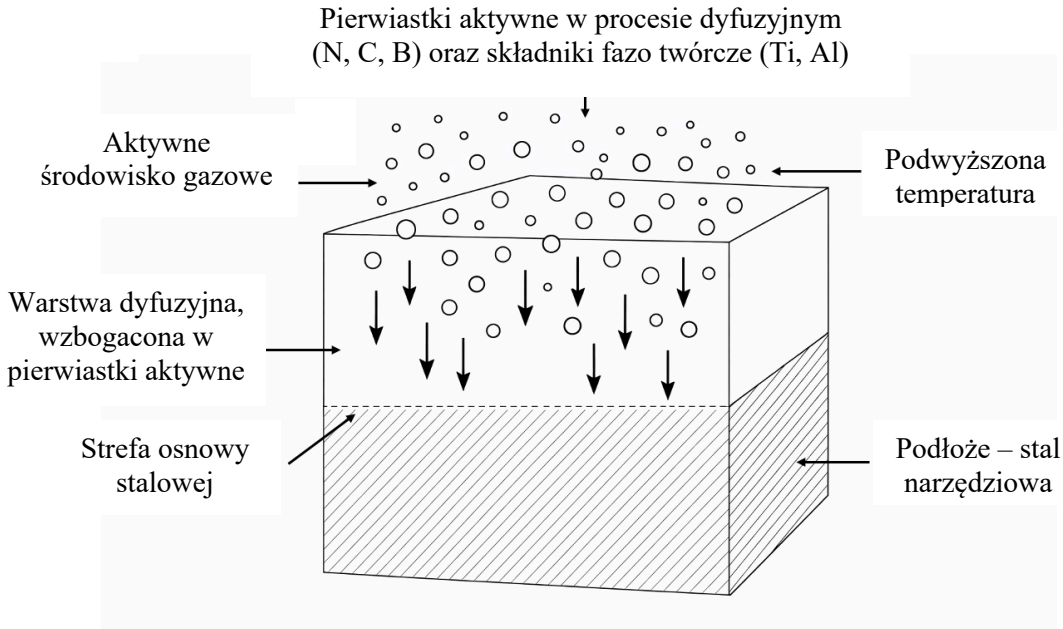
2.2.2. Mechanizmy dyfuzji w procesach cieplno-chemicznych

Podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za powstawanie warstw dyfuzyjnych w procesach cieplno-chemicznych jest transport masy zachodzący w stanie stałym. Proces ten obejmuje kilka następujących po sobie etapów: adsorpcję pierwiastka nasycającego na powierzchni materiału, jego aktywację chemiczną, dyfuzję w głąb sieci krystalicznej oraz reakcje chemiczne prowadzące do powstawania nowych faz lub roztworów stałych [2, 28]. Schemat mechanizmu dyfuzji pierwiastków w warstwie wierzchniej stali narzędziowej przedstawiono na Rys. 2.2.

Dyfuzja pierwiastków w stalach narzędziowych przebiega zgodnie z prawami opisującymi transport masy w stanie stałym, przy czym podstawowym czynnikiem napędowym procesu jest gradient stężenia dyfundującego pierwiastka w warstwie przypowierzchniowej [28,29]. Przebieg dyfuzji w czasie determinowany jest intensywnością przemieszczania się atomów w głąb materiału, co stanowi podstawę kinetyki wzrostu warstw dyfuzyjnych w procesach cieplno-chemicznych [29].

Rzeczywisty charakter dyfuzji w stalach narzędziowych jest jednak w istotnym stopniu modyfikowany przez skład chemiczny materiału, obecność defektów sieciowych oraz warunki energetyczne powierzchni, które wpływają na efektywną szybkość transportu masy. W stalach stopowych szczególną rolę odgrywają pierwiastki stopowe, takie jak chrom, molibden, wanad czy wolfram, wykazujące zdolność do tworzenia stabilnych związków z atomami dyfundującego pierwiastka. Prowadzi to do lokalnego „wychwytywania" dyfundujących atomów oraz ograniczenia ich swobodnego przemieszczania się w głąb sieci krystalicznej, co w konsekwencji skutkuje spowolnieniem kinetyki wzrostu warstw dyfuzyjnych i zmianą ich mikrostruktury [29-32].

Zależność grubości warstwy dyfuzyjnej od czasu procesu ma najczęściej charakter paraboliczny, co jest typowe dla procesów dyfuzyjnych zachodzących w stanie stałym. Efektywny współczynnik dyfuzji zależy od temperatury procesu oraz energii aktywacji dyfuzji, opisywanej równaniem Arrheniusa [29].



Rys. 2.2. Schemat mechanizmu dyfuzji pierwiastków w warstwie wierzchniej stali narzędziowej. Opracowanie własne na podstawie [29-31].

W procesach realizowanych z udziałem wyładowania jarzeniowego, takich jak azotowanie plazmowe, dodatkowym czynnikiem wpływającym na kinetykę dyfuzji jest bombardowanie powierzchni materiału jonami. Prowadzi ono do zwiększenia gęstości defektów sieciowych, lokalnego nagrzewania powierzchni oraz aktywacji chemicznej, co

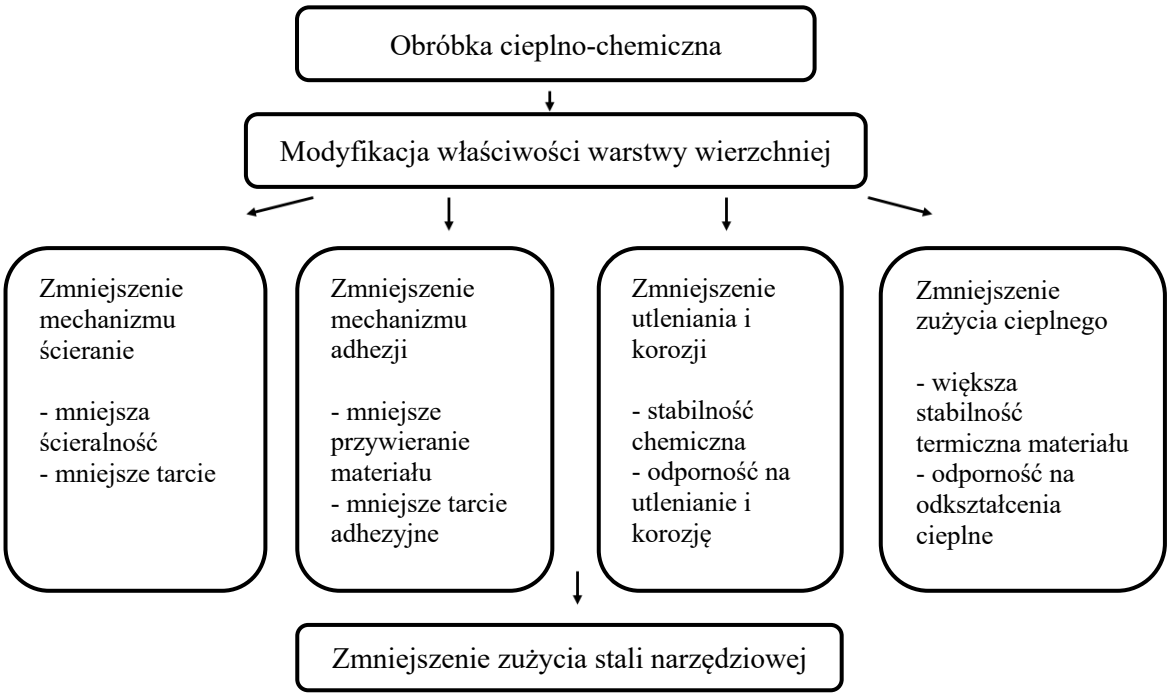
sprzyja intensyfikacji procesów dyfuzyjnych [32]. Przykładowy mechanizm dyfuzji azotu w procesie azotowania przedstawiono również schematycznie na Rys. 2.2

2.2.3. Wpływ obróbki cieplno-chemicznej na właściwości tribologiczne

Efektem obróbki cieplno-chemicznej jest powstanie warstwy wierzchniej o zmodyfikowanym składzie chemicznym, mikrostrukturze oraz właściwościach mechanicznych, co bezpośrednio przekłada się na zmianę charakteru procesów tribologicznych zachodzących w trakcie eksploatacji narzędzi. Zwiększenie twardości warstwy przypowierzchniowej prowadzi do ograniczenia intensywności zużycia ściernego, natomiast obecność drobnych wydzieleń faz umacniających sprzyja poprawie odporności na zużycie adhezyjne [2, 33, 34].

Jednocześnie istotnym aspektem jest wpływ obróbki cieplno-chemicznej na rozkład naprężeń własnych w warstwie wierzchniej. Właściwie zaprojektowany proces może prowadzić do powstania korzystnych naprężeń ściskających, które ograniczają inicjację i propagację pęknięć zmęczeniowych w warunkach obciążeń cyklicznych [26, 28, 35].

W literaturze [36-38] wskazuje się, że nadmierne zwiększenie twardości powierzchni, bez zapewnienia odpowiednich właściwości mechanicznych podłoża, w szczególności jego zdolności do przenoszenia obciążeń, może prowadzić do wzrostu kruchości warstwy wierzchniej i jej podatności na pękanie. Z tego względu coraz większą uwagę zwraca się na konieczność optymalizacji procesów cieplno-chemicznych pod kątem uzyskania kompromisu pomiędzy odpornością na zużycie a stabilnością mechaniczną warstwy (Rys. 2.3).



Rys. 2.3. Schemat wpływ obróbki cieplno-chemicznej na mechanizmy zużycia tribologicznego stali narzędziowych. Opracowanie własne na podstawie [35-38].

2.2.4. Znaczenie obróbki cieplno-chemicznej jako etapu przygotowawczego

W ostatnich latach obróbka cieplno-chemiczna coraz częściej traktowana jest nie jako samodzielna metoda poprawy właściwości użytkowych stali narzędziowych, lecz jako etap przygotowawczy pod dalsze modyfikacje powierzchniowe, w szczególności osadzanie powłok twardych metodami PVD i CVD [11, 39]. Wytworzona w tym procesie warstwa dyfuzyjna charakteryzuje się gradientowym rozkładem twardości i naprężeń, co sprzyja zwiększeniu zdolności przypowierzchniowej strefy materiału do przenoszenia obciążeń kontaktowych oraz ograniczeniu koncentracji naprężeń na granicy podłoże–powłoka oraz ograniczeniu koncentracji naprężeń na granicy podłoże–powłoka [40].

Warstwa dyfuzyjna stanowi warstwę podporową dla powłoki, zapewniając odpowiednie podparcie, zdolność do przenoszenia obciążeń kontaktowych oraz stabilizacji powłoki zewnętrznej w warunkach zmiennych obciążeń mechanicznych i cieplnych [26]. Obecność tej warstwy ogranicza ryzyko inicjacji pęknięć oraz odspajania powłoki, które w przypadku bezpośredniego osadzania powłok PVD lub CVD na nieutwardzonym podłożu stanowią jedną z głównych przyczyn przedwczesnego zużycia narzędzi [39].

Takie podejście umożliwia świadome projektowanie układów warstwowych, w których funkcje mechaniczne i tribologiczne są rozdzielone pomiędzy poszczególne warstwy: warstwa dyfuzyjna odpowiada za przenoszenie obciążeń kontaktowych oraz odporność zmęczeniową, natomiast zewnętrzna powłoka ochronna za ograniczenie tarcia, zużycia ściernego i adhezyjnego oraz oddziaływań chemicznych [11, 38, 41]. Rozwiązania te stanowią podstawę rozwoju nowoczesnych technologii hybrydowych, w tym układów typu DUPLEX, które zostaną szczegółowo omówione w dalszej części niniejszej pracy.

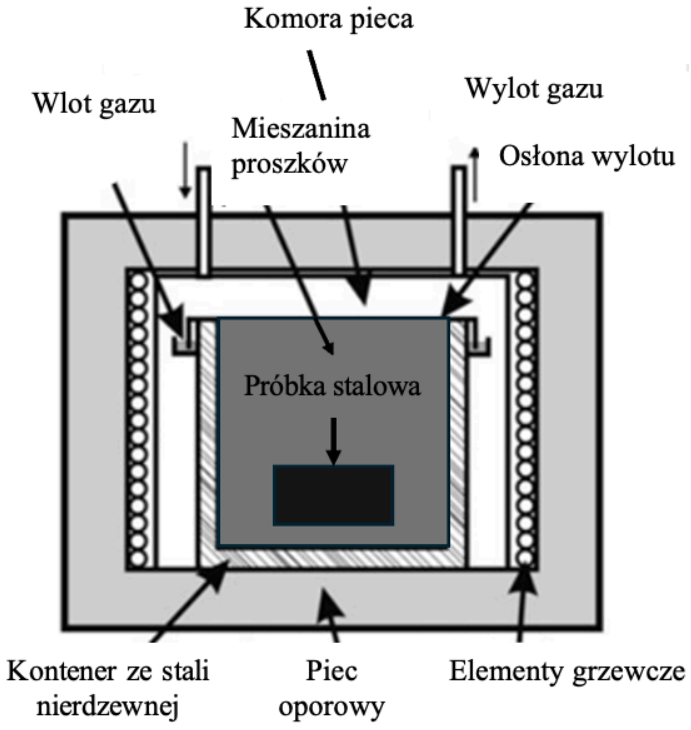
2.3. Borowanie dyfuzyjne stali narzędziowych

2.3.1. Ogólna charakterystyka procesu borowania dyfuzyjnego

Borowanie dyfuzyjne należy do grupy procesów obróbki cieplno-chemicznej, polegających na dyfuzyjnym nasyceniu warstwy wierzchniej stali atomami boru w podwyższonej temperaturze. Schemat ideowy procesu borowania dyfuzyjnego przedstawiono na Rys. 2.4. W wyniku procesu w strefie przypowierzchniowej materiału powstają twarde fazy borkowe żelaza oraz borki pierwiastków stopowych, charakteryzujące się bardzo wysoką twardością, wysoką odpornością na zużycie ścierne, a także zwiększoną odpornością na korozję oraz utlenianie w podwyższonej temperaturze [9, 15, 42].

Proces borowania realizowany jest najczęściej w temperaturze z zakresu 850–1050 °C, w środowisku zawierającym aktywne źródło boru. W zależności od zastosowanej technologii, atomy boru są transportowane do powierzchni materiału w postaci reaktywnych związków chemicznych, takich jak halogenki boru (np. BCl_3) lub związki powstające z udziałem aktywatorów (np. fluoroboranów), które ulegają rozkładowi, umożliwiając dyfuzję boru w głąb sieci krystalicznej żelaza [9, 43].

Borowanie dyfuzyjne wyróżnia się spośród innych procesów cieplno-chemicznych możliwością uzyskania najwyższych wartości twardości warstwy wierzchniej, często przekraczających 1800–2000 HV. Z tego względu proces ten znajduje zastosowanie przede wszystkim w przypadku narzędzi i elementów pracujących w warunkach intensywnego zużycia ściernego, erozyjnego oraz kontaktu z cząstkami twardymi [9, 42, 44-46].



Rys. 2.4. Schemat ideowy procesu borowania dyfuzyjnego stali narzędziowej [9].

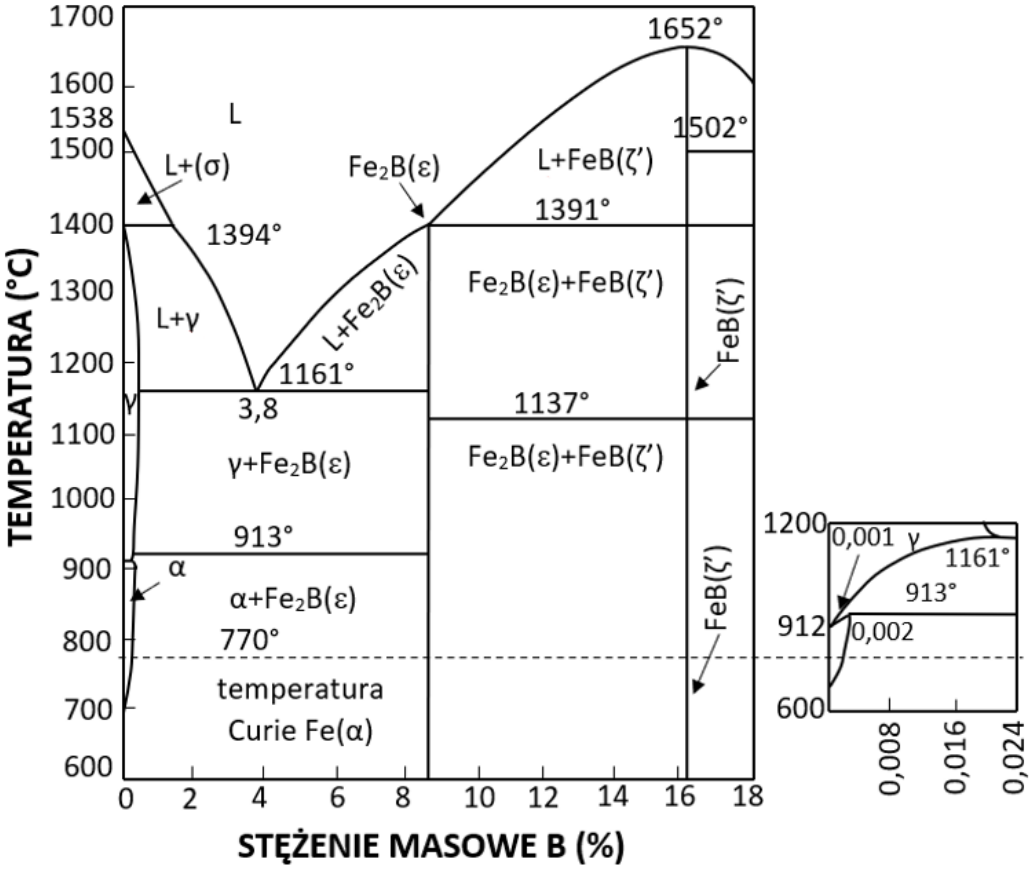
2.3.2. Układ fazowy żelazo–bor

Podstawą zrozumienia mechanizmu powstawania warstw borkowych jest analiza układu równowagi fazowej żelazo–bor (Rys. 2.5). W warunkach typowych dla procesów borowania dyfuzyjnego, w warstwie wierzchniej stali mogą powstawać dwie zasadnicze fazy borkowe: Fe_2B oraz FeB, różniące się zarówno składem chemicznym, jak i właściwościami mechanicznymi [9, 15].

Faza Fe_2B, stabilna przy niższych stężeniach boru, charakteryzuje się wysoką twardością oraz względnie korzystnym stosunkiem twardości do kruchości. Z kolei faza FeB, powstająca przy wyższym potencjale borującym, wykazuje jeszcze wyższą twardość, jednak cechuje się znaczną kruchością i podatnością na pękanie, szczególnie w warunkach obciążeń zmiennych [15, 47].

W praktyce technologicznej kluczowym zagadnieniem jest kontrola potencjału borującego oraz parametrów procesu w taki sposób, aby ograniczyć lub całkowicie wyeliminować udział fazy FeB na rzecz jednofazowej warstwy Fe_2B. Liczne badania wskazują,

że warstwy jednofazowe Fe_2B charakteryzują się znacznie wyższą trwałością eksploatacyjną w zastosowaniach narzędziowych [14, 42, 47].



Rys. 2.5. Fragment układu równowagi fazowej Fe-B [48].

2.3.3. Mikrostruktura i skład fazowy warstw borowanych

Mikrostruktura warstw borkowych wytwarzanych w procesie borowania dyfuzyjnego jest silnie uzależniona od składu chemicznego stali, temperatury i czasu procesu, aktywności boru w ośrodku borującym oraz zastosowanej metody borowania [48-51]. Schematyczną mikrostrukturę warstwy borkowej typu Fe_2B/FeB na podłożu stalowym przedstawiono na Rys. 2.6. W stalach niskostopowych i niestopowych warstwy borkowe charakteryzują się typową iglastą, zębatą morfologią frontu wzrostu, wynikającą z anizotropowego wzrostu kryształów borków żelaza wzdłuż określonych kierunków krystalograficznych, głównie osi [001] fazy Fe_2B [52]. Taki sposób wzrostu prowadzi do powstawania nieregularnej granicy warstwa–podłoże, sprzyjającej mechanicznemu zakotwieniu warstwy w materiale rodzimym, jednak

jednocześnie powodującej lokalną koncentrację naprężeń w obszarach wierzchołków iglastych wydzieleń borków żelaza [56, 59].

Iglasta morfologia warstwy borkowej korzystnie wpływa na jej przyczepność do podłoża stalowego, lecz w przypadku struktur dwufazowych FeB/Fe_2B sprzyja akumulacji naprężeń wynikających z różnic w stechiometrii, współczynnikach rozszerzalności cieplnej oraz właściwościach mechanicznych obu faz [49, 52, 59, 60]. Zjawisko to zwiększa podatność warstwy na inicjację i propagację pęknięć, szczególnie podczas chłodzenia po procesie borowania oraz w warunkach obciążeń kontaktowych i udarowych [47, 55, 61, 62]. W konsekwencji nawet warstwy o znacznej grubości mogą wykazywać ograniczoną trwałość eksploatacyjną, jeśli ich budowa fazowa i morfologia nie są odpowiednio kontrolowane [63, 64].

Jedną z najbardziej znanych klasyfikacji mikrostruktury warstw borkowych opracowali Worosznin i Lajchowicz, którzy wyróżnili 14 typów struktur, podzielonych na grupy podstawowe oraz struktury przejściowe, uwzględniając budowę fazową, morfologię warstwy oraz ciągłość stref borkowych. W późniejszych opracowaniach proponowano również uproszczone klasyfikacje, obejmujące osiem lub dziewięć charakterystycznych modeli mikrostruktury [9, 15]. Różnice te dotyczą zarówno liczby i rozmieszczenia faz borkowych, jak i kształtu frontu wzrostu, ciągłości warstwy oraz obecności stref przejściowych pomiędzy warstwą a podłożem. W zależności od warunków procesu możliwe jest wytworzenie warstw jednofazowych Fe_2B o jednorodnej mikrostrukturze, warstw dwufazowych FeB/Fe_2B o wyraźnej lub rozmytej granicy faz, struktur wielostrefowych wynikających z gradientu stężenia boru, a także warstw zawierających wydzielenia borków stopowych lub obszary o zaburzonej ciągłości [46, 52, 66-67].

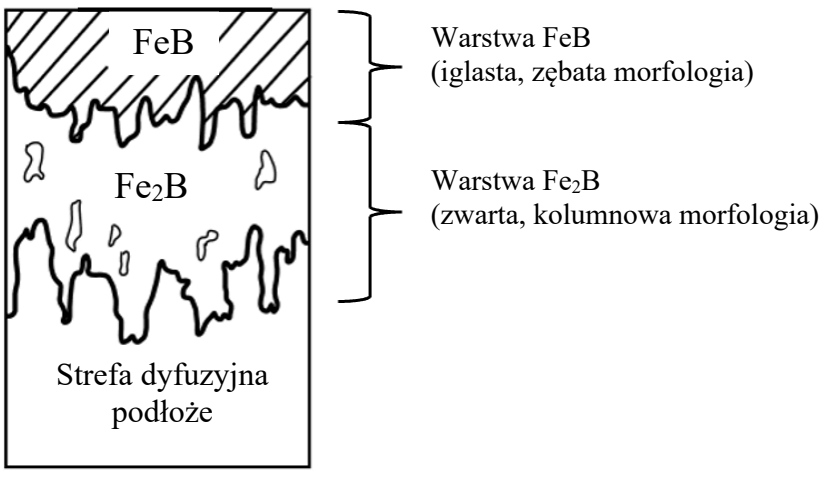
W stalach wysokostopowych, zawierających znaczne ilości chromu, molibdenu, wanadu czy wolframu, obserwuje się wyraźne spłaszczenie frontu wzrostu warstwy borkowej oraz ograniczenie jej całkowitej grubości [68-71]. Zjawisko to wynika z hamowania dyfuzji boru przez pierwiastki stopowe, które sprzyjają tworzeniu stabilnych węglików i borków stopowych oraz modyfikują kinetykę wzrostu faz FeB i Fe_2B. W rezultacie warstwy borowane na stalach wysokostopowych charakteryzują się bardziej zwartą, mniej rozwiniętą morfologią, co z jednej strony ogranicza koncentrację naprężeń, lecz z drugiej prowadzi do obniżenia efektywnej grubości warstwy ochronnej [72-75].

Istotnym elementem oceny mikrostruktury warstw borowanych jest analiza ich składu fazowego, prowadzona najczęściej z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Metoda ta umożliwia jednoznaczną identyfikację obecnych faz borkowych oraz ocenę ich udziału

ilościowego, co ma kluczowe znaczenie dla przewidywania właściwości eksploatacyjnych warstwy [71, 76]. Dane literaturowe [77-79] jednoznacznie wskazują, że nawet niewielki udział fazy FeB może istotnie obniżać odporność warstwy na pękanie i odpryskiwanie, ze względu na jej wysoką kruchość i skłonność do akumulacji naprężeń własnych.

Zróżnicowana budowa mikrostrukturalna warstw borowanych znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w ich właściwościach mechanicznych i tribologicznych [68, 77-79]. Warstwy jednofazowe Fe_2B o jednorodnej strukturze wykazują korzystne połączenie bardzo wysokiej twardości z relatywnie dobrą odpornością na pękanie, natomiast struktury wielofazowe i wielostrefowe, zwłaszcza zawierające fazę FeB lub lokalne defekty ciągłości, cechują się podwyższoną kruchością i zwiększoną skłonnością do uszkodzeń pod wpływem obciążeń cyklicznych [80,81]. Z tego względu jakość warstwy borkowej powinna być oceniana nie tylko na podstawie jej grubości, lecz przede wszystkim z uwzględnieniem jej morfologii, składu fazowego i ciągłości [82].

Na kształtowanie końcowej mikrostruktury warstw borowanych istotny wpływ mają również warunki chłodzenia po zakończeniu procesu dyfuzyjnego oraz ewentualne obróbki cieplne następcze [80, 81, 83]. Powolne chłodzenie sprzyja relaksacji naprężeń własnych, jednak może prowadzić do dalszego wzrostu fazy FeB na powierzchni warstwy, natomiast szybkie chłodzenie zwiększa ryzyko powstawania pęknięć poprzecznych i odspojeń [84, 85]. W przypadku stali narzędziowych i wysokostopowych coraz częściej stosuje się złożone sekwencje technologiczne, obejmujące borowanie z następczym hartowaniem lub odpuszczaniem, których celem jest stabilizacja mikrostruktury warstwy borkowej oraz poprawa jej trwałości eksploatacyjnej [86-88].



Rys. 2.6. Schematyczna mikrostruktura warstwy borkowej typu Fe_2B/FeB na podłożu stalowym [48].

2.3.4. Wpływ składu chemicznego stali na kinetykę wzrostu warstw borkowych

Kinetyka wzrostu warstw borkowych wytwarzanych w procesie borowania dyfuzyjnego ma charakter dyfuzyjny i w pierwszym przybliżeniu może być opisywana zależnością paraboliczną, analogicznie do innych procesów cieplno-chemicznych zachodzących w stanie stałym. Oznacza to, że grubość warstwy borkowej jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu procesu, przy założeniu stałej temperatury oraz niezmiennej aktywności boru w ośrodku borującym. W praktyce przemysłowej wzrost grubości warstwy jest funkcją zarówno czasu, jak i temperatury procesu, przy czym efektywna szybkość wzrostu w istotnym stopniu zależy od składu chemicznego stali, co potwierdzają liczne wyniki badań eksperymentalnych [53, 67].

Pierwiastki stopowe, takie jak chrom, molibden, wanad i wolfram, wykazują silne powinowactwo chemiczne do boru oraz zdolność do tworzenia stabilnych borków o wysokiej energii wiązania i temperaturze topnienia. W trakcie procesu borowania pierwiastki te mogą prowadzić do powstawania lokalnych wydzieleń borków stopowych lub wzbogacenia obszarów przyfrontowych w składniki stopowe, co skutkuje obniżeniem efektywnego współczynnika dyfuzji boru. W konsekwencji stale wysokostopowe charakteryzują się wolniejszym przyrostem grubości warstwy borkowej oraz wyraźnie odmienną kinetyką wzrostu w porównaniu do stali niskostopowych [49, 52, 89-91].

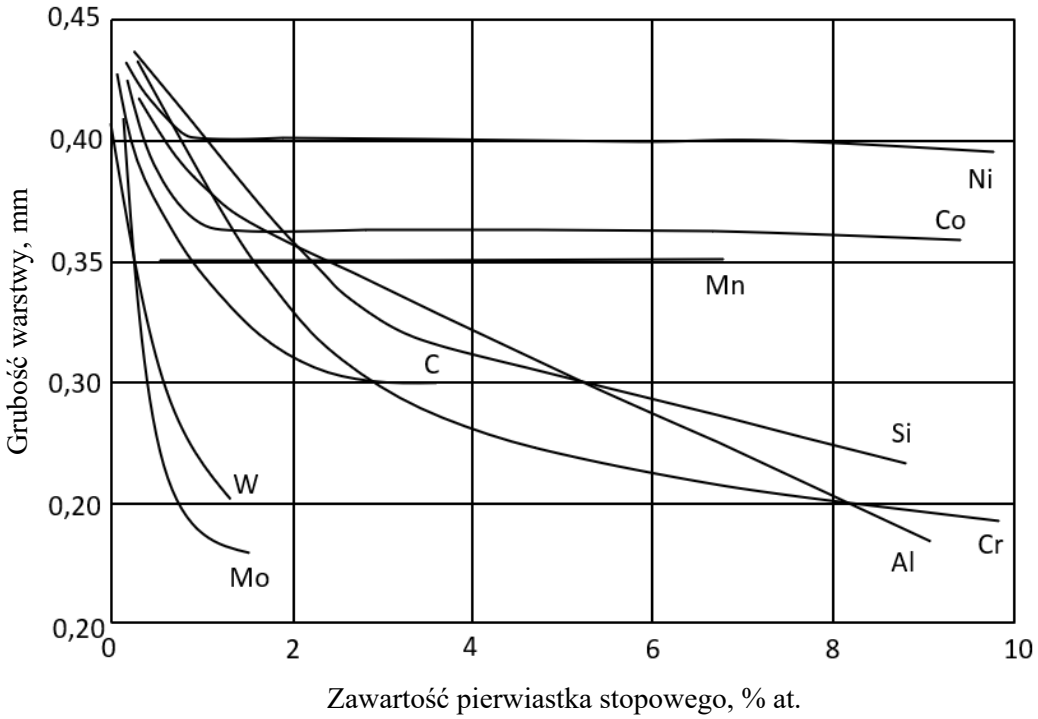
Zależności te znajdują potwierdzenie na Rys. 2.7, który przedstawia wpływ zawartości wybranych pierwiastków stopowych w stopie żelaza na grubość warstwy borowanej FeB + Fe_2B. Wraz ze wzrostem zawartości takich pierwiastków jak chrom, molibden, wolfram, glin czy krzem obserwuje się zmniejszenie grubości warstwy borkowej, co wynika z ograniczenia szybkości dyfuzji boru oraz spowolnienia kinetyki wzrostu warstwy. Natomiast nikiel, kobalt i mangan wykazują znacznie słabszy wpływ na ograniczenie wzrostu warstwy borkowej, dzięki czemu uzyskiwane grubości warstw pozostają na relatywnie wysokim poziomie [49, 52, 58].

Wpływ składu chemicznego stali na kinetykę wzrostu warstwy borkowej nie ogranicza się wyłącznie do zmian jej grubości, lecz obejmuje również istotne modyfikacje budowy fazowej oraz właściwości mechanicznych. Obecność chromu, molibdenu czy wanadu sprzyja powstawaniu warstw o większym udziale borków stopowych oraz bardziej zwartej mikrostrukturze, co prowadzi do wzrostu twardości, ale jednocześnie może zwiększać kruchość warstwy i jej podatność na pękanie [49, 56, 58]. Zależności te są szczególnie istotne w

kontekście obciążeń kontaktowych, gdzie decydujące znaczenie ma nie tylko twardość warstwy, lecz także jej zdolność do przenoszenia naprężeń bez inicjacji uszkodzeń [62, 78].

Z technologicznego punktu widzenia obserwowane zróżnicowanie kinetyki wzrostu i morfologii warstw borkowych ma istotne znaczenie aplikacyjne. Odpowiedni dobór gatunku stali umożliwia częściową kontrolę grubości i struktury warstwy borkowej bez konieczności istotnej zmiany parametrów procesu. Jednocześnie jednak zbyt wysoka zawartość pierwiastków stopowych może prowadzić do znacznego ograniczenia efektywności borowania, co w praktyce wymusza stosowanie wyższych temperatur lub dłuższych czasów wygrzewania w celu uzyskania warstw o wymaganych parametrach geometrycznych i użytkowych [49, 52, 92].

W literaturze [52, 66, 67] zagadnienie wpływu pierwiastków stopowych na kinetykę wzrostu, budowę mikrostrukturalną oraz właściwości warstw borkowych było przedmiotem licznych, szczegółowych analiz, obejmujących zarówno badania eksperymentalne, jak i modele kinetyczne wzrostu warstw. Wyniki tych prac jednoznacznie wskazują, że skład chemiczny stali stanowi jeden z kluczowych czynników determinujących mechanizm wzrostu warstwy borkowej.



Rys. 2.7. Wpływ zawartości wybranych pierwiastków stopowych w stopie żelaza na grubość warstwy borowanej FeB + Fe_2B [58].

2.3.5. Metody borowania dyfuzyjnego

W praktyce przemysłowej stosowanych jest kilka podstawowych metod borowania dyfuzyjnego, różniących się sposobem dostarczania boru do powierzchni materiału oraz warunkami realizacji procesu. Do najczęściej stosowanych należą: borowanie pastowe, borowanie proszkowe oraz rzadziej - borowanie gazowe [15, 42, 93]. Schemat porównawczy podstawowych metod borowania dyfuzyjnego przedstawiono na Rys. 2.8.

Borowanie pastowe polega na nanoszeniu na powierzchnię elementu specjalnie przygotowanej pasty zawierającej związki boru, aktywatory chemiczne oraz lepiszcza umożliwiające równomierne rozprowadzenie mieszaniny i jej adhezję do podłoża. Jako źródła boru w pastach borujących najczęściej stosuje się bor amorficzny, węglik boru, borany metali alkalicznych lub ich mieszaniny, natomiast rolę aktywatorów pełnią zazwyczaj halogenki lub fluoroborany metali alkalicznych, takie jak $NaBF_4$, KBF_4 lub NH_4BF_4. Aktywatory te ulegają rozkładowi w temperaturze procesu, prowadząc do powstania lotnych związków boru o wysokiej aktywności chemicznej, co umożliwia jego dyfuzję do stali [43, 70, 92].

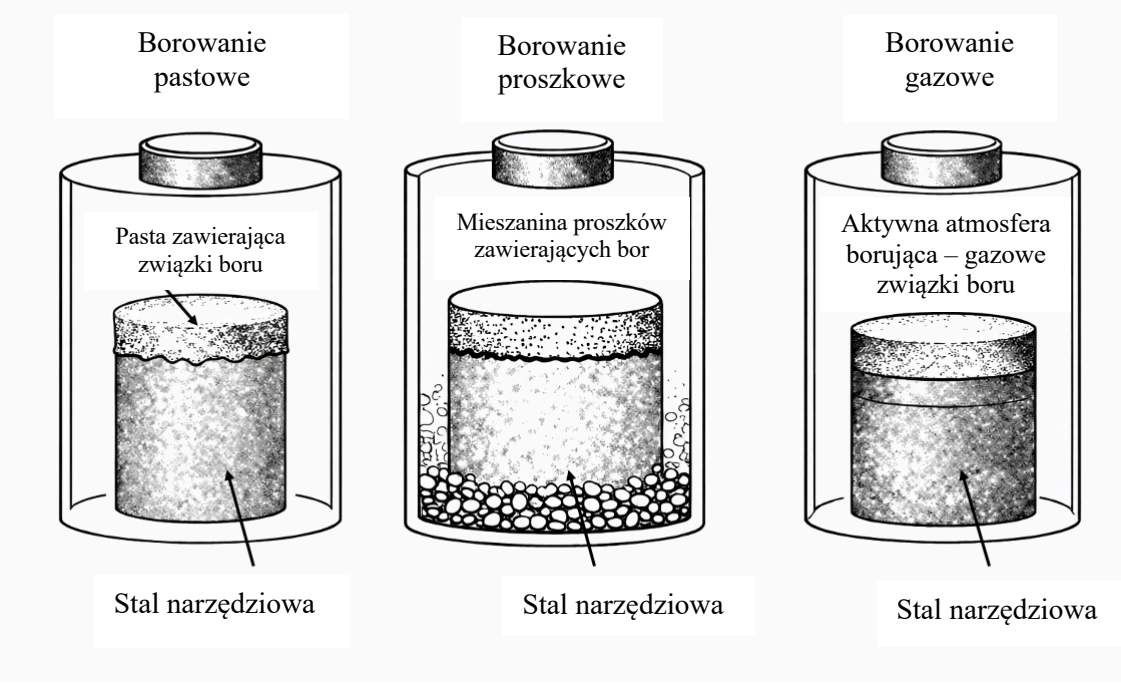
Skład pasty borującej oraz stosunek ilościowy poszczególnych składników mają istotny wpływ na kinetykę wzrostu warstwy borkowej oraz jej budowę mikrostrukturalną. Wysoka zawartość aktywatora sprzyja zwiększeniu aktywności boru i intensyfikacji procesu, jednak może prowadzić do powstawania warstw dwufazowych FeB/Fe_2B a w konsekwencji do wzrostu kruchości warstwy. Z kolei pasty o niższej aktywności boru umożliwiają uzyskanie cieńszych, bardziej jednorodnych warstw, często o przewadze fazy Fe_2B. Borowanie pastowe umożliwia selektywne borowanie wybranych obszarów elementu, co stanowi jego istotną zaletę, jednak w przypadku elementów o złożonej geometrii lub dużych powierzchniach może prowadzić do niejednorodności grubości warstwy, wynikającej z nierównomiernej dystrybucji pasty oraz lokalnych różnic w aktywności boru [42, 91, 93].

Borowanie proszkowe (metodą kontaktowo-gazową) realizowane jest w ośrodkach stałych, najczęściej na bazie węglika boru, boru amorficznego lub mieszanin tych składników, z dodatkiem aktywatorów chemicznych oraz obojętnych wypełniaczy. Typowy skład proszku borującego obejmuje źródło boru, aktywator (najczęściej halogenki lub fluoroborany metali alkalicznych) oraz wypełniacz, taki jak Al_2O_3 lub SiC, którego zadaniem jest stabilizacja mieszaniny oraz kontrola jej reaktywności. Dobór rodzaju i uziarnienia proszku ma kluczowe znaczenie dla przebiegu procesu borowania i właściwości otrzymanej warstwy [42, 91, 93].

Rodzaj zastosowanego proszku borującego wpływa bezpośrednio na kinetykę wzrostu warstwy borkowej, jej grubość oraz budowę fazową. Drobnoziarniste proszki o wysokiej zawartości aktywnego boru sprzyjają intensywnemu wzrostowi warstwy i zwiększonemu udziałowi fazy FeB, natomiast mieszaniny o niższej aktywności boru oraz większym udziale wypełniaczy umożliwiają uzyskanie bardziej jednorodnych warstw jednofazowych Fe_2B. Dodatkowo obecność wypełniaczy ogranicza lokalne przegrzewanie i zapewnia bardziej równomierny transport boru do powierzchni elementu, co jest szczególnie istotne w przypadku borowania elementów o dużych gabarytach lub skomplikowanej geometrii [70, 80, 92, 93].

Borowanie proszkowe charakteryzuje się dobrą powtarzalnością procesu oraz możliwością jednoczesnej obróbki wielu elementów, co sprawia, że metoda ta znajduje szerokie zastosowanie w warunkach półprzemysłowych i przemysłowych. Jednocześnie jednak kontrola lokalnej aktywności boru jest w tej metodzie ograniczona, co utrudnia selektywne borowanie i może prowadzić do powstawania warstw o zróżnicowanej grubości w strefach o odmiennym dostępie do ośrodka borującego. Z tego względu w praktyce przemysłowej skład proszku oraz parametry procesu są dobierane w taki sposób, aby zapewnić kompromis pomiędzy intensywnością borowania, jednorodnością warstwy oraz jej właściwościami eksploatacyjnymi [42, 70, 91, 93].

Borowanie gazowe, prowadzone z wykorzystaniem gazowych związków boru, umożliwia bardzo precyzyjne sterowanie potencjałem borującym oraz składem fazowym warstwy. Mimo licznych zalet technicznych metoda ta nie znalazła szerokiego zastosowania przemysłowego ze względu na konieczność stosowania toksycznych i silnie reaktywnych gazów boronośnych (m.in. BCl_3 i B_2H_6), wymagających specjalistycznych instalacji technologicznych oraz rygorystycznych procedur bezpieczeństwa. W konsekwencji borowanie gazowe wykorzystywane jest głównie w badaniach laboratoryjnych i specjalistycznych aplikacjach przemysłowych [9, 42, 66, 91].



Rys. 2.8. Schemat porównawczy metod borowania dyfuzyjnego: pastowej, proszkowej i gazowe. Opracowanie własne na podstawie [9].

2.3.6. Zastosowanie warstw borkowych w technice narzędziowej

Warstwy borkowe znajdują zastosowanie przede wszystkim w narzędziach i elementach maszyn pracujących w warunkach intensywnego zużycia ściernego i adhezyjnego, takich jak matryce kuźnicze, ciągadła, wykrojniki, narzędzia do obróbki plastycznej na zimno oraz elementy eksploatowane w kontakcie z materiałami abrazyjnymi [49]. Bardzo wysoka twardość warstw borkowych, często przekraczająca 1800–2000 HV, umożliwia istotne wydłużenie okresu eksploatacji narzędzi wykonanych ze stali narzędziowych w porównaniu do niepokrywanych, a także w wielu przypadkach w stosunku do klasycznych metod obróbki cieplno-chemicznej [57, 58, 76, 77]. Materiały techniczne firmy BorTec wskazują ponadto, że w porównaniu z azotowaniem borowanie zapewnia wyższą twardość warstwy oraz większą odporność na zużycie ścierne i erozyjne, natomiast azotowanie jest korzystniejsze w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności zmęczeniowej oraz odporności na obciążenia dynamiczne. Oznacza to, że dobór odpowiedniej metody obróbki cieplno-chemicznej powinien być uzależniony od warunków eksploatacji narzędzia oraz dominującego mechanizmu jego zużycia [94].

W przypadku stali narzędziowych istotną zaletą warstw borkowych jest ich wysoka odporność na zużycie ścierne, wynikająca zarówno z bardzo dużej twardości faz borkowych, jak i ich stabilności termicznej [74, 78, 79]. Warstwy Fe_2B wykazują dobrą odporność na odpuszczanie i zachowują wysoką twardość w podwyższonych temperaturach roboczych, co ma szczególne znaczenie w narzędziach pracujących w warunkach tarcia i lokalnego nagrzewania. Dodatkowo warstwy borkowe charakteryzują się niskim współczynnikiem tarcia w porównaniu do podłoża stalowego, co sprzyja ograniczeniu intensywności zużycia oraz zmniejszeniu sił kontaktowych podczas pracy narzędzi [62, 63, 74, 87].

Jednocześnie dane literaturowe [56-58, 62] jednoznacznie wskazują na ograniczoną odporność warstw borkowych na obciążenia udarowe i zmęczeniowe, zwłaszcza w przypadku warstw dwufazowych zawierających fazę FeB, charakteryzującą się wysoką kruchością i skłonnością do pękania. W stalach narzędziowych, które często pracują pod zmiennymi obciążeniami mechanicznymi, obecność fazy FeB może prowadzić do inicjacji mikropęknięć na granicy warstwa–podłoże oraz do odpryskiwania fragmentów warstwy borkowej, co w konsekwencji ogranicza jej przydatność w zastosowaniach dynamicznych [55, 56, 58, 73].

Istotnym czynnikiem determinującym właściwości warstw borkowych na stalach narzędziowych jest ich grubość oraz budowa i skład fazowy. Cienkie, jednofazowe warstwy Fe_2B o jednorodnej mikrostrukturze wykazują znacznie lepszą odporność na pękanie niż grube warstwy dwufazowe FeB/Fe_2B. Z tego względu w praktyce przemysłowej coraz częściej dąży się do precyzyjnej kontroli parametrów borowania w celu ograniczenia lub całkowitej eliminacji fazy FeB, zwłaszcza w przypadku narzędzi narażonych na obciążenia zmienne i udarowe [76, 80, 83].

W odniesieniu do stali narzędziowych coraz większe znaczenie przypisuje się również wpływowi warstw borkowych na właściwości zmęczeniowe i odporność na pękanie podłoża. Proces borowania, prowadzony w wysokiej temperaturze, może prowadzić do zmian strukturalnych w strefie przypowierzchniowej oraz do powstawania naprężeń własnych, które w niektórych przypadkach obniżają wytrzymałość zmęczeniową narzędzia. Zjawisko to wymaga szczególnej uwagi przy projektowaniu procesu borowania stali narzędziowych, zwłaszcza w przypadku narzędzi o złożonej geometrii i wysokich wymaganiach wytrzymałościowych [73, 81, 91].

Z powyższych względów borowanie stali narzędziowych coraz częściej traktowane jest nie jako końcowa metoda modyfikacji powierzchni, lecz jako etap przygotowawczy pod dalsze procesy inżynierii powierzchni. Szczególne zainteresowanie budzą układy hybrydowe oraz warstwy typu DUPLEX, w których warstwa borkowa stanowi twardą warstwę podporową dla

kolejnych powłok, takich jak powłoki PVD, CVD lub azotkowe warstwy dyfuzyjne. Takie rozwiązania umożliwiają połączenie bardzo wysokiej odporności na zużycie ścierne warstw borkowych z poprawioną odpornością na pękanie i obciążenia dynamiczne, co znacząco rozszerza zakres zastosowań borowania w odniesieniu do stali narzędziowych [39, 86, 87, 95-96].

2.4. Powłoki typu DUPLEX

2.4.1. Ogólna charakterystyka powłok typu DUPLEX

Powłoki typu DUPLEX stanowią zaawansowane rozwiązanie w zakresie inżynierii warstwy wierzchniej, polegające na sekwencyjnym łączeniu obróbki cieplno-chemicznej z osadzaniem cienkich powłok ochronnych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Schemat ideowy układu typu DUPLEX przedstawiono na Rys. 2.9. W klasycznym układzie powłok typu DUPLEX warstwa dyfuzyjna, uzyskana w procesie azotowania lub węgloazotowania, pełni funkcję podłoża o podwyższonej twardości oraz zwiększonej odporności na odkształcenia plastyczne i przenoszenie obciążeń kontaktowych, natomiast zewnętrzna powłoka PVD odpowiada za bezpośredni kontakt tribologiczny oraz ochronę powierzchni przed zużyciem [39, 95].

W praktyce przemysłowej najczęściej stosowane są układy powłok DUPLEX składające się z warstwy dyfuzyjnej powstającej w procesie azotowania z nakładaniem powłok typu TiN/CrN lub TiAlN/AlCrN i są, szeroko wykorzystywane w odniesieniu do stali narzędziowych do pracy na zimno i na gorąco. Warstwa azotowana zapewnia gradientowy rozkład twardości oraz zwiększa odporność podłoża na odkształcenia plastyczne pod obciążeniami kontaktowymi, natomiast powłoki TiN i CrN charakteryzują się wysoką twardością, dobrą adhezją do podłoża oraz wysoką odpornością na zużycie adhezyjne i ścierne. Układy te znajdują zastosowanie m.in. w wykrojnikach, matrycach do tłoczenia, narzędziach do obróbki plastycznej na zimno oraz elementach maszyn pracujących w warunkach tarcia suchego i granicznego [39, 95-97].

W przypadku narzędzi pracujących w podwyższonych temperaturach, takich jak matryce kuźnicze, stemple do kucia na gorąco oraz narzędzia do odlewania ciśnieniowego, szczególne znaczenie mają układy DUPLEX z powłokami TiAlN oraz AlCrN. Powłoki te wykazują wysoką stabilność termiczną, odporność na utlenianie oraz zdolność do tworzenia

ochronnych warstw tlenkowych podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze. W połączeniu z warstwą azotowaną umożliwiają one istotne zwiększenie odporności narzędzi na zużycie cieplno-mechaniczne oraz zmęczenie termiczne, co zostało potwierdzone w licznych badaniach tribologicznych i eksploatacyjnych [39, 87, 96].

Coraz większe zainteresowanie budzą również układy DUPLEX, w których warstwa dyfuzyjna jest wytwarzana w procesie borowania dyfuzyjnego lub azotoborowania, a następnie na jej powierzchni osadzana jest metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) cienka powłoka ochronna. W odniesieniu do stali narzędziowych szczególnie często analizowane są układy z powłokami TiN oraz TiAlN. Powłoka TiN zapewnia wysoką twardość, dobrą odporność na zużycie ścierne i adhezyjne oraz korzystne właściwości tribologiczne, natomiast powłoka TiAlN dzięki wysokiej stabilności termicznej i odporności na utlenianie znajduje zastosowanie przede wszystkim w narzędziach pracujących w podwyższonych temperaturach. Połączenie warstwy borkowej z powłokami TiN lub TiAlN pozwala wykorzystać efekt synergii wynikający z połączenia bardzo wysokiej twardości i odporności na zużycie ścierne warstwy dyfuzyjnej z wysoką odpornością tribologiczną oraz ochronnymi właściwościami powłoki PVD [61, 63, 64]. W literaturze opisywane są również układy wykorzystujące powłoki CrN oraz AlCrN, przeznaczone do pracy w zróżnicowanych warunkach tribologicznych i cieplnych [39, 86, 87]. Układy tego typu znajdują zastosowanie przede wszystkim w narzędziach pracujących w warunkach intensywnego zużycia abrazyjnego, takich jak ciągadła, matryce do przeciągania, narzędzia do prasowania proszków metalicznych oraz elementy formujące materiały wysokoabrazyjne [39, 86, 87].

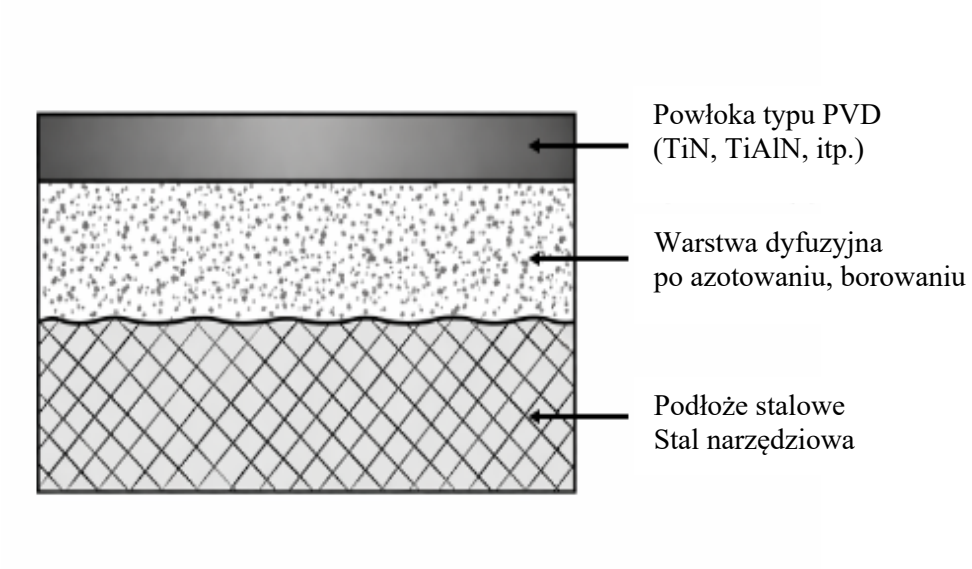
W kontekście stali narzędziowych kluczowym zagadnieniem przy projektowaniu układów DUPLEX jest zapewnienie odpowiedniej adhezji powłoki PVD do międzywarstwy dyfuzyjnej oraz ograniczenie niekorzystnych gradientów naprężeń na granicy warstw. Warstwa dyfuzyjna wprowadza korzystny gradient twardości oraz zwiększa odporność strefy przypowierzchniowej na odkształcenia plastyczne, zapewniając odpowiednie podparcie mechaniczne dla powłoki PVD, jednak jednocześnie może generować naprężenia własne oraz zwiększać chropowatość powierzchni, co ma bezpośredni wpływ na trwałość powłoki PVD [62, 63]. Właściwy dobór parametrów obróbki dyfuzyjnej oraz warunków osadzania PVD jest zatem kluczowy dla uzyskania efektu synergii pomiędzy warstwami.

W licznych pracach [39, 62, 96] wykazano, że układy DUPLEX charakteryzują się istotnie wyższą odpornością na zużycie oraz dłuższą trwałością eksploatacyjną w porównaniu do samych powłok PVD osadzanych bezpośrednio na stali narzędziowej. Wynika to z faktu, że warstwa dyfuzyjna skutecznie ogranicza lokalne ugięcia podłoża i koncentrację naprężeń, które

w przypadku cienkich powłok PVD prowadzą do ich przedwczesnego pękania i odpryskiwania. Efekt ten jest szczególnie widoczny w warunkach wysokich nacisków kontaktowych i obciążeń cyklicznych.

Istotnym zagadnieniem w przypadku układów DUPLEX z warstwami borkowymi jest również wpływ parametrów procesu PVD na stabilność mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej. Wysoka temperatura osadzania oraz intensywne bombardowanie jonami mogą prowadzić do relaksacji naprężeń, częściowej przemiany fazowej lub degradacji struktury warstwy borkowej, zwłaszcza w przypadku warstw o znacznej grubości [86, 87]. Z tego względu w literaturze [87, 96] zaleca się stosowanie powłok PVD osadzanych w możliwie niskiej temperaturze oraz o zoptymalizowanej grubości, zapewniającej ochronę tribologiczną bez nadmiernego obciążania podwarstwy.

W świetle przedstawionych danych układy typu DUPLEX należy traktować jako rozwiązania systemowe, w których o końcowych właściwościach decyduje wzajemne oddziaływanie poszczególnych warstw, a nie ich indywidualne cechy. Odpowiednio zaprojektowane układy DUPLEX umożliwiają istotne zwiększenie trwałości narzędzi ze stali narzędziowych, ograniczenie kosztów eksploatacyjnych oraz poprawę niezawodności procesów technologicznych [39, 91, 95]. Zagadnienia te stanowią bezpośrednie tło dla badań własnych przedstawionych w dalszej części niniejszej pracy.



Rys. 2.9. Schemat ideowy układu typu DUPLEX: podłoże stalowe – warstwa dyfuzyjna – powłoka PVD. Opracowanie własne na podstawie [39].

W literaturze [39, 95] podkreśla się, że skuteczność układów typu DUPLEX wynika z efektu synergii, którego nie można uzyskać przy zastosowaniu pojedynczych technologii powierzchniowych. Właściwie zaprojektowany układ warstwowy umożliwia znaczące

wydłużenie trwałości eksploatacyjnej narzędzi w porównaniu zarówno do warstw dyfuzyjnych, jak i samodzielnych powłok PVD [39, 93, 95-96].

2.4.2. Charakterystyka procesu azotowania jako etapu przygotowawczego

Azotowanie jest najczęściej stosowanym procesem obróbki cieplno-chemicznej wykorzystywanym jako etap przygotowawczy w układach powłok typu DUPLEX. Proces ten polega na dyfuzyjnym nasyceniu warstwy wierzchniej stali atomami azotu, prowadząc do powstania warstwy dyfuzyjnej oraz – w zależności od warunków procesu – ewentualnej strefy związków azotkowych [11, 13, 26, 35].

Z punktu widzenia zastosowań w układach DUPLEX kluczowe znaczenie ma możliwość kształtowania mikrostruktury warstwy azotowanej w taki sposób, aby uzyskać wyłącznie warstwę dyfuzyjną, pozbawioną kruchej strefy związków. Tego typu warstwa charakteryzuje się wysoką zdolnością do przenoszenia obciążeń kontaktowych, korzystnym rozkładem naprężeń własnych oraz dobrą kompatybilnością z powłokami PVD [19, 20, 39, 98].

Warstwa dyfuzyjna, wzbogacona w azot, wykazuje zwiększoną twardość w porównaniu do materiału rdzenia, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej plastyczności. Gradientowy rozkład właściwości mechanicznych w strefie przypowierzchniowej (Rys.2.10), umożliwia skuteczne przenoszenie obciążeń kontaktowych oraz ogranicza koncentrację naprężeń na granicy warstwa–podłoże, co w istotnym stopniu zmniejsza ryzyko pękania i odpryskiwania cienkich powłok PVD w warunkach obciążeń kontaktowych i zmęczeniowych [99].

Azotowanie jest jednym z najczęściej stosowanych procesów cieplno-chemicznych modyfikacji powierzchni stali narzędziowych i konstrukcyjnych, polegającym na dyfuzyjnym wprowadzaniu azotu do warstwy wierzchniej materiału w podwyższonej temperaturze. W zależności od warunków technologicznych oraz zastosowanego medium azotującego wyróżnia się kilka podstawowych metod azotowania, różniących się mechanizmem transportu azotu, kinetyką procesu oraz właściwościami uzyskiwanych warstw [12, 13, 26, 35].

Najstarszą i wciąż szeroko stosowaną metodą jest azotowanie gazowe, realizowane w atmosferze amoniaku lub mieszanin gazowych zawierających azot. Proces ten prowadzi do powstania charakterystycznej warstwy związków azotkowych na powierzchni oraz strefy dyfuzyjnej o gradientowym rozkładzie twardości. Azotowanie gazowe umożliwia uzyskanie stosunkowo grubych warstw dyfuzyjnych, jednak charakteryzuje się ograniczoną precyzją kontroli składu fazowego warstwy wierzchniej oraz długimi czasami procesu [28, 35, 100].

Kolejną grupę stanowią procesy azotowania jarzeniowego, określane również jako azotowanie plazmowe, w których źródłem aktywnego azotu jest plazma generowana w warunkach obniżonego ciśnienia. Metoda ta umożliwia precyzyjną kontrolę temperatury, składu atmosfery oraz energii jonów azotu, co pozwala na kształtowanie mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej oraz ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie warstwy związków azotkowych. Azotowanie jonowe jest szczególnie przydatne w przypadku stali narzędziowych oraz elementów o złożonej geometrii, a także w zastosowaniach wymagających wysokiej powtarzalności procesu [101-103].

Coraz częściej stosowaną metodą jest również azotowanie w kąpielach solnych, realizowane z wykorzystaniem stopionych soli zawierających związki azotu. Proces ten charakteryzuje się wysoką intensywnością wprowadzania azotu oraz stosunkowo krótkimi czasami obróbki, jednak wiąże się z koniecznością stosowania kąpieli zawierających cyjaniany, które podczas procesu mogą ulegać przemianom z udziałem cyjanków. Związki te stwarzają zagrożenie dla środowiska oraz wymagają stosowania rygorystycznych procedur bezpieczeństwa podczas prowadzenia procesu i utylizacji zużytych kąpieli. Z tego względu metoda ta znajduje obecnie zastosowanie głównie w określonych procesach przemysłowych, gdzie wymagane są krótkie czasy cyklu i wysoka wydajność [26, 35].

W kontekście układów typu DUPLEX metoda azotowania odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości warstwy dyfuzyjnej, która stanowi warstwę podporową dla cienkich powłok PVD. Od sposobu wprowadzania azotu, kinetyki procesu oraz mikrostruktury uzyskanej warstwy zależą zdolność strefy przypowierzchniowej do przenoszenia obciążeń kontaktowych podłoża, stan naprężeń własnych, chropowatość powierzchni oraz adhezja powłoki PVD. Z tego względu dobór metody azotowania powinien być ściśle powiązany z wymaganiami eksploatacyjnymi narzędzia oraz charakterem planowanej powłoki ochronnej [19, 20, 39].

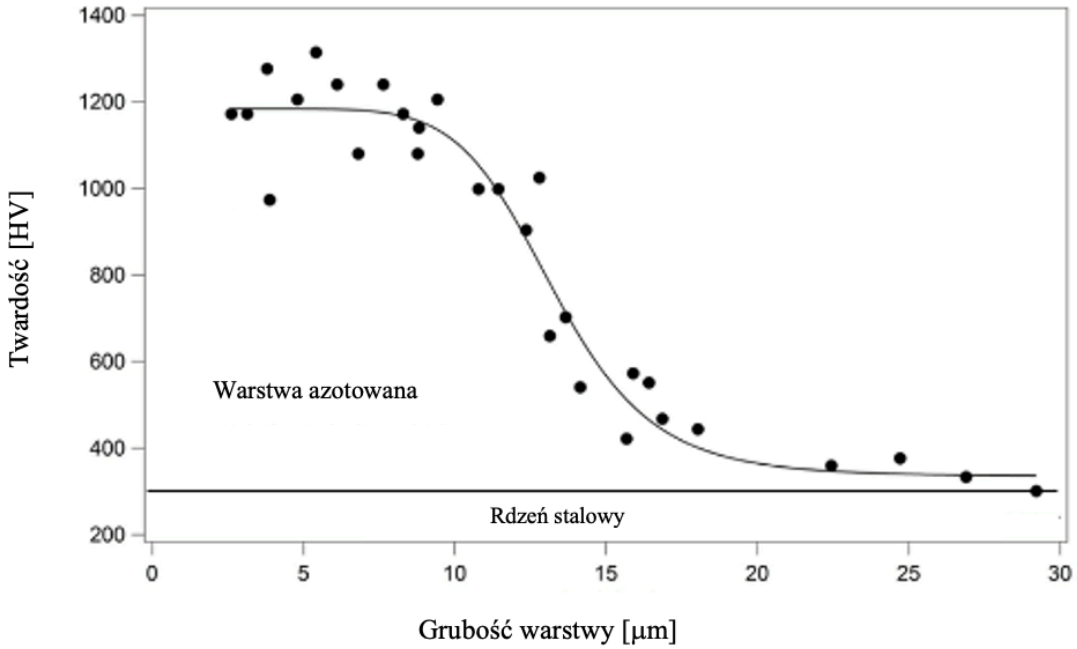
Azotowanie gazowe umożliwia uzyskanie stosunkowo grubych warstw dyfuzyjnych o wysokiej zdolności do przenoszenia obciążeń kontaktowych, co jest korzystne w przypadku elementów pracujących pod dużymi obciążeniami statycznymi. Jednocześnie jednak proces ten często prowadzi do powstawania warstwy związków azotkowych (tzw. warstwy białej), która może pogarszać adhezję powłok PVD oraz sprzyjać inicjacji pęknięć. Z tego względu w układach DUPLEX azotowanie gazowe wymaga precyzyjnej kontroli potencjału azotowego lub dodatkowej obróbki usuwającej warstwę związków [28, 98, 100, 102].

Azotowanie jonowe (plazmowe) jest obecnie uznawane za najbardziej uniwersalną metodę przygotowania warstwy dyfuzyjnej pod powłoki PVD. Proces ten pozwala na

precyzyjne sterowanie składem fazowym, grubością warstwy oraz chropowatością powierzchni, a także na ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie warstwy związków azotkowych. Dzięki temu uzyskuje się warstwy o korzystnym gradiencie twardości, wysokiej zdolności do przenoszenia obciążeń kontaktowych. i dobrej kompatybilności mechanicznej z powłokami PVD, co przekłada się na wysoką trwałość układów DUPLEX [12, 101, 104].

Azotowanie w kąpielach solnych charakteryzuje się bardzo wysoką intensywnością procesu i krótkimi czasami obróbki, jednak kontrola mikrostruktury warstwy oraz jej jednorodności jest ograniczona. Dodatkowo proces ten generuje warstwy o relatywnie wysokiej chropowatości powierzchni, co może utrudniać uzyskanie jednorodnych i dobrze przylegających powłok PVD. Z tego względu metoda ta znajduje ograniczone zastosowanie w układach DUPLEX, głównie w procesach przemysłowych o niższych wymaganiach dotyczących precyzji warstwy wierzchniej [24, 26, 35].

Dane literaturowe [19, 20, 39] jednoznacznie wskazują, że dla zastosowań typu DUPLEX, szczególnie w odniesieniu do stali narzędziowych, preferowane są metody umożliwiające kontrolę składu fazowego i stanu naprężeń warstwy dyfuzyjnej. Azotowanie jonowe oraz nowoczesne, kontrolowane procesy azotowania gazowego są obecnie najczęściej rekomendowanymi rozwiązaniami w systemach hybrydowych łączących obróbkę dyfuzyjną z powłokami PVD



Rys. 2.10. Profil twardości w funkcji głębokości dla stali AISI 316 poddanej azotowaniu. Azotowanie prowadzono przez 22 h w temperaturze 718 K przy potencjałach azotowania KN = 2.49 bar $^{-1.2}$ [98].

2.4.3. Azotowanie jarzeniowe stali stopowych

Szczególnie korzystną metodą przygotowania podłoża pod powłoki typu DUPLEX jest azotowanie jarzeniowe (plazmowe), realizowane w warunkach obniżonego ciśnienia z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego. Schemat procesu azotowania jarzeniowego w komorze próżniowej przedstawiono na Rys. 2.11. Proces ten umożliwia precyzyjne sterowanie temperaturą, składem atmosfery oraz potencjałem azotującym, co pozwala na świadome kształtowanie mikrostruktury warstwy azotowanej [12, 103, 104].

W przypadku stali stopowych azotowanie jarzeniowe wykazuje istotne zalety w porównaniu do metod konwencjonalnych. Bombardowanie jonowe powierzchni prowadzi do intensyfikacji procesów dyfuzyjnych oraz zwiększenia jednorodności warstwy, nawet w materiałach zawierających znaczne ilości pierwiastków stopowych, takich jak chrom, molibden czy wanad [101, 105-107].

Dodatkowym atutem azotowania jarzeniowego jest możliwość eliminacji strefy związków azotkowych poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu, w szczególności składu atmosfery, potencjału azotującego oraz energii jonów azotu. Uzyskana w ten sposób warstwa dyfuzyjna charakteryzuje się wysoką stabilnością mechaniczną, korzystnym gradientem twardości oraz niskim poziomem naprężeń własnych, co czyni ją optymalnym podłożem pod osadzanie powłok PVD [19, 20, 108].

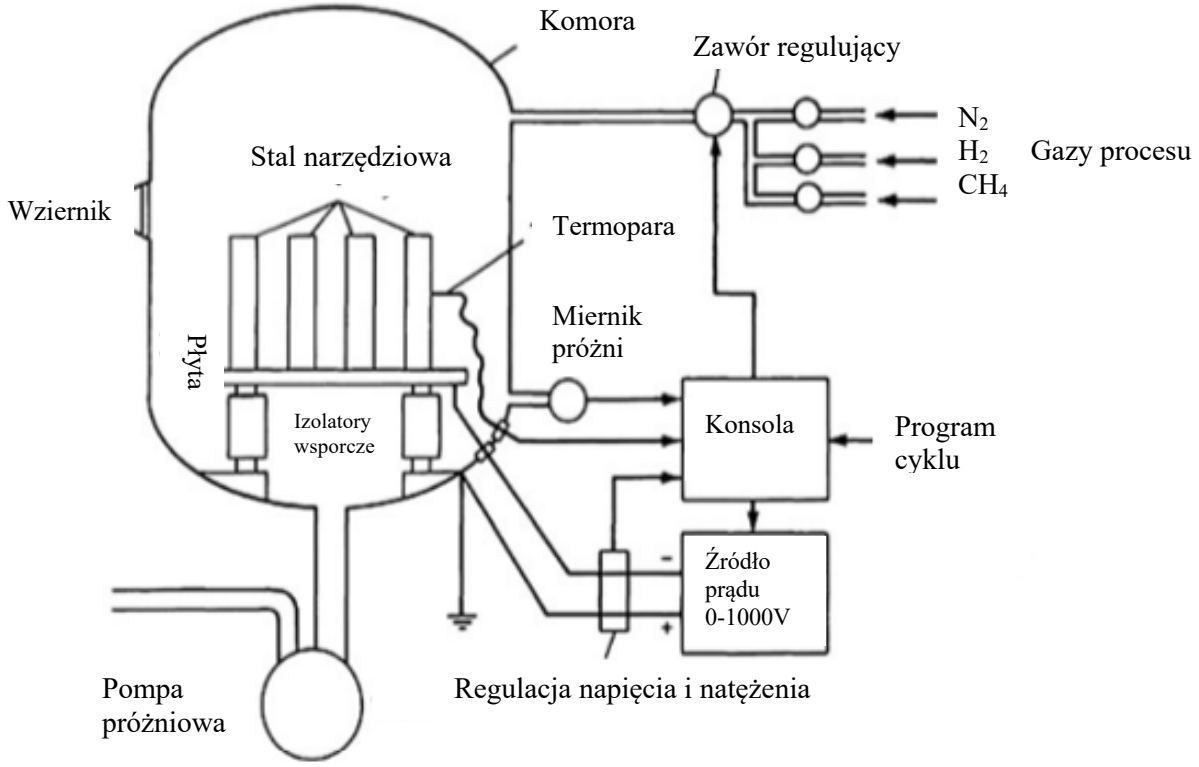
Istotną przewagą azotowania jarzeniowego nad klasycznym azotowaniem gazowym jest możliwość skutecznego azotowania stali o wysokiej zawartości chromu, w tym stali narzędziowych i nierdzewnych. W przypadku azotowania gazowego stale wysokochromowe ulegają pasywacji w wyniku tworzenia się stabilnej warstwy tlenków chromu na powierzchni, która stanowi barierę dyfuzyjną dla azotu i znacząco ogranicza efektywność procesu. W warunkach jarzeniowych zjawisko to jest eliminowane dzięki bombardowaniu jonowemu powierzchni, które prowadzi do jej ciągłego aktywowania, usuwania warstw pasywnych oraz umożliwienia bezpośredniego transportu aktywnych jonów azotu do strefy przypowierzchniowej materiału [99, 103, 107].

Zdolność do aktywnego usuwania warstw pasywnych sprawia, że azotowanie jarzeniowe jest szczególnie predysponowane do obróbki stali narzędziowych stopowych, zawierających znaczne ilości chromu, molibdenu i wanadu. W stalach tych proces ten umożliwia uzyskanie jednorodnych warstw dyfuzyjnych o kontrolowanej grubości i składzie fazowym, bez konieczności stosowania agresywnych warunków temperaturowych charakterystycznych dla azotowania gazowego. Dodatkową zaletą tej technologii jest

możliwość kształtowania budowy warstwy wierzchniej poprzez odpowiedni dobór składu atmosfery procesowej. Zmiana udziału azotu w mieszaninie gazowej pozwala kontrolować tworzenie strefy związków (tzw. warstwy białej). Przykładowo, przy zawartości azotu poniżej około 5% możliwe jest uzyskanie warstwy dyfuzyjnej bez wykształcenia strefy związków, co jest korzystne w zastosowaniach wymagających wysokiej plastyczności i odporności zmęczeniowej elementów. Ma to istotne znaczenie dla zachowania struktury rdzenia oraz własności mechanicznych stali narzędziowych, w szczególności ich odporności na pękanie i odkształcenia [102, 105, 109].

W odniesieniu do stali narzędziowych do pracy na zimno i na gorąco wykazano, że azotowanie jarzeniowe prowadzi do istotnej poprawy odporności na zużycie ścierne i adhezyjne, przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych właściwości zmęczeniowych. Warstwy dyfuzyjne uzyskane w procesie jarzeniowym zapewniają równomierny rozkład twardości oraz korzystny stan naprężeń własnych, dzięki czemu skuteczniej przenoszą obciążenia kontaktowe i stanowią stabilniejsze podłoże dla powłok PVD niż warstwy otrzymywane metodą gazową. Z tego względu azotowanie jarzeniowe jest obecnie uznawane za jedną z najbardziej efektywnych metod przygotowania podłoża pod powłoki ochronne w układach typu DUPLEX, szczególnie w odniesieniu do stali narzędziowych wysokostopowych [20, 108, 110, 111].

W literaturze [19, 39, 95, 97] podkreśla się, że zastosowanie azotowania jarzeniowego w połączeniu z powłokami PVD umożliwia uzyskanie synergicznego efektu w postaci znacznego zwiększenia trwałości narzędzi, poprawy stabilności tribologicznej oraz ograniczenia uszkodzeń powłok w warunkach obciążeń zmiennych.



Rys. 2.11. Schemat procesu azotowania jarzeniowego w komorze próżniowej [11].

2.4.4. Osadzanie powłok PVD w układach typu DUPLEX

Drugim kluczowym etapem wytwarzania układów typu DUPLEX jest osadzanie powłok ochronnych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej. Technologie PVD umożliwiają wytwarzanie cienkich powłok o wysokiej twardości, gęstej mikrostrukturze oraz dobrej przyczepności do podłoża, pod warunkiem właściwego przygotowania powierzchni oraz zapewnienia odpowiedniej zdolności warstwy dyfuzyjnej do przenoszenia obciążeń kontaktowych [38, 112,]. W układach DUPLEX warstwa dyfuzyjna pełni funkcję podłoża mechanicznego, natomiast powłoka PVD odpowiada za bezpośredni kontakt tribologiczny i ochronę przed zużyciem.

W praktyce przemysłowej najczęściej stosowane są technologie PVD odparowania za pomocą łuku elektrycznego (Arc-PVD) oraz rozpylania magnetronowego. Metoda Arc-PVD umożliwia uzyskanie powłok o bardzo wysokiej gęstości, dużej twardości oraz znakomitej adhezji do podłoża, co czyni ją szczególnie przydatną w układach DUPLEX przeznaczonych do pracy pod wysokimi naciskami kontaktowymi. Rozwiązania takie jak azotowanie jarzeniowe + TiN (Arc-PVD) lub azotowanie jarzeniowe + TiAlN są powszechnie stosowane

w wykrojnikach, narzędziach do tłoczenia oraz matrycach do obróbki plastycznej na zimno, gdzie kluczowe znaczenie ma odporność na zużycie adhezyjne i ścierne [19, 39, 113].

Rozpylanie magnetronowe, zarówno w konfiguracji DC, jak i HiPIMS, charakteryzuje się bardzo dobrą jednorodnością powłok, niską chropowatością oraz precyzyjną kontrolą składu chemicznego i struktury warstwy. Metoda ta jest szczególnie często łączona z azotowaniem jonowym lub kontrolowanym azotowaniem gazowym w układach DUPLEX typu azotowanie jonowe + CrN lub azotowanie jonowe + AlCrN. Układy te znajdują zastosowanie w stali narzędziowej do pracy na gorąco, gdzie wymagana jest wysoka stabilność termiczna powłoki oraz odporność na utlenianie i zmęczenie cieplne [19, 96].

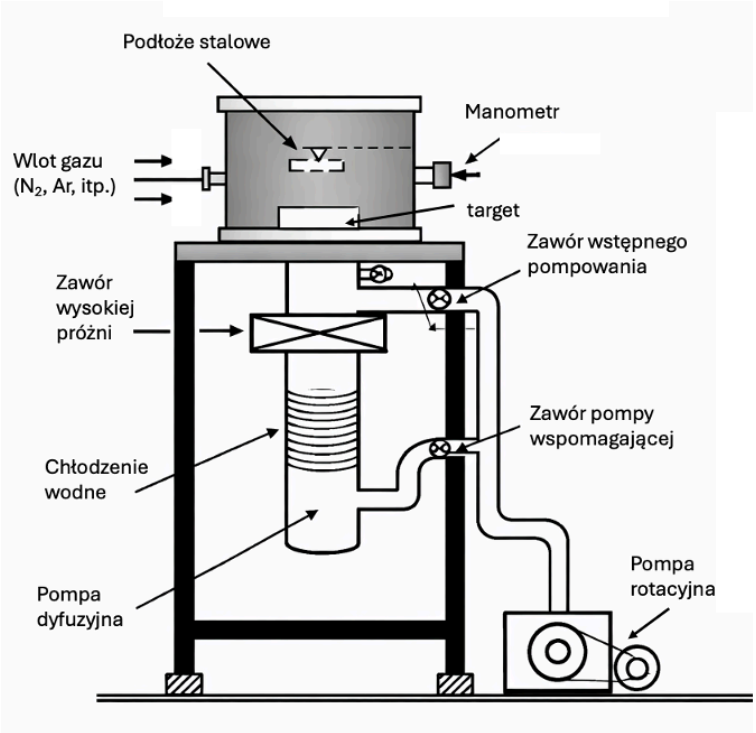
W literaturze [19, 20, 39, 95-96] opisano również liczne przykłady układów DUPLEX, w których jako warstwę dyfuzyjną stosuje się azotowanie jarzeniowe stali wysokostopowych, a jako powłokę zewnętrzną – powłoki TiAlN, AlCrN lub wieloskładnikowe powłoki nanokompozytowe osadzane metodami magnetronowymi. Takie konfiguracje wykazują szczególnie korzystne właściwości w odniesieniu do stali narzędziowych o wysokiej zawartości chromu, takich jak stale do pracy na zimno i na gorąco, które w klasycznym azotowaniu gazowym wykazują skłonność do pasywacji powierzchni.

W układach typu DUPLEX szczególne znaczenie ma dobór parametrów procesu PVD w taki sposób, aby nie doprowadzić do degradacji warstwy dyfuzyjnej powstałej w wyniku azotowania. Zbyt wysoka temperatura osadzania, intensywne bombardowanie jonowe lub niekorzystna polaryzacja podłoża mogą prowadzić do relaksacji naprężeń, zmian mikrostrukturalnych oraz obniżenia zdolności warstwy dyfuzyjnej do przenoszenia obciążeń kontaktowych. Z tego względu w praktyce przemysłowej oraz badaniach naukowych coraz częściej stosuje się powłoki PVD osadzane w temperaturach poniżej 450 °C, szczególnie w połączeniu z azotowaniem jarzeniowym stali narzędziowych [20, 96, 98, 112].

Zestawienie przykładów układów DUPLEX wskazuje, że najbardziej efektywne rozwiązania technologiczne opierają się na synergicznym połączeniu azotowania jonowego jako metody przygotowania podłoża oraz powłok PVD osadzanych metodami Arc-PVD lub magnetronowymi, w zależności od wymagań eksploatacyjnych narzędzia. Takie podejście pozwala na uzyskanie wysokiej trwałości układów DUPLEX przy jednoczesnym zachowaniu stabilności mikrostrukturalnej i mechanicznej warstwy dyfuzyjnej [19, 39, 95, 96].

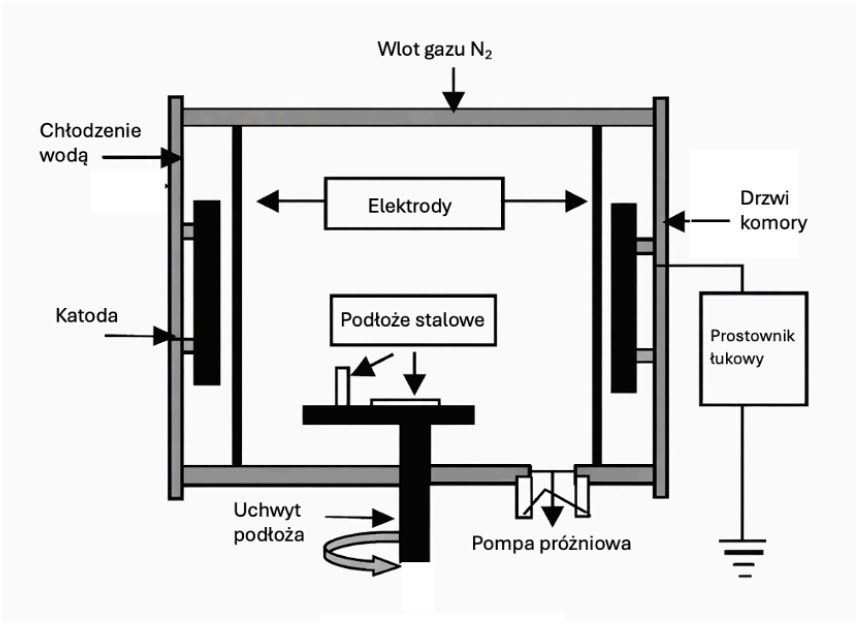
a)

Rozpylanie magnetronowe



b)

Technologia Arc-PVD

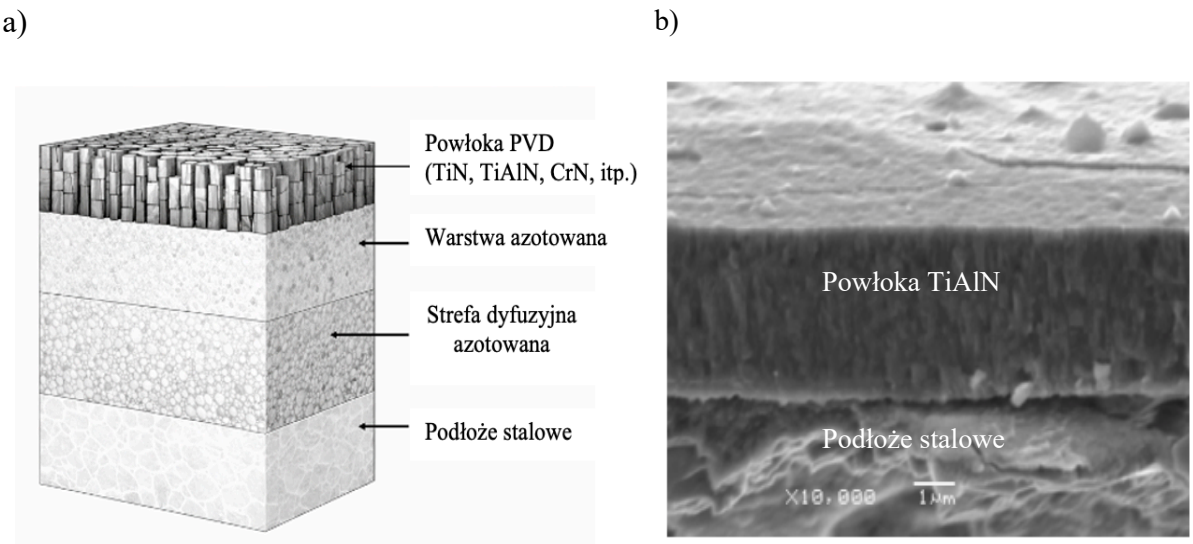


Rys. 2.12. Schemat porównawczy technologii a) rozpylania magnetronowego b) Arc-PVD Opracowanie na podstawie: [112].

2.4.5. Mikrostruktura powłok PVD stosowanych w układach DUPLEX

Mikrostruktura powłok PVD stosowanych w układach typu DUPLEX charakteryzuje się zazwyczaj budową kolumnową, której cechy zależą od energii cząstek osadzanych, temperatury procesu oraz rodzaju zastosowanej technologii. Powłoki osadzane metodą Arc-PVD wykazują zazwyczaj gęstą strukturę z wyraźnie zaznaczonymi kolumnami, co sprzyja wysokiej twardości i dobrej adhezji [112, 114]. Przykładową mikrostrukturę powłoki TiAlN osadzonej metodą PVD przedstawiono na Rys. 2.13.

W literaturze [19, 20, 38, 114] coraz częściej opisywane są również powłoki wieloskładnikowe i nanokompozytowe, takie jak AlCrN czy TiAlSiXN, charakteryzujące się podwyższoną stabilnością cieplną oraz odpornością na zużycie w podwyższonych temperaturach. Powłoki te stawiają jednak większe wymagania względem właściwości mechanicznych podłoża, w szczególności jego odporności na odkształcenia plastyczne oraz zdolności do przenoszenia obciążeń kontaktowych, co dodatkowo podkreśla znaczenie odpowiednio zaprojektowanej warstwy dyfuzyjnej w układach DUPLEX



Rys. 2.13. Mikrostruktura powłoki TiAlN osadzonej metodą PVD a) schemat ideowy, b) obraz SEM. Opracowanie własne na podstawie [114].

2.4.6. Właściwości i zastosowanie powłok typu DUPLEX

Zastosowanie układów typu DUPLEX prowadzi do istotnej poprawy właściwości tribologicznych narzędzi, w szczególności do obniżenia współczynnika tarcia, zmniejszenia intensywności zużycia oraz zwiększenia odporności na uszkodzenia zmęczeniowe. Badania porównawcze wykazują, że narzędzia wyposażone w układy DUPLEX charakteryzują się znacznie dłuższą trwałością eksploatacyjną niż narzędzia z pojedynczymi warstwami dyfuzyjnymi lub samodzielnymi powłokami PVD [19, 39, 95].

W przypadku klasycznych układów DUPLEX wykonywane w procesie azotowanie jonowe + osadzanie PVD TiN zaobserwowano obniżenie współczynnika tarcia nawet o 30–40% w porównaniu do stali azotowanej bez powłoki PVD, przy jednoczesnym kilkukrotnym zmniejszeniu intensywności zużycia ściernego. Efekt ten przypisywany jest synergicznemu działaniu twardej warstwy dyfuzyjnej, zapewniającej odpowiednie podparcie dla powłoki oraz wysoką zdolność do przenoszenia obciążeń kontaktowych, oraz powłoki TiN, charakteryzującej się wysoką twardością i stabilnym zachowaniem tribologicznym w warunkach tarcia suchego [39, 113].

Układy DUPLEX oparte na azotowaniu jarzeniowym oraz powłokach CrN lub AlCrN wykazują szczególnie korzystne właściwości w zastosowaniach narzędziowych wymagających odporności na zużycie adhezyjne i zmienne obciążenia mechaniczne. W badaniach tribologicznych wykazano, że w porównaniu do samych powłok PVD osadzonych na nieazotowanej stali narzędziowej, układy DUPLEX typu azotowanie jarzeniowe + CrN cechują się istotnie wyższą odpornością na pękanie powłoki oraz opóźnioną inicjacją uszkodzeń zmęczeniowych, co przekłada się na kilkukrotne wydłużenie czasu pracy narzędzia [19, 20, 96].

W przypadku narzędzi pracujących w podwyższonych temperaturach szczególnie korzystne rezultaty uzyskano dla układów DUPLEX typu azotowanie jonowe + powłoka TiAlN lub azotowanie jonowe + AlCrN. Powłoki te charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną oraz odpornością na utlenianie, a w połączeniu z warstwą dyfuzyjną zapewniającą odpowiednie podparcie dla powłoki skutecznie ograniczają zużycie cieplno-mechaniczne oraz zmęczenie termiczne narzędzi. Badania eksploatacyjne wykazały, że trwałość matryc i stempli wyposażonych w takie układy DUPLEX może wzrosnąć kilkukrotnie w porównaniu do narzędzi azotowanych lub z powłokami PVD w sposób niezależny [77–79].

Coraz częściej opisywane są również właściwości tribologiczne układów DUPLEX, w których warstwa dyfuzyjna jest wytwarzana w procesie borowania dyfuzyjnego, a następnie na jej powierzchni osadzane są metodą PVD powłoki CrN lub TiAlN. Układy te wykazują wyjątkowo wysoką odporność na zużycie ścierne, wynikającą z bardzo dużej twardości warstwy borkowej, przy jednoczesnym obniżeniu współczynnika tarcia dzięki obecności cienkiej powłoki PVD. W badaniach porównawczych wykazano, że rozwiązania te cechują się istotnie mniejszą skłonnością do odpryskiwania powłoki oraz bardziej stabilnym przebiegiem zużycia w warunkach tarcia suchego i granicznego [86-88].

Zestawienie danych literaturowych [19, 39, 95] jednoznacznie wskazuje, że przewaga układów DUPLEX nad pojedynczymi metodami modyfikacji powierzchni wynika z efektu synergii pomiędzy warstwą dyfuzyjną i powłoką PVD. Warstwa dyfuzyjna zapewnia odpowiednie podparcie dla powłoki oraz zdolność strefy przypowierzchniowej do przenoszenia obciążeń kontaktowych, a także ogranicza deformacje plastyczne podłoża, natomiast powłoka PVD decyduje o charakterze kontaktu tribologicznego, stabilności współczynnika tarcia oraz odporności na zużycie. Właściwie zaprojektowany układ DUPLEX pozwala zatem na znaczące wydłużenie trwałości narzędzi przy jednoczesnym ograniczeniu kosztów eksploatacyjnych, co stanowi jedno z kluczowych uzasadnień stosowania tej technologii w nowoczesnej inżynierii powierzchni.

2.5. Powłoki twarde wytwarzane metodą CVD

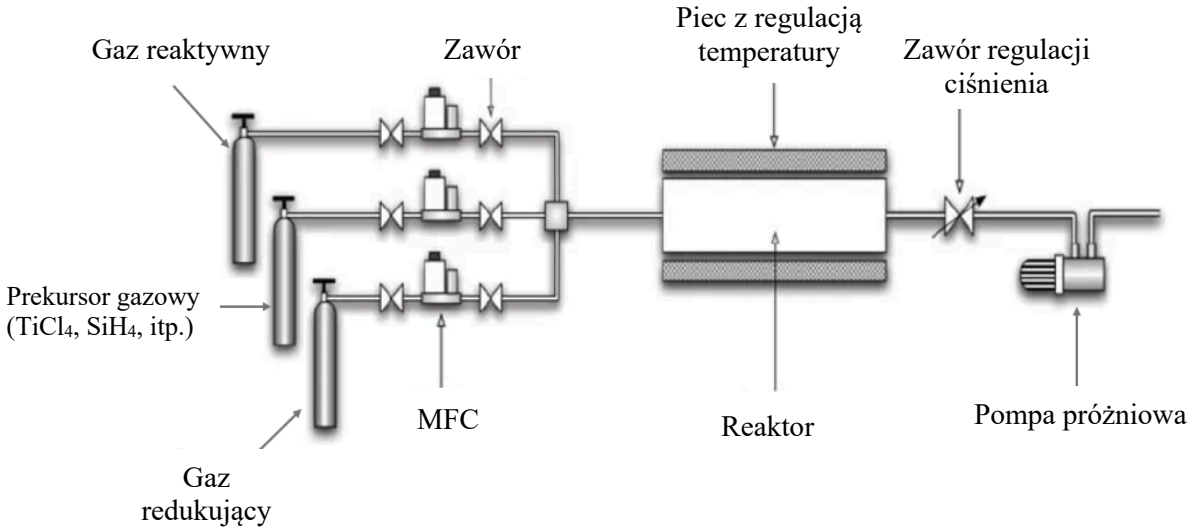
2.5.1. Ogólna charakterystyka wytwarzania powłok twardych metodą CVD

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) stanowi jedną z podstawowych technologii wytwarzania powłok twardych stosowanych w inżynierii powierzchni. Schemat ideowy układu CVD z reaktorem rurowym przedstawiono na Rys. 2.14. Istotą procesu CVD jest chemiczna reakcja gazowych prekursorów na powierzchni nagrzanego podłoża, prowadząca do powstania ciągłej warstwy stałej o ściśle kontrolowanym składzie chemicznym i strukturze [16, 115, 116].

W przeciwieństwie do technologii PVD, w których dominują procesy fizyczne, metoda CVD opiera się na reakcjach chemicznych zachodzących w wysokiej temperaturze, zazwyczaj w zakresie 800–1050 °C. Wysoka temperatura procesu sprzyja intensywnej dyfuzji atomów w strefie przypowierzchniowej, co umożliwia uzyskanie bardzo dobrej przyczepności powłok do

podłoża oraz ich wysokiej jednorodności, nawet na elementach o złożonej geometrii [16, 17, 112, 116].

Powłoki CVD charakteryzują się zazwyczaj większą grubością w porównaniu do powłok PVD, co przekłada się na ich wysoką odporność na zużycie w warunkach intensywnego tarcia. Jednocześnie wysoka temperatura procesu stanowi istotne ograniczenie technologiczne, szczególnie w przypadku stali narzędziowych o uprzednio ukształtowanej mikrostrukturze [112, 116].



Rys. 2.14. Schemat ideowy układu CVD z reaktorem rurowym. Przepływ gazów kontrolowany jest przez MFC, a proces osadzania zachodzi w ogrzewanym reaktorze. Gazy wylotowe usuwane są przez pompę próżniową [115].

2.5.2. Charakterystyka procesu osadzania powłoki TiN metodą CVD

Jedną z najczęściej stosowanych powłok twardych wytwarzanych metodą CVD jest azotek tytanu (TiN), który od wielu lat znajduje zastosowanie w narzędziach do obróbki skrawaniem oraz obróbki plastycznej. W klasycznych procesach CVD TiN jako źródło tytanu stosuje się czterochlorek tytanu ($TiCl_4$), natomiast azot dostarczany jest w postaci gazowej. W niniejszym procesie osadzania nie stosuje się amoniaku, a źródłem azotu jest azot cząsteczkowy, co istotnie modyfikuje mechanizm reakcji oraz warunki prowadzenia procesu [117-119].

W procesach CVD TiN bez udziału amoniaku osadzanie powłoki zachodzi na drodze reakcji chemicznych pomiędzy $TiCl_4$, azotem cząsteczkowym oraz wodorem, który pełni rolę

reduktora. Schemat ideowy reakcji chemicznych prowadzących do osadzania powłoki TiN metodą CVD przedstawiono na Rys. 2.15. Proces osadzania powłoki TiN metodą CVD opisuje się najczęściej za pomocą uproszczonych reakcji sumarycznych, odzwierciedlających główne etapy przemian chemicznych zachodzących podczas osadzania [120].

W pierwszym etapie dochodzi do redukcji czterochlorku tytanu zgodnie z reakcją:

$$TiCl_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow Ti(s) + 4HCl(g)$$

Następnie zredukowany tytan reaguje z azotem cząsteczkowym, prowadząc do powstania azotku tytanu na powierzchni podłoża:

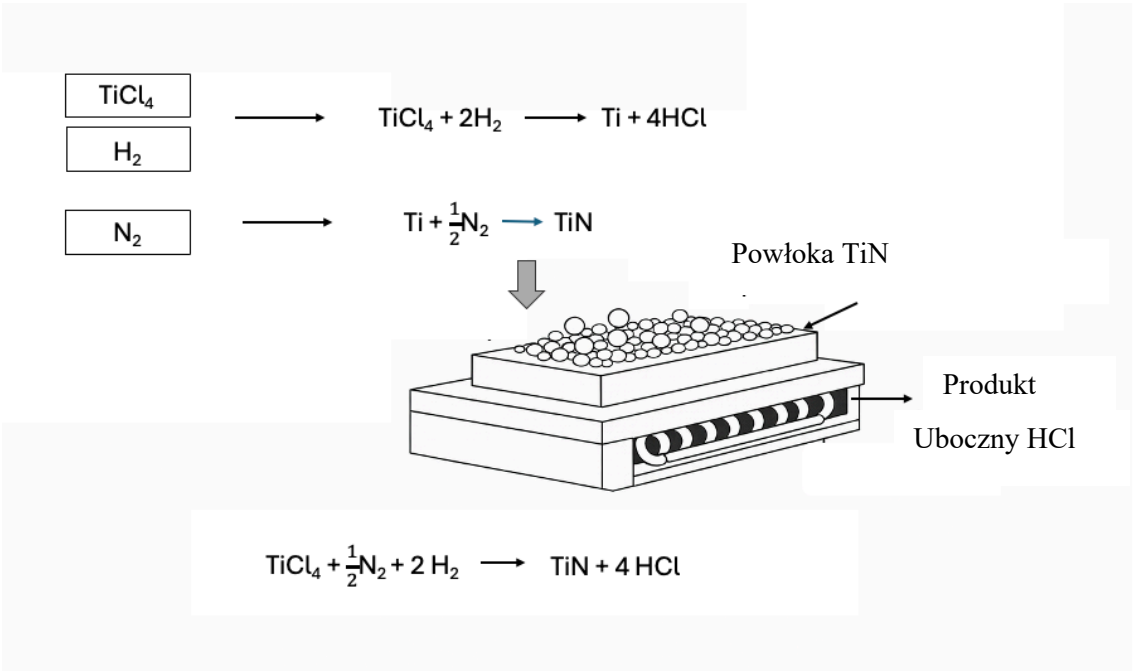
$$Ti(s) + 1/2\ N_2(g) \rightarrow TiN(s)$$

Sumaryczną reakcję procesu CVD TiN bez udziału amoniaku można zapisać w postaci:

$$TiCl_4(g) + 1/2\ N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow TiN(s) + 4HCl(g)$$

Produktem ubocznym reakcji jest chlorowodór, który jest odprowadzany z komory reakcyjnej w postaci gazowej. Brak amoniaku w atmosferze procesowej eliminuje ryzyko powstawania niepożądanych faz pośrednich oraz umożliwia lepszą kontrolę składu chemicznego powłoki, jednak wymaga stosowania wyższych temperatur procesu w celu zapewnienia efektywnej dysocjacji azotu cząsteczkowego [118-121].

Kluczowymi parametrami procesu CVD TiN prowadzonego bez udziału amoniaku są temperatura osadzania, ciśnienie robocze, stosunek stężeń $TiCl_4$, N_2 i H_2 oraz czas procesu. Parametry te decydują o szybkości wzrostu powłoki, jej grubości, stechiometrii oraz mikrostrukturze. W porównaniu do procesów z wykorzystaniem NH_3, technologia ta sprzyja uzyskiwaniu powłok o wysokiej czystości chemicznej, gęstej mikrostrukturze oraz dobrej adhezji do podłoża, co jest szczególnie istotne w zastosowaniach narzędziowych i układach hybrydowych [117-121].



Rys. 2.15. Schemat ideowy reakcji chemicznych prowadzących do osadzania powłoki TiN metodą CVD. Opracowanie własne na podstawie [120].

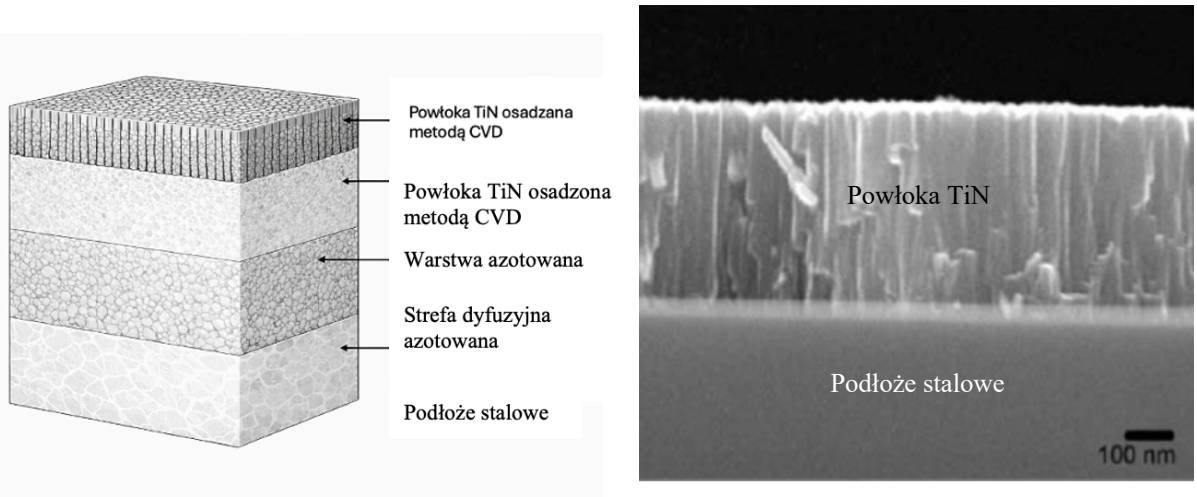
2.5.3. Mikrostruktura i właściwości powłok TiN wytwarzanych metodą CVD

Mikrostruktura powłok TiN wytwarzanych metodą CVD charakteryzuje się zazwyczaj budową drobnoziarnistą lub kolumnową, o wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego (Rys. 2.16). W porównaniu do powłok PVD, powłoki CVD wykazują mniejszą liczbę defektów strukturalnych oraz bardziej jednorodny rozkład naprężeń własnych [117].

Właściwości mechaniczne powłok TiN CVD obejmują wysoką twardość, zazwyczaj w zakresie 1800–2200 HV, dobrą odporność na zużycie ścierne oraz wysoką stabilność chemiczną i cieplną. Dodatkowo powłoki te charakteryzują się stosunkowo niskim współczynnikiem tarcia, co sprzyja ograniczeniu zużycia adhezyjnego w warunkach kontaktu tribologicznego [117, 121, 122].

Dane literaturowe [113, 114] wskazują, że wysoka twardość powłok TiN CVD, przy braku warstwy dyfuzyjnej zapewniającej odpowiednie podparcie dla powłoki, może prowadzić do inicjacji pęknięć i odprysków w warunkach obciążeń zmiennych. Zjawisko to jest szczególnie istotne w przypadku narzędzi pracujących w warunkach zmęczenia kontaktowego, co ogranicza możliwość bezpośredniego stosowania powłok CVD na stalach niepoddanych obróbce cieplnej lub obróbce cieplno-chemicznej, zapewniającej odpowiednią twardość i odporność podłoża na odkształcenia plastyczne.

a) b)



Rys. 2.16. Mikrostruktura powłoki TiN osadzonej metodą CVD na podłożu stalowym: a) schemat ideowy, b) obraz SEM. Opracowanie własne na podstawie [116].

2.5.4. Zastosowanie powłok TiN CVD w technice narzędziowej

Powłoki TiN wytwarzane metodą CVD znalazły szerokie zastosowanie w narzędziach do obróbki skrawaniem, takich jak wiertła, frezy, płytki skrawające oraz narzędzia do obróbki plastycznej na zimno i gorąco. Ich wysoka odporność na zużycie oraz stabilność w podwyższonej temperaturze sprzyjają wydłużeniu trwałości narzędzi w warunkach intensywnej eksploatacji [117, 119, 122].

W praktyce przemysłowej powłoki CVD często traktowane są jako rozwiązanie referencyjne, umożliwiające porównanie skuteczności nowszych technologii powierzchniowych, takich jak powłoki PVD oraz układy hybrydowe powłok typu DUPLEX. Zestawienie właściwości fizycznych, strukturalnych i technologicznych powłok TiN osadzanych metodami CVD i PVD przedstawiono w Tabeli 1. Wynika to z faktu, że technologie CVD należą do najwcześniej wdrożonych metod wytwarzania twardych powłok ochronnych i przez wiele lat stanowiły standard w zastosowaniach narzędziowych, szczególnie w obróbce skrawaniem [117, 120-123].

Powłoki CVD, takie jak TiN, TiC czy TiCN, charakteryzują się bardzo dobrą jednorodnością, wysoką gęstością oraz dobrą adhezją do podłoża, co sprawia, że ich właściwości tribologiczne są dobrze udokumentowane i powtarzalne. Dzięki temu stanowią

one dogodny punkt odniesienia w badaniach porównawczych, pozwalający na obiektywną ocenę korzyści wynikających z zastosowania powłok PVD lub rozwiązań hybrydowych. W wielu pracach [117, 119, 121, 122] powłoki CVD pełnią rolę „poziomu bazowego" względem, którego analizuje się poprawę odporności na zużycie, obniżenie współczynnika tarcia czy wzrost trwałości narzędzi.

Jednocześnie istotnym ograniczeniem technologii CVD jest wysoka temperatura procesu, zazwyczaj w zakresie 900–1050 °C, która może prowadzić do niekorzystnych zmian mikrostrukturalnych w podłożu stalowym. W przypadku stali narzędziowych o złożonej obróbce cieplnej, zawierających drobne wydzielenia węglików lub azotków, wysoka temperatura CVD może powodować ich rozrost, rozpuszczanie lub ponowne wydzielanie, a tym samym pogorszenie właściwości mechanicznych rdzenia narzędzia. Z tego względu w przypadku stali narzędziowych proces osadzania powłok metodą CVD często wymaga zastosowania dodatkowej obróbki cieplnej po zakończeniu procesu, obejmującej najczęściej hartowanie i odpuszczanie, w celu odtworzenia wymaganych właściwości mechanicznych podłoża. Tym samym stosowanie powłok CVD w nowoczesnych narzędziach precyzyjnych jest często ograniczone lub całkowicie wykluczone [120, 121, 122].

Dodatkowo powłoki CVD charakteryzują się relatywnie dużą grubością oraz obecnością naprężeń własnych o charakterze rozciągającym, co w połączeniu z wysoką temperaturą procesu może prowadzić do zaokrąglania krawędzi skrawających oraz pogorszenia dokładności geometrycznej narzędzi. W przeciwieństwie do nich powłoki PVD oraz układy powłok typu DUPLEX mogą być wytwarzane w znacznie niższych temperaturach, z lepszą kontrolą grubości i stanu naprężeń, co czyni je bardziej elastycznymi technologicznie [117, 120-123].

W efekcie, mimo bardzo dobrych właściwości tribologicznych, powłoki CVD są obecnie częściej wykorzystywane jako rozwiązanie odniesienia w badaniach naukowych oraz benchmark technologiczny, a nie jako uniwersalne rozwiązanie aplikacyjne dla nowoczesnych narzędzi. Porównanie ich właściwości z powłokami PVD i układami DUPLEX pozwala jednoznacznie wykazać zalety nowszych technologii w zakresie kompatybilności z obróbką cieplną podłoża, odporności zmęczeniowej oraz precyzji geometrycznej narzędzi [117, 119, 122].

W ostatnich latach obserwuje się tendencję do zastępowania klasycznych powłok CVD rozwiązaniami hybrydowymi, w których warstwa dyfuzyjna zapewnia odpowiednie podparcie dla powłoki zewnętrznej osadzanej w warunkach niższej temperatury. Takie podejście

umożliwia zachowanie korzystnych właściwości mechanicznych rdzenia oraz ograniczenie negatywnego wpływu wysokiej temperatury na mikrostrukturę stali [113, 124].

Tabela 1. Zestawienie właściwości fizycznych, strukturalnych i technologicznych powłok TiN osadzanych metodami CVD i PVD. Opracowanie własne na podstawie [117, 119, 120-123].

Kryterium	Powłoka TiN osadzana metodą CVD	Powłoka TiN osadzana metodą PVD
Zasada procesu	Reakcje chemiczne gazów na powierzchni podłoża. Wzrost powłoki reakcyjno-dyfuzyjny)	Fizyczne odparowanie materiału i jego kondensacja. Wzrost powłoki przez kondensacje jonów i atomów
Temperatura procesu	Wysoka (800–1100°C)	Niska/średnia (200–600°C)
Źródło materiału	Prekursory chemiczne (np. $TiCl_4$ + NH_3)	Target + gaz reaktywny (N_2)
Adhezja powłoki	Bardzo wysoka (reakcje chemiczne z podłożem)	Wysoka, ale zwykle niższa niż w CVD
Grubość powłoki	Większa (5–20 µm)	Mniejsza (1–5 µm)
Struktura powłoki	Zwykle bardziej zwarta, drobnoziarnista	Kolumnowa struktura
Naprężenia wewnętrzne	Niskie	Wyższe
Twardość	Wysoka (1800–2200 HV)	Często wyższa niż CVD (2000–3000 HV)
Odporność na zużycie	Bardzo dobra	Bardzo dobra (często lepsza przy cienkich warstwach)
Wpływ na podłoże	Może powodować zmiany strukturalne (wysoka temperatura)	Minimalny wpływ termiczny
Zastosowanie	Narzędzia skrawające, powłoki przemysłowe	Narzędzia precyzyjne, elementy dekoracyjne, medycyna
Koszt procesu	Wyższy (złożona aparatura, energia)	Niższy / bardziej elastyczny

Pomimo ograniczeń technologicznych, powłoki TiN wytwarzane metodą CVD stanowią istotny punkt odniesienia w badaniach nad modyfikacją warstwy wierzchniej stali narzędziowych. Ich wysoka twardość, jednorodność oraz bardzo dobra adhezja do podłoża pozwalają na ocenę potencjału nowoczesnych rozwiązań powierzchniowych w odniesieniu do sprawdzonych technologii przemysłowych [117, 119, 122].

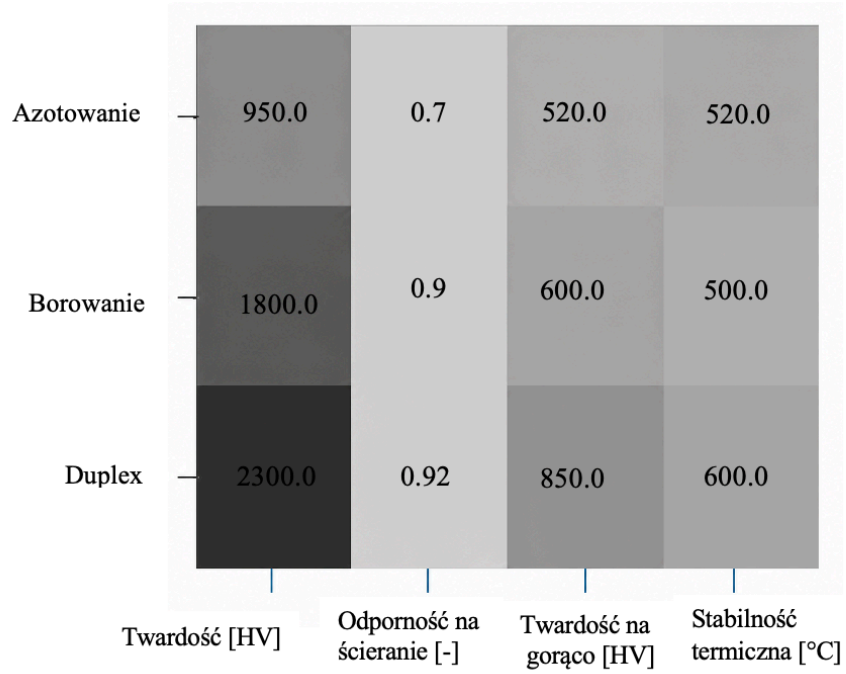
ROZDZIAŁ 3. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA, PROBLEM TECHNOLOGICZNY, TEZA, CEL I ZAKRES PRACY

3.1. Analiza aktualnego stanu zagadnienia

Przegląd literatury przedstawiony w rozdziale 2 wskazuje jednoznacznie, że modyfikacja warstwy wierzchniej stali narzędziowych stanowi skuteczną metodę poprawy ich właściwości tribologicznych oraz trwałości eksploatacyjnej. Procesy obróbki cieplno-chemicznej, takie jak azotowanie i borowanie, a także technologie osadzania powłok twardych metodami PVD i CVD, są powszechnie stosowane zarówno w badaniach naukowych, jak i w praktyce przemysłowej [2, 22, 27].

Azotowanie, w szczególności realizowane w warunkach wyładowania jarzeniowego, umożliwia uzyskanie warstw dyfuzyjnych o korzystnym rozkładzie twardości i naprężeń własnych, co sprzyja zwiększeniu odporności na zużycie oraz zmęczenie kontaktowe. Z kolei borowanie dyfuzyjne pozwala na wytwarzanie warstw o bardzo wysokiej twardości i wyjątkowej odporności na zużycie ścierne, jednak często kosztem zwiększonej kruchości, szczególnie w przypadku obecności fazy FeB [13, 42, 56].

Powłoki twarde osadzane metodami PVD i CVD zapewniają bardzo korzystne właściwości tribologiczne, takie jak niski współczynnik tarcia oraz wysoka odporność na zużycie adhezyjne. Ich ograniczeniem jest jednak relatywnie niewielka grubość oraz zależność trwałości od właściwości mechanicznych podłoża i jego zdolności do przenoszenia obciążeń, W praktyce przemysłowej może to prowadzić do przedwczesnych uszkodzeń powłoki w wyniku pękania lub delaminacji [36-39, 114]. Zestawienie porównawcze właściwości omawianych technologii przedstawiono na Rys. 3.1.



Rys. 3.1. Heatmapa porównawcza właściwości warstw wierzchnich stali narzędziowych po azotowaniu, borowaniu oraz obróbce typu duplex z powłoką TiN osadzaną metodami PVD/CVD. Przedstawione wartości mają charakter przybliżony i zostały opracowane na podstawie danych literaturowych [13, 42, 117, 119].

3.2. Ograniczenia pojedynczych technologii modyfikacji powierzchni

Pomimo szerokiego spektrum dostępnych technologii inżynierii powierzchni, analiza literatury ujawnia istotne ograniczenia wynikające ze stosowania klasycznych jednowarstwowych warstw ochronnych dla materiałów narzędziowych. W przypadku azotowania, choć proces ten zapewnia korzystny kompromis pomiędzy twardością a stabilnością mechaniczną, uzyskiwana odporność na zużycie ścierne może okazać się niewystarczająca w aplikacjach o ekstremalnych warunkach tarcia [13, 26, 35].

Borowanie dyfuzyjne, mimo bardzo wysokiej twardości warstw borkowych, wykazuje ograniczoną odporność na obciążenia udarowe i zmęczeniowe, co w praktyce może prowadzić do mikropęknięć oraz lokalnych odprysków warstwy wierzchniej. Zjawisko to jest szczególnie intensywne w przypadku warstw dwufazowych FeB/Fe_2B [47, 56-58].

Powłoki PVD i CVD, osadzane bezpośrednio na nieutwardzonym podłożu stalowym, często nie są w stanie przenosić wysokich obciążeń kontaktowych, co skutkuje przedwczesną degradacją powłoki. W literaturze wielokrotnie podkreślano, że brak odpowiednio

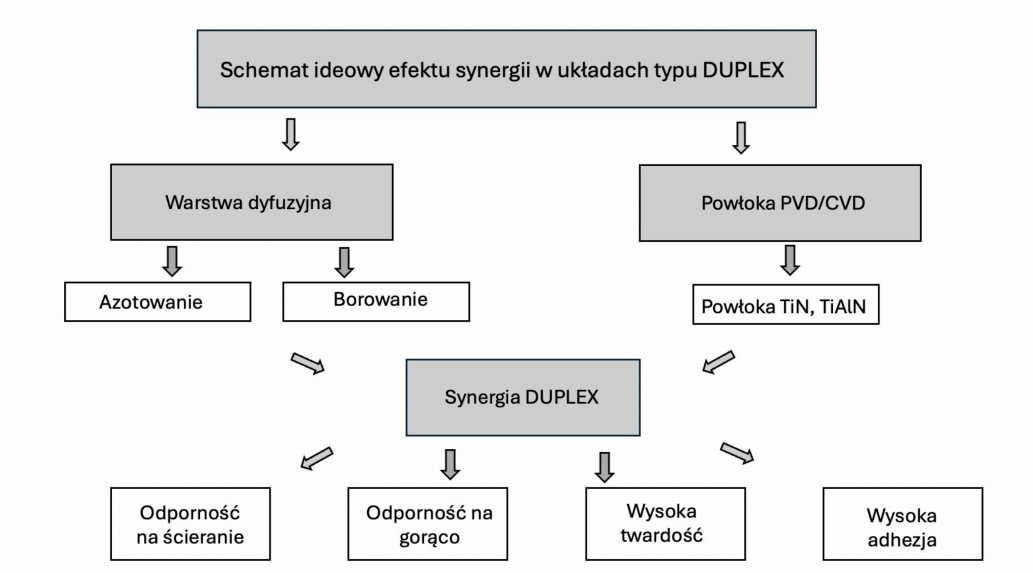
przygotowanego podłoża stanowi jedną z głównych przyczyn niepowodzeń aplikacyjnych powłok twardych [36, 39, 114].

3.3. Układy hybrydowe jako odpowiedź na problem technologiczny

W odpowiedzi na ograniczenia pojedynczych technologii powierzchniowych coraz większe znaczenie zyskują rozwiązania hybrydowe, w szczególności układy typu DUPLEX, łączące procesy dyfuzyjne z osadzaniem powłok twardych. W takich rozwiązaniach warstwa dyfuzyjna stanowi warstwę podporową dla powłoki, natomiast powłoka zewnętrzna odpowiada za bezpośredni kontakt tribologiczny [19, 39, 95].

Efekt synergii obserwowany w układach typu DUPLEX (Rys.3.2) wynika z komplementarnego rozkładu funkcji pomiędzy poszczególne warstwy. Warstwa dyfuzyjna stabilizuje podłoże, ogranicza deformacje plastyczne oraz inicjację pęknięć, natomiast powłoka CVD zapewnia wysoką odporność na zużycie oraz obniżenie współczynnika tarcia [39, 117, 119].

Pomimo dynamicznego rozwoju technologii hybrydowych, analiza danych literaturowych wskazuje na brak kompleksowych badań porównawczych, obejmujących jednocześnie analizę mikrostruktury, kinetyki wzrostu warstw, właściwości tribologicznych oraz weryfikację przemysłową narzędzi modyfikowanych różnymi technologiami powierzchniowymi, realizowanymi w warunkach półprzemysłowych [19, 20, 95, 96].



Rys. 3.2. Schemat ideowy efektu synergii w układach typu DUPLEX. Opracowanie własne na podstawie [39].

3.4. Identyfikacja problemu technologicznego i luki badawczej

Na podstawie analizy stanu wiedzy można sformułować kluczowy problem technologiczny, polegający na konieczności opracowania technologii modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych, która zapewni jednocześnie:

- wysoką odporność na zużycie ścierne i adhezyjne,
- stabilność mechaniczną w warunkach obciążeń kontaktowych i zmęczeniowych,
- możliwość wdrożenia w warunkach półprzemysłowych i przemysłowych.

Luka badawcza dotyczy braku jednoznacznych wytycznych dotyczących doboru parametrów procesów dyfuzyjnych jako etapu przygotowawczego pod powłoki PVD, a także ograniczonej liczby badań obejmujących rzeczywistą weryfikację przemysłową narzędzi z układami typu DUPLEX [20, 39, 95].

Teza pracy

Na podstawie zidentyfikowanego problemu technologicznego sformułowano następującą tezę pracy:

Zastosowanie odpowiednio dobranej obróbki cieplno-chemicznej oraz technologii nanoszenia twardych powłok umożliwia kontrolowane kształtowanie mikrostruktury, składu fazowego i właściwości użytkowych warstwy wierzchniej stali narzędziowej. W szczególności azotowanie jarzeniowe, zastosowane jako etap przygotowawczy pod powłokę PVD, pozwala na wytworzenie układu typu DUPLEX o właściwościach tribologicznych dostosowanych do określonych warunków eksploatacji. Porównanie tego układu z pojedynczą powłoką PVD, powłoką TiN wytwarzaną metodą CVD oraz warstwą borowaną umożliwia określenie wpływu poszczególnych technologii i ich właściwości warstwy wierzchniej i trwałość eksploatacyjną elementów, a także wskazanie rozwiązania najkorzystniejszego dla przyjętych warunków pracy.

Cel pracy

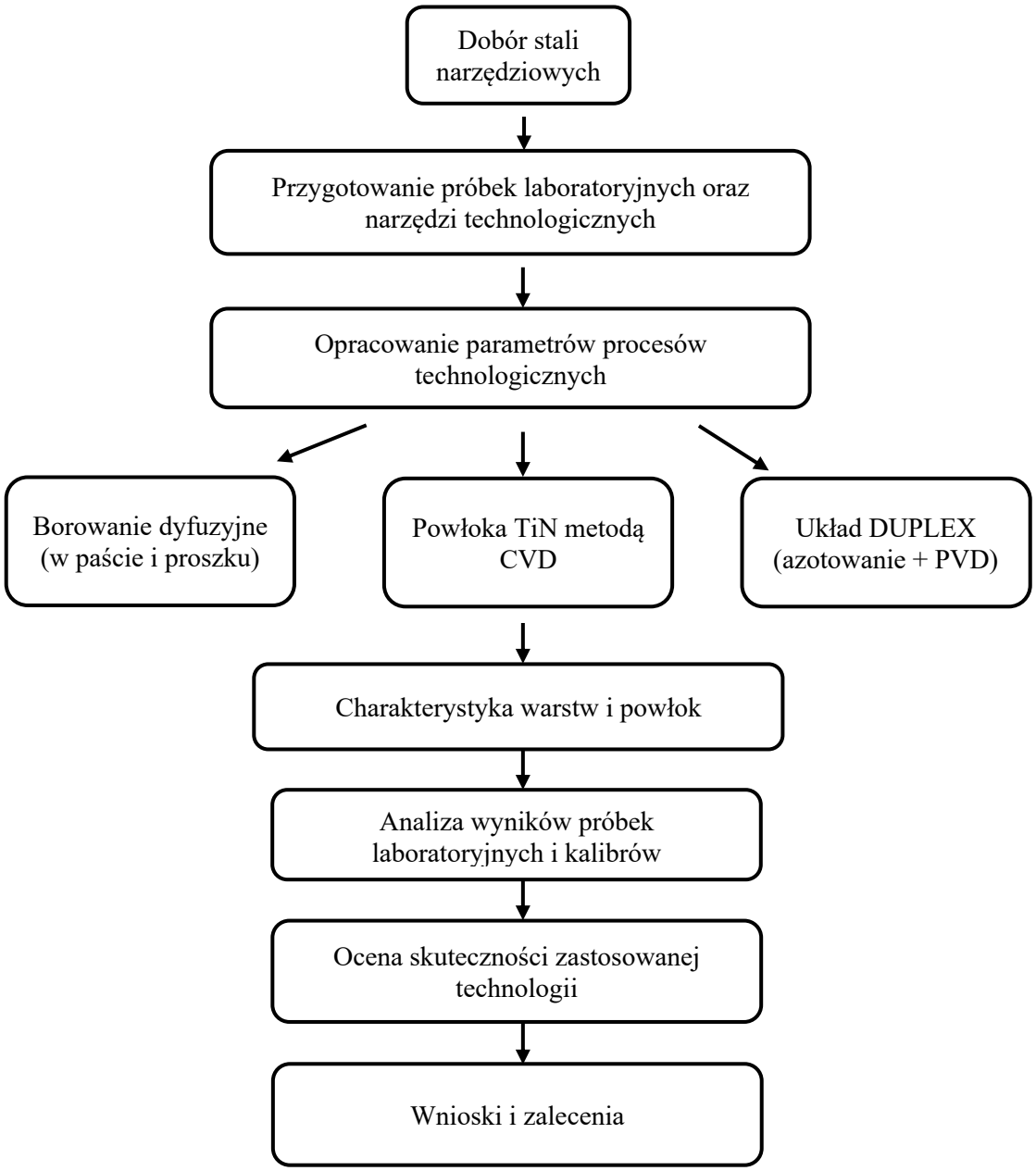
Celem głównym niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie oraz ocena skuteczności technologii modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych, obejmującej procesy azotowania jarzeniowego, borowania dyfuzyjnego, osadzania powłok CVD/PVD oraz ich kombinacji w postaci układów typu DUPLEX, w aspekcie zwiększenia właściwości tribologicznych oraz trwałości eksploatacyjnej narzędzi, a także określenie zależności pomiędzy składem chemicznym stali, parametrami procesów technologicznych a mikrostrukturą, składem fazowym i właściwościami użytkowymi otrzymanych warstw.

Cel pracy obejmuje zarówno analizę mikrostrukturalną i fazową wytworzonych warstw, jak również ocenę ich właściwości użytkowych na próbkach laboratoryjnych i rzeczywistych narzędziach technologicznych.

Plan badawczy i zakres pracy

Realizacja pracy została podzielona na kolejne etapy badawcze, których schemat przedstawiono na Rys. 3.3. W pierwszym etapie dokonano doboru stali narzędziowych o zróżnicowanym składzie chemicznym oraz przygotowano próbki laboratoryjne i narzędzia technologiczne przeznaczone do badań. Następnie opracowano parametry procesów modyfikacji warstwy wierzchniej obejmujących borowanie dyfuzyjne metodą pastową i proszkową, sadzanie powłoki TiN metodą CVD oraz wytwarzanie układów typu DUPLEX.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania laboratoryjne otrzymanych warstw i powłok. W zależności od zastosowanej technologii obejmowały one badania mikrostruktury metodą SEM, analizę składu fazowego metodą XRD, analizę kinetyki wzrostu warstw, pomiary mikrotwardości oraz ocenę właściwości adhezyjnych metodą Scratch Test. Następnie opracowane technologie zastosowano na rzeczywistych narzędziach technologicznych (kalibrach), które poddano analogicznej charakterystyce. Ostatni etap badań obejmował porównawczą analizę uzyskanych wyników oraz ocenę skuteczności poszczególnych technologii modyfikacji warstwy wierzchniej w aspekcie zwiększenia właściwości tribologicznych oprzyrządowania technologicznego.



Rys. 3.3. Schemat postępowania badawczego zastosowanego w realizacji pracy.

ROZDZIAŁ 4. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

4.1. Charakterystyka materiałów podłoża – stali narzędziowych

Materiałem badawczym w niniejszej pracy były wybrane stale narzędziowe stosowane powszechnie w przemyśle do wytwarzania oprzyrządowania technologicznego, pracującego w warunkach intensywnego tarcia, zużycia ściernego oraz obciążeń kontaktowych. Dobór materiałów podyktowany był koniecznością uwzględnienia wpływu składu chemicznego stali na przebieg procesów dyfuzyjnych oraz właściwości użytkowe wytworzonych warstw i powłok [1–3].

Do badań wytypowano stale narzędziowe o zróżnicowanym stopniu stopowości, reprezentujące zarówno stale do pracy na zimno, jak i stale do pracy na gorąco 60WCrV8 (NZ3), X165CrV12 (NC10), 145Cr6 (NC6), X153CrMoV12 (NC11LV), 90MnCrV8 (NMV). Takie podejście umożliwiło ocenę wpływu pierwiastków stopowych, takich jak chrom, molibden, wanad czy wolfram, na kinetykę wzrostu warstw dyfuzyjnych, ich mikrostrukturę oraz kompatybilność z powłokami twardymi [2, 13].

Stal 145Cr6 (NC6) należy do stali narzędziowych do pracy na zimno. Charakteryzuje się wysoką twardością oraz dobrą odpornością na zużycie ścierne, przy jednoczesnej dobrej skrawalności i stabilności wymiarowej podczas obróbki cieplnej. Proces hartowania realizowany jest w temperaturze 810–830°C z chłodzeniem w oleju, natomiast odpuszczanie prowadzi się w zakresie 150–260°C. Po obróbce cieplnej uzyskuje się twardość w przedziale 45–62 HRC, natomiast po wyżarzaniu zmiękczającym do około 248 HB. Stal ta znajduje zastosowanie głównie w produkcji narzędzi skrawających i tnących.

Stal 165CrV12 (NC10) jest ledeburytyczną stalą chromową do pracy na zimno. Wyróżnia się bardzo wysoką odpornością na ścieranie, dużą hartownością oraz korzystnym połączeniem twardości i ciągliwości. Obróbkę cieplną prowadzi się poprzez hartowanie w temperaturze 980–1000°C z chłodzeniem w oleju oraz odpuszczanie w zakresie 220–520°C. Osiągana twardość po obróbce cieplnej wynosi 51–60 HRC, natomiast po wyżarzaniu zmiękczającym poniżej 255 HB. Stal ta stosowana jest m.in. na wykrojniki, przebijaki oraz narzędzia do obróbki plastycznej.

Kolejnym materiałem była stal X153CrMoV12 (NC11LV), również zaliczana do ledeburytycznych stali narzędziowych do pracy na zimno. Charakteryzuje się wysoką odpornością na zużycie oraz niewielkimi odkształceniami po hartowaniu. Proces hartowania

realizowany jest w temperaturze 1020–1070°C z chłodzeniem w oleju lub powietrzu, natomiast odpuszczanie prowadzi się w zakresie 200–550°C. Uzyskiwana twardość po obróbce cieplnej mieści się w przedziale 48–64 HRC, a po wyżarzaniu zmiękczającym dochodzi do około 250 HB. Stal ta znajduje zastosowanie w produkcji narzędzi o wysokiej wydajności, takich jak matryce, frezy czy rozwiertaki.

Stal 90MnCrV8 (NMV) jest stalą narzędziową do pracy na zimno o wysokiej twardości i dobrej hartowności. Obróbkę cieplną prowadzi się poprzez hartowanie w temperaturze 780–800°C z chłodzeniem w oleju oraz odpuszczanie w zakresie 200–280°C. Po obróbce cieplnej twardość wynosi 44–64 HRC, natomiast po wyżarzaniu zmiękczającym osiąga wartości do około 220 HB. Materiał ten cechuje się dobrą ciągliwością i stabilnością wymiarową, co predysponuje go do zastosowań w narzędziach skrawających i pomiarowych.

Stal 60WCrV8 (NZ3) stanowi kolejną stal narzędziową do pracy na zimno. Wyróżnia się dobrą odpornością na ścieranie oraz podwyższoną ciągliwością. Hartowanie prowadzi się w temperaturze 900–920°C, natomiast odpuszczanie w zakresie 180–250°C, przy czym możliwe jest również stosowanie kąpieli solnych. Twardość po obróbce cieplnej wynosi 50–62 HRC, a po wyżarzaniu zmiękczającym nie przekracza 255 HB. Stal ta znajduje zastosowanie w produkcji elementów takich jak matryce, stemple oraz narzędzia tnące.

Zastosowane w pracy stale narzędziowe różnią się istotnie składem chemicznym, w szczególności zawartością węgla oraz dodatków stopowych, takich jak Cr, Mo, V czy W, co ma bezpośredni wpływ na przebieg procesu borowania oraz właściwości wytwarzanych warstw.

Stale o wysokiej zawartości węgla i chromu, takie jak X165CrV12 (NC10) oraz X153CrMoV12 (NC11LV), należące do grupy stali ledeburytycznych, wykazują szczególną predyspozycję do tworzenia warstw borkowych o dużej twardości. Jednocześnie obecność licznych węglików stopowych może wpływać na niejednorodność wzrostu warstwy oraz jej morfologię.

Stale o niższej zawartości pierwiastków stopowych, jak 145Cr6 (NC6) oraz 90MnV8 (NMV), charakteryzują się bardziej jednorodnym przebiegiem dyfuzji boru, co sprzyja tworzeniu warstw o bardziej regularnej budowie. W ich przypadku można oczekiwać wyraźnie zaznaczonej strefy przejściowej między warstwą borkową a podłożem.

Obecność pierwiastków takich jak molibden i wanad (np. w stali X153CrMoV12 oraz X37CrMoV5-1) wpływa na kinetykę wzrostu warstwy poprzez ograniczenie dyfuzji boru, co może prowadzić do zmniejszenia jej grubości, ale jednocześnie poprawiać jej odporność na pękanie i odspajanie [125-127].

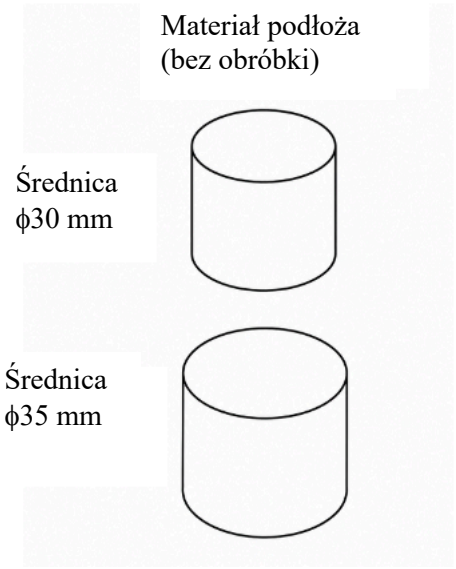
Tabela 2. Skład chemiczny stali według norm PN/EN-ISO: PN-86/H-85023, PN-EN 10083-3, PN-EN ISO 4957, PN-86/H-8502.

145Cr6 (NC6)											
C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Mo:	Ni:	V:	Co:	Cu:	W:
1,30-1,45	0,40-0,70	0,15-0,40	<0,03	<0,03	1,30-1-65	<0,20	<0,35	0,10-0,25	-	<0,35	<0,20
X165CrV12 (NC10)											
C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Mo:	Ni:	V:	Co:	Cu:	W:
1,50-1,80	0,15-0,45	0,15-0,45	<0,03	<0,03	11-13	<0,20	<0,35	<0,15	-	<0,35	<0,20
X153CrMoV12 (NC11LV)											
C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Mo:	Ni:	V:	Co:	Cu:	W:
1,50-1,70	0,15-0,45	0,15-0,40	<0,03	<0,03	11,00-13,00	0,70-1,00	<0,35	0,60-0,80	-	<0,35	<0,20
90MnCrV8 (NMV)											
C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Mo:	Ni:	V:	Co:	Cu:	W:
0,85-0,95	1,80-2,10	0,15-0,40	<0,03	<0,03	<0,35	<0,2	<0,35	0,10-0,25	-	<0,35	<0,20
60WCrV8 (NZ3)											
C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Mo:	Ni:	V:	Co:	Cu:	W:
0,50-0,60	0,15-0,45	0,80-1,10	<0,03	<0,03	0,90-1,20	<0,2	<0,35	0,15-0,30	-	<0,35	1,70-2,20

4.2. Metodyka wytwarzania warstw i powłok

4.2.1 Materiał badawczy i przygotowanie próbek

Materiał podłoża użyty w badaniu został dostarczony w postaci prętów o średnicy φ30 lub φ35 mm, z których wycięto próbki o długości 30 mm. Wszystkie próbki poddano standardowej obróbce mechanicznej i przygotowaniu metalograficznemu, zapewniając powtarzalne warunki wyjściowe dla realizowanych procesów technologicznych. Wycinanie próbek zostało przeprowadzone na przecinarce metalograficznej Labotom-5 firmy Struers. Podczas cięcia zastosowano środek chłodzący, aby zapobiec niekorzystnemu wpływowi powstałego ciepła na mikrostrukturę. Kolejnym etapem było szlifowanie przy użyciu szlifierko-polerki ATM-M SAPPHIR 330 wykorzystując papiery ścierne z ziarnem SiC o gradacji od 80 do 500 z prędkością 300 obr/min i chłodzeniem wodnym. Tak przygotowane próbki poddano borowaniu dyfuzyjnemu oraz azotowaniu jarzeniowemu. Po borowaniu i azotowaniu wykonano zgłady metalograficzne które poddano badaniom mikrostruktury.



Rys. 4.1. Schemat próbek badawczych stosowanych w badaniach laboratoryjnych. Źródło: Opracowanie własne.

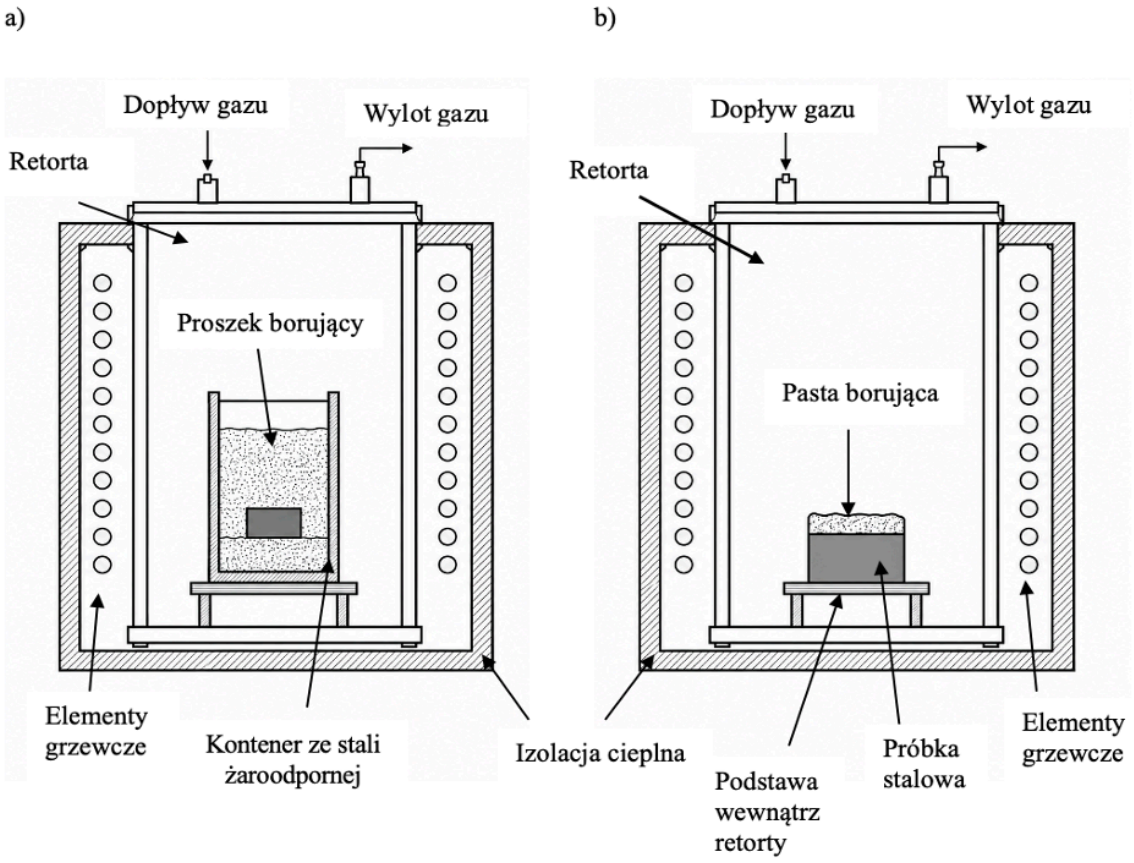
4.2.2. Metodyka procesu borowania dyfuzyjnego w pastach i proszkach

Do Borowania dyfuzyjnego użyto pięć wybranych gatunkach stali, które wymieniono w Tabeli 2. Borowanie dyfuzyjne realizowano z wykorzystaniem metod pastowej oraz proszkowej, które należą do najczęściej stosowanych technologii w warunkach półprzemysłowych. [15].

Procesy borowania dyfuzyjnego przeprowadzono z użyciem pasty borującej EKABOR-PASTE (BorTec GmbH), o składzie (w % mas.): 90% SiC, 5% B_4C, 5% KBF_4 zawierającej związki boru oraz aktywatory chemiczne. Proces prowadzono w piecu Bernex BPX Pro 32S w temperaturze 1000°C przez 4 godziny w atmosferze ochronnej argonu (przepływ 0,5 dm^3/min) przy ciśnieniu 150 mbar, po czym chłodzono w atmosferze ochronnej. Metoda ta umożliwia selektywne borowanie wybranych obszarów oraz precyzyjne sterowanie lokalnym potencjałem borującym [42].

Borowanie metodą kontaktowo-gazową przeprowadzono z użyciem proszku EKABOR-2 (BorTec GmbH) o składzie (w % mas.): 90% SiC, 5% B_4C, 5% KBF_4. Próbki umieszczano w szczelnych pojemnikach wypełnionych proszkiem borującym, a następnie wygrzewano w piecu Bernex BPX Pro 32S w temperaturze 1000°C przez 4 godziny. Metoda ta charakteryzuje się dobrą jednorodnością warstw oraz wysoką powtarzalnością wyników, co

czyni ją szczególnie przydatną w badaniach porównawczych [93]. Po procesie borowania przygotowano zgłady metalograficzne.



Rys. 4.2. Schemat procesu borowania dyfuzyjnego realizowanego metodą: a) proszkową, b) pastową. Opracowanie własne na podstawie [9].

4.2.3. Metodyka procesu azotowania jarzeniowego

Na podstawie analizy dostępnych danych literaturowych [98, 109]. przyjęto założenie, że w wyniku procesu zostanie wytworzona wyłącznie strefa dyfuzyjna. Proces azotowania jarzeniowego realizowano z wykorzystaniem przemysłowego urządzenia IONIT produkcji firmy Sulzer Metaplas GmbH, znajdującego się na wyposażeniu Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego (Rys. 4.3.). Urządzenie to stanowi jednokomorowy piec przeznaczony do prowadzenia obróbki cieplno-chemicznej. Na podstawie wymagań dotyczących wyrobów (kalibr) zaproponowano następujące gatunki stali na próbki 60WCrV8 (NZ3), 90MnCrV8 (MNV), 145Cr6 (NC6), X165CrV12 (NC10), X153CrMoV12 (NC11LV).

W oparciu o dane literaturowe [102, 107, 129], dobrano skład atmosfery azotującej, obejmujący 5% objętościowych azotu oraz 95% objętościowych wodoru. Ze względu na

relatywnie niską aktywność takiej mieszaniny zakładano, że umożliwi ona uzyskanie wyłącznie strefy dyfuzyjnej, bez formowania warstwy związków. W celu określenia kinetyki wzrostu powstającej warstwy przeprowadzono proces azotowania jarzeniowego w trzech różnych czasach trwania: 2 h, 4 h oraz 6 h. Pozostałe parametry procesu utrzymywano na stałym poziomie, zgodnie z danymi zestawionymi w Tabeli 3.

Po zrealizowaniu procesów azotowania jarzeniowego w czasie 2, 4 i 6 godzin przeprowadzone zostały pomiary grubości strefy azotowanej na podstawie zrealizowanych badań mikrostruktury przez pozostałych członków zespołu badawczego wykonane zostały pomiary grubości powłok. Wykonano jest w co najmniej 5 miejscach oraz ustalono średnią ich grubość.



Rys. 4.3. Stanowisko do azotowania jarzeniowego. Źródło: fotografia własna.

Tabela 3. Parametry procesów azotowania jarzeniowego.

Skład mieszaniny azotowanej, l/h	Temperatura, ºC	Częstotliwość, kHz	Napięcie, V	Natężenie, A	Ciśnienie, bar	Puls
$5N_2$+$95H_2$	550	10	400	15	3,6	20/80

4.2.4. Metodyka osadzania powłoki TiN metodą CVD

Osadzanie powłok TiN realizowano metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej – Chemical Vapour Deposition. Główną wadą tej techniki, jako procesu wymagającego aktywacji cieplnej, jest bardzo wysoka temperatura osadzania, przekraczająca 800°C. Ogranicza to jej zastosowanie głównie do materiałów metalowo-ceramicznych, takich jak węgliki spiekane, oraz do materiałów ceramicznych, np. azotku boru. W przypadku stali konieczne staje się przeprowadzenie dodatkowej obróbki cieplnej po nałożeniu powłoki. Z kolei istotną zaletą metody CVD jest możliwość równomiernego pokrywania również trudno dostępnych przestrzeni, takich jak wnętrza o dużej głębokości i niewielkiej średnicy, co stanowi wyzwanie dla technologii PVD.

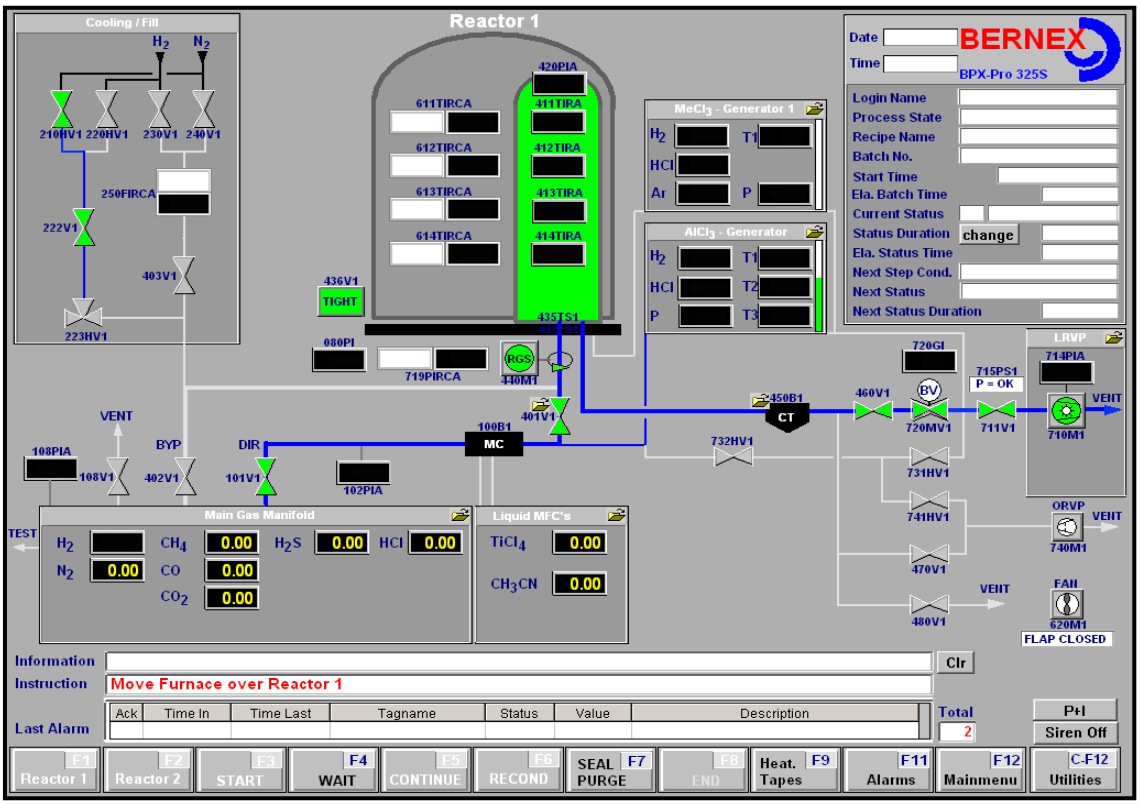
W przyjętym harmonogramie badań założono wykorzystanie nowoczesnego systemu CVD BPX Pro 325S produkcji Ion Bond (Rys. 4.4). Aparatura ta pozwala na otrzymywanie szerokiej gamy powłok, w tym aluminidkowych – również modyfikowanych dodatkami takimi jak cyrkon, hafn czy krzem. Umożliwia także prowadzenie procesów chromowania dyfuzyjnego oraz wytwarzanie powłok twardych, m.in. TiN i TiCN.



Rys. 4.4. Widok ogólny systemu CVD model Bernex BPX 325S firmy Ion Bond. Źródło: fotografia własna.

System wyposażono w kilka niezależnych linii gazów procesowych, obejmujących m.in. azot, wodór, argon, chlorowodór, a także tlenek i dwutlenek węgla. Dodatkowo posiada

dwa reaktory z materiałami powłokotwórczymi w postaci stałej (granulki Al do aluminiowania oraz Zr/Hf do ich modyfikacji) oraz dwa z prekursorami ciekłymi ($TiCl_4$ do wytwarzania powłok TiN oraz związki na bazie cyjanków do powłok TiCN). Całość uzupełnia rozbudowany system sterowania i kontroli, oparty na przepływomierzach masowych, sterownikach PLC oraz komputerach PC (Rys. 4.5).



Rys. 4.5. Przykład zrzutu ekranu komputera sterującego systemem Bernex BPX 325 S firmy Ion Bond.

Procesy osadzania realizowane są w piecu retortowym (Rys. 4.6.), w którym umieszcza się pokrywany materiał. Urządzenie to umożliwia prowadzenie procesów w zakresie ciśnień od 50 do 600 mbar oraz w temperaturach dochodzących do 1040°C. Dzięki temu możliwe jest stosowanie zarówno zaawansowanych technologii, jak i prostszych metod wytwarzania powłok dyfuzyjnych, takich jak procesy kontaktowo-gazowe (proszkowe), np. aluminiowanie czy borowanie.



Rys. 4.6. Piec retortowy będący na wyposażeniu systemu BPX Pro 325s.
Źródło: fotografia własna.

Proces wytwarzania warstwy azotku tytanu metodą CVD opiera się na zastosowaniu czterochlorku tytanu ($TiCl_4$), który po odparowaniu i przejściu w fazę gazową jest transportowany wraz z gazami procesowymi, takimi jak azot i wodór, do wnętrza retorty zawierającej obrabiany materiał. W podwyższonej temperaturze zachodzi reakcja chemiczna prowadząca do osadzania się TiN na powierzchni wsadu [122, 123, 127].

Przebieg procesu można opisać ogólnym równaniem reakcji:

$$2TiCl_4 + N_2 + 5H_2 \rightarrow 2TiN + 8HCl + H_2$$

Przygotowane elementy rozmieszczono na grafitowych sitach (Rys. 4.7), które następnie ułożono w formie kolumny i umieszczono w retorcie pieca (Rys. 4.8).



Rys. 4.7. Sposób umieszczenia próbek na sitkach grafitowych (próbki po zakończeniu procesu). Źródło: fotografia własna.



Rys. 4.8. Ułożona kolumna z próbkami przed zamknięciem retorty. Źródło: fotografia własna.

Parametry procesu osadzania, w szczególności temperatura, ciśnienie robocze oraz skład i natężenie przepływu gazów reakcyjnych, dobierano w sposób zapewniający uzyskanie powłok o grubości charakterystycznej dla zastosowań narzędziowych, przy jednoczesnym ograniczeniu niekorzystnych zmian mikrostrukturalnych podłoża. Proces osadzania realizowano w temperaturze 1000°C przez okres 4 godzin. W trakcie procesu stosowano przepływ czterochlorku tytanu ($TiCl_4$) na poziomie 4 nLPM, stanowiącego prekursor powłoki, natomiast przepływ wodoru utrzymywano w zakresie 24–32 LPM, w zależności od etapu procesu. Ciśnienie robocze w retorcie wynosiło 650 mbar.

W przypadku rzeczywistych narzędzi technologicznych (kalibrów) zastosowano zmodyfikowane warunki procesu CVD. Ze względu na złożoną geometrię elementów oraz konieczność zachowania wysokiej dokładności wymiarowej temperaturę procesu obniżono z 1000°C do 860°C. Modyfikację tę wprowadzono w celu ograniczenia rozrostu ziarna materiału podłoża oraz zminimalizowania ryzyka odkształceń geometrycznych elementów podczas wysokotemperaturowego procesu osadzania powłoki. Pozostałe parametry procesu, tj. czas wygrzewania wynoszący 4 godziny, ciśnienie robocze 650 mbar oraz natężenia przepływu gazów procesowych, pozostawiono zgodne z parametrami opracowanymi na podstawie badań laboratoryjnych.

4.2.5. Metodyka osadzania powłok typu DUPLEX

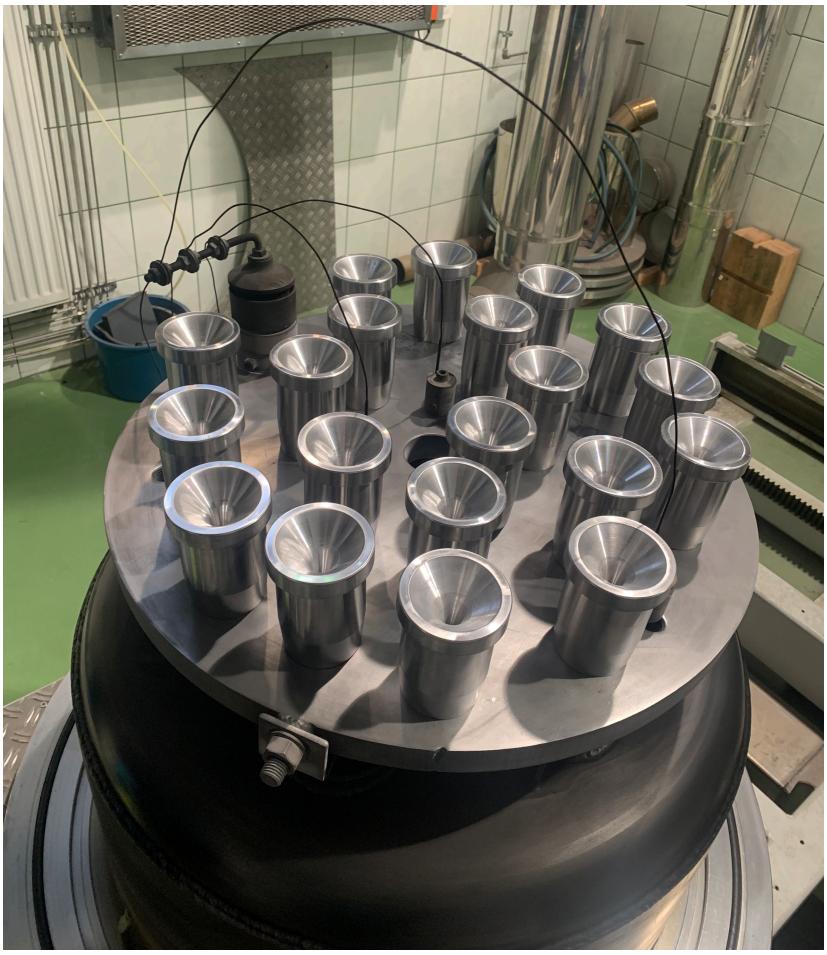
Układy powłok typu DUPLEX wytwarzano poprzez połączenie azotowania jarzeniowego oraz osadzania powłok TiAlN metodą PVD. Azotowanie jarzeniowe realizowano w komorach próżniowych z wykorzystaniem mieszaniny gazów azot–wodór, w warunkach umożliwiających uzyskanie wyłącznie warstwy dyfuzyjnej [19, 20, 104].

Badania wstępne kinetyki wzrostu warstw azotowanych realizowano na standardowych próbkach o średnicy 30 mm. Wyniki przedstawione i omówione w rozdziale 5.2.1 wykazały, że czas procesu wynoszący 4 godziny zapewnia uzyskanie jednorodnej warstwy dyfuzyjnej o odpowiedniej grubości, bez tworzenia ciągłej strefy związków azotkowych na powierzchni większości analizowanych stali. Wydłużenie czasu procesu do 6 godzin prowadziło natomiast do powstawania nieciągłej warstwy białej na stali 145Cr6 (NC6), co uznano za niekorzystne z punktu widzenia dalszego osadzania powłok PVD. Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań nad układami typu DUPLEX przyjęto czas azotowania wynoszący 4 godziny, pozostawiając pozostałe parametry procesu zgodne z warunkami opracowanymi dla próbek laboratoryjnych.

Po opracowaniu parametrów procesu na próbkach laboratoryjnych technologię przeniesiono na rzeczywiste narzędzia technologiczne – kalibry wykonane ze stali 145Cr6 (NC6) oraz X165CrV12 (NC10). Przyjęta technologia miała umożliwić uzyskanie warstwy również na powierzchniach wewnętrznych otworu roboczego.

Z uwagi na konieczność zachowania wysokiej dokładności geometrycznej, w szczególności kołowości układu kalibrującego złożonego z dwóch półelementów, zastosowano analogiczne podejście jak w przypadku wcześniejszych wariantów powłok. Wykonano podwójną liczbę detali, które kolejno poddawano procesowi nanoszenia warstwy oraz obróbce cieplnej, a następnie rozdzielano metodą elektroerozyjną (EDM). Takie rozwiązanie pozwoliło ograniczyć wpływ naprężeń generowanych w trakcie procesów technologicznych, które mogłyby prowadzić do deformacji i zmian wymiarowych. Pierwszym etapem wytwarzania powłoki DUPLEX był proces azotowania realizowany na półprzemysłowym stanowisku Ionit firmy Sulzer Metaplas. Zastosowano czas trwania procesu wynoszący 4 godziny, przy czym pozostałe parametry były zgodne z warunkami przyjętymi dla próbek (Tabela 3). Elementy rozmieszczono na jednym poziomie roboczym, co umożliwiło ograniczenie liczby cykli technologicznych do dwóch. Sposób ułożenia detali przedstawiono na Rys. 4.9. Po zakończeniu procesu azotowania zaobserwowano wyraźne zmatowienie powierzchni elementów.

Po zakończeniu procesu azotowania próbki transportowano do komory PVD, gdzie bezpośrednio osadzano powłokę TiAlN. Takie podejście pozwoliło na ograniczenie utleniania powierzchni oraz zachowanie wysokiej jakości połączenia między warstwą dyfuzyjną a powłoką zewnętrzną. W trakcie projektowania układów DUPLEX szczególną uwagę zwrócono na dobór parametrów obu procesów w taki sposób, aby uniknąć degradacji warstwy dyfuzyjnej podczas osadzania powłoki PVD. Kluczowe znaczenie miało ograniczenie temperatury osadzania oraz odpowiedni dobór napięcia polaryzacji podłoża [19, 20, 39, 112].



Rys. 4.9. Sposób ułożenia kalibr w urządzeniu do azotowania jarzeniowego.
w Źródło: fotografia własna.

4.2.6. Obróbka cieplna po osadzaniu powłok

W wybranych wariantach technologicznych przeprowadzono dodatkową obróbkę cieplną po osadzaniu powłok, mającą na celu stabilizację mikrostruktury warstw oraz redukcję naprężeń własnych. Procesy te realizowano w atmosferze ochronnej, w temperaturach niepowodujących degradacji powłok twardych [38, 41, 122].

Elementy wykonane ze stali 145Cr6 (NC6) poddawano obróbce cieplnej zgodnie z wytycznymi normy PN-86/H-85023. Proces obejmował austenityzowanie w temperaturze 810–830°C, hartowanie w oleju oraz odpuszczanie w zakresie temperatur 150–260°C, zależnie od wymaganej twardości końcowej, zgodnie z zaleceniami dla tego gatunku stali [132].

Natomiast elementy wykonane ze stali NC10 poddawano obróbce cieplnej w piecu próżniowym firmy ALD, zgodnie z technologią opracowaną przez wykonawcę. Proces obejmował stopniowe nagrzewanie w próżni, austenityzowanie w temperaturze około 980°C,

chłodzenie w strumieniu sprężonego gazu obojętnego oraz odpuszczanie w temperaturze dobranej do wymaganej twardości i właściwości użytkowych elementów.

Obróbka cieplna po osadzaniu była szczególnie istotna w przypadku układów hybrydowych, w których występują znaczne różnice właściwości mechanicznych pomiędzy poszczególnymi warstwami. Odpowiednio dobrane warunki wygrzewania umożliwiły poprawę stabilności mechanicznej układów warstwowych [19, 20, 39].

4.3. Metodyka badań

4.3.1. Badania mikrostruktury i składu chemicznego – SEM

Badania mikrostrukturalne wytworzonych warstw i powłok prowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) Phenom XL wyposażonego w spektrometr EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. Analizę realizowano na przekrojach poprzecznych próbek, przygotowanych w postaci zgładów metalograficznych.

Zgłady metalograficzne do badań zostały wykonane w następujący sposób:

- Próbki wycinano przy użyciu przecinarki metalograficznej Labotom-5 firmy Struers. W trakcie procesu stosowano ciecz chłodzącą w celu ograniczenia wpływu temperatury na mikrostrukturę materiału.
- Próbki zainkludowano w żywicy termoutwardzalnej PolyFast firmy Struers, wykorzystując automatyczną prasę CitoPress-5 firmy Struers. Proces realizowano przy parametrach: czas nagrzewania – 3,5 min, temperatura - 180ºC, ciśnienie – 150 bar, czas chodzenia – 2,5 min.
- Szlifowanie zgładów wykonano na szlifierko-polerce Saphir 330 firmy ATM GmbH 80, 120, 220, 360 i 500, stosując papiery ścierne z węglika krzemu o gradacji kolejno 120, 220, 320, 500, 800, 1200. W trakcie szlifowania zapewniono chłodzenie wodne próbek.
- Polerowanie przeprowadzono a urządzeniu MetaServ 250 firmy Buehler wykorzystując zawiesiny diamentowe o wielkości ziaren 3 μm oraz 1 μm.

Obserwacje umożliwiły ocenę grubości warstw, ich jednorodności oraz charakteru granic międzywarstwowych [2, 16].

Dodatkowo zastosowano analizę składu chemicznego metodą EDS, umożliwiającą jakościową i półilościową ocenę rozkładu pierwiastków w przekroju warstwy wierzchniej.

W przypadku badań rzeczywistych narzędzi technologicznych (kalibrów) oraz układów typu DUPLEX przygotowane fragmenty elementów poddano procesowi inkludowania, a następnie wykonano zgłady metalograficzne zgodnie z procedurą opisaną wcześniej dla próbek laboratoryjnych. Badania mikrostrukturalne skoncentrowano na wewnętrznej, roboczej części elementu, kluczowej z punktu widzenia jego trwałości eksploatacyjnej. Analizie poddano przekroje poprzeczne pobrane z tego obszaru. Obserwacje mikrostruktury oraz pomiary grubości powłok prowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego ZEISS Crossbeam 350. Analizę składu chemicznego wykonano metodą EDS z zastosowaniem spektrometru ULTIM MAX (Oxford Instruments) oraz oprogramowania AZtec 5.1. Badania prowadzono przy napięciu przyspieszającym wynoszącym 15 kV. Zastosowanie mikroskopu o wysokiej rozdzielczości umożliwiło ocenę ciągłości powłok, pomiar ich grubości oraz analizę rozkładu pierwiastków na przekrojach poprzecznych elementów o złożonej geometrii.

4.3.2 Metodyka badań kinetyki wzrostu warstwy

Do badań wykorzystano pręty stalowe o średnicach ø30 mm oraz ø35 mm, z których przygotowano próbki o długości 30 mm. Przygotowanie powierzchni obejmowało piaskowanie, a następnie szlifowanie na szlifierko-polerce ATM-M Saphir 330. Szlifowanie prowadzono sekwencyjnie papierami ściernymi o gradacji 80, 120, 220, 360 i 500, przy prędkości obrotowej do 300 obr/min, z zapewnieniem ciągłego chłodzenia wodnego.

Po zakończeniu obróbki mechanicznej próbki odtłuszczano w izopropanolu z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej. Tak przygotowany materiał poddano:

- borowaniu metodą kontaktowo-gazową (proszkową) z użyciem proszku EKABOR II. Proces prowadzono w temperaturze 1000°C dla trzech czasów wygrzewania: 2, 4 oraz 6 godzin. Próbki umieszczano w skrzynce ze stali żaroodpornej, zasypywano proszkiem borującym, a następnie wprowadzano do pieca retortowego BERNEX BPX Pro 325 S firmy Ionbond. Borowanie realizowano w atmosferze ochronnej argonu o przepływie 0,5 dm^3/min, przy ciśnieniu 150 mbar. W celu oceny możliwości ponownego wykorzystania środka borującego oraz jego wpływu na kinetykę wzrostu warstwy

borkowej zastosowano proszek EKABOR II użyty jednokrotnie oraz mieszaninę zawierającą 50% świeżego i 50% jednokrotnie użytego proszku.

- azotowaniu jarzeniowemu, które prowadzono w przemysłowym urządzeniu IONIT firmy Sulzer-Metco. Proces realizowano w temperaturze 550°C, przy zastosowaniu mieszaniny gazowej składającej się z 5% obj. azotu oraz 95% obj. wodoru. Czas trwania procesu wynosił odpowiednio 2, 4 oraz 6 godzin. Parametry elektryczne i ciśnieniowe utrzymywano na stałym poziomie: częstotliwość 10 kHz, napięcie 400 V, natężenie prądu 15 A oraz ciśnienie 3,6 mbar, przy wypełnieniu impulsu 20/80.

Po zakończeniu procesu próbki oczyszczono z pozostałości proszku i przygotowano zgłady metalograficzne. Badania mikrostrukturalne wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Phenom XL oraz ZEISS Crossbeam 350 wyposażonego w detektor EDS dla próbek borowanych i azotowanych przez 2,4 i 6 godzin. Uzyskane obrazy wykorzystano do analizy mikrostruktury oraz oceny morfologii warstw borkowych i azotowanych.

4.3.3. Metodyka analizy składu fazowego – XRD

Analizę składu fazowego wytworzonych warstw prowadzono z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania umożliwiły identyfikację faz borkowych, azotkowych oraz faz występujących w powłokach twardych, a także ocenę ich udziału ilościowego [16, 27].

Analizę składu fazowego warstw wierzchnich wytworzonych w procesach azotowania jarzeniowego, borowania dyfuzyjnego przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Badania umożliwiły identyfikację faz borkowych, azotkowych oraz faz występujących w powłokach twardych, a także ocenę ich udziału ilościowego [16, 27].

Badania wykonano w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej, z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego ARL X'TRA firmy Thermo Fisher Scientific. Pomiary prowadzono w temperaturze otoczenia, w symetrycznej geometrii Bragga–Brentana θ–θ, z zastosowaniem promieniowania CuKα o długości fali $\lambda = 0{,}15406$ nm. Napięcie lampy rentgenowskiej wynosiło 45 kV, natomiast natężenie prądu 40 mA. Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kątowym 2θ od 20° do 90°, z krokiem 0,02° i czasem zliczania 3 s na punkt pomiarowy.

Przed badaniem powierzchnie próbek oczyszczano w alkoholu izopropylowym i suszono strumieniem sprężonego powietrza. Próbek po procesach powierzchniowych nie szlifowano ani nie polerowano, aby nie naruszyć wytworzonych warstw. Podczas montażu powierzchnię badaną ustawiano w płaszczyźnie ogniskowania goniometru. Identyfikację składników fazowych przeprowadzono na podstawie położenia oraz względnej intensywności refleksów dyfrakcyjnych, wykorzystując karty wzorcowe bazy ICDD PDF-4. Analiza miała charakter jakościowy i porównawczy oraz obejmowała określenie zmian składu fazowego wynikających z zastosowanego rodzaju obróbki cieplno-chemicznej i technologii nanoszenia powłok.

Podczas interpretacji dyfraktogramów uwzględniono możliwość występowania refleksów pochodzących od podłoża stalowego, wynikającą z ograniczonej grubości analizowanych warstw i głębokości penetracji promieniowania rentgenowskiego.

4.3.4. Metodyka pomiaru twardości

Jednym z podstawowych kryteriów oceny warstw wytwarzanych na narzędziach jest twardość, zarówno materiału podłoża, jak i samej powłoki w skali mikro. Pomiary twardości warstw wierzchnich realizowano metodą Vickersa. Pomiary przeprowadzono na przekrojach metalograficznych (zgładach), z wykorzystaniem nanotwardościomierza firmy CSM, wyposażonego w wgłębnik typu Berkovicha, umożliwiając określenie gradientu twardości od powierzchni do rdzenia materiału [16, 27].

Zastosowane urządzenie umożliwia realizację pomiarów w zakresie obciążeń od $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ do 0,5 N, przy maksymalnej głębokości penetracji nieprzekraczającej 0,5 mm. Oprogramowanie sterujące pracą systemu pozwala na wyznaczenie twardości dynamicznej na podstawie analizy głębokości odcisku, z jednoczesnym uwzględnieniem udziału odkształceń sprężystych i plastycznych.

Tak określona twardość odzwierciedla rzeczywiste właściwości mechaniczne materiału, wynikające z jego odpowiedzi na obciążenie. Pomiary wykonano w pięciu punktach dla każdej z analizowanych powłok.

4.3.5. Metodyka Badania przyczepności – Scratch Test

Ocena przyczepności powłok twardych do podłoża realizowana była metodą zarysowania (Scratch Test) z wykorzystaniem urządzenia Revetest firmy CSM Instruments.

Test polegał na kontrolowanym obciążaniu diamentowego wgłębnika o promieniu zaokrąglenia 200 μm, obciążonego siłą normalną Fn przesuwanego po powierzchni próbki. Metoda ta umożliwia rejestrację parametrów mechanicznych oraz sygnału emisji akustycznej w trakcie formowania rysy, a także późniejszą analizę mikroskopową powstałego śladu. Analiza krytycznych obciążeń umożliwiła porównanie adhezji powłok osadzanych na różnych podłożach [20, 38, 41]. Parametry próby były identyczne dla wszystkich analizowanych próbek pokrytych czterema wybranymi powłokami i zestawiono je w Tabeli 4.

Tabela 4. Parametry próby zarysowania.

Obciążenie początkowe [N]	0,9
Obciążenie końcowe [N]	20
Prędkość [mm/min]	10
Długość [mm]	10

W trakcie testu obciążenie wgłębnika mogło być utrzymywane na stałym poziomie, zwiększane liniowo lub przyrostowo. W niniejszych badaniach zastosowano narastające obciążenie, co umożliwiło określenie wartości obciążenia krytycznego Lc, odpowiadającego inicjacji uszkodzeń powłoki. Proces degradacji może mieć charakter adhezyjny lub kohezyjny. W przypadku uszkodzeń kohezyjnych obserwuje się najczęściej pęknięcia prostopadłe do kierunku ruchu wgłębnika, natomiast uszkodzenia adhezyjne przejawiają się lokalną delaminacją, kruszeniem oraz odrywaniem powłoki.

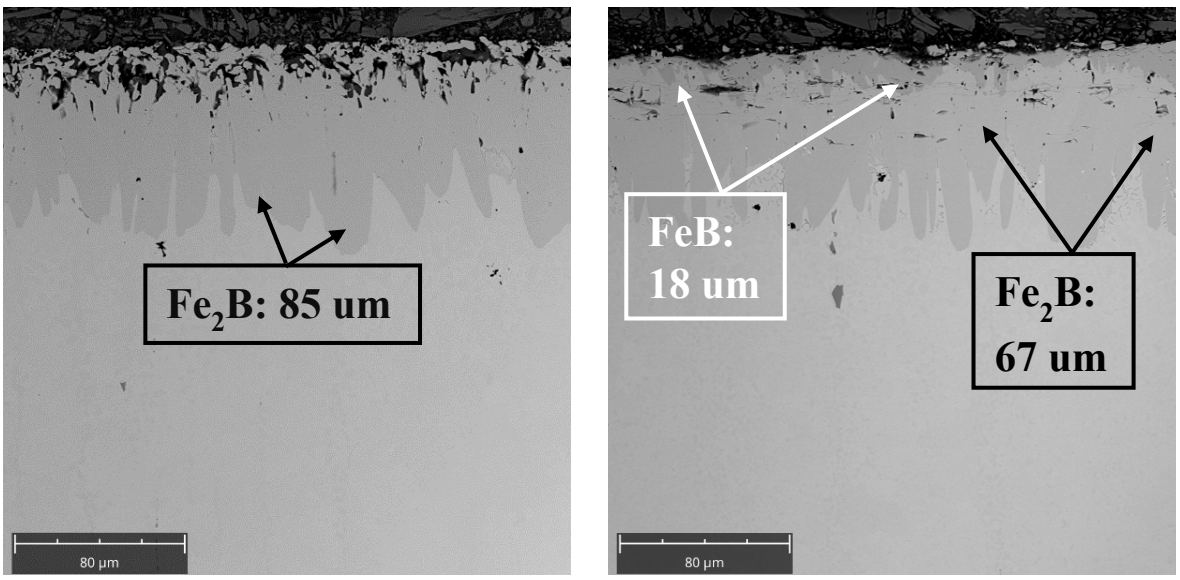
ROZDZIAŁ 5. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA

Badania na próbkach laboratoryjnych

5.1. Wyniki badań warstw borowanych uzyskanych metodą pastową oraz metodą proszkową na podłożu stali narzędziowych

Na podłożu stali narzędziowej 145Cr6 (NC6) w wyniku borowania w proszku EKABOR-2 (5.1.b) uzyskano warstwę złożoną z dwóch wyraźnych stref: zewnętrznej, ciągłej warstwy FeB (grubość średnia 18 um) oraz wewnętrznej, ciągłej warstwy Fe_2B (67 um). Obecność fazy FeB wiąże się z dodatkiem pierwiastków stopowych, takich jak mangan i chrom, które sprzyjają jej powstawaniu [15]. Na podstawie kryteriów klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza otrzymaną warstwę zaklasyfikowano do modelu I [15]. Natomiast w wyniku borowania w paście EKABOR-PASTE (5.1.a) utworzyła się wyłącznie ciągła warstwa borków Fe_2B (85 um), która zgodnie z kryteriami klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza odpowiada modelowi II, Niska zawartość pierwiastków stopowych w stali powoduje, że w obu analizowanych przypadkach morfologia wydzieleń borowych ma charakter iglasty [91].

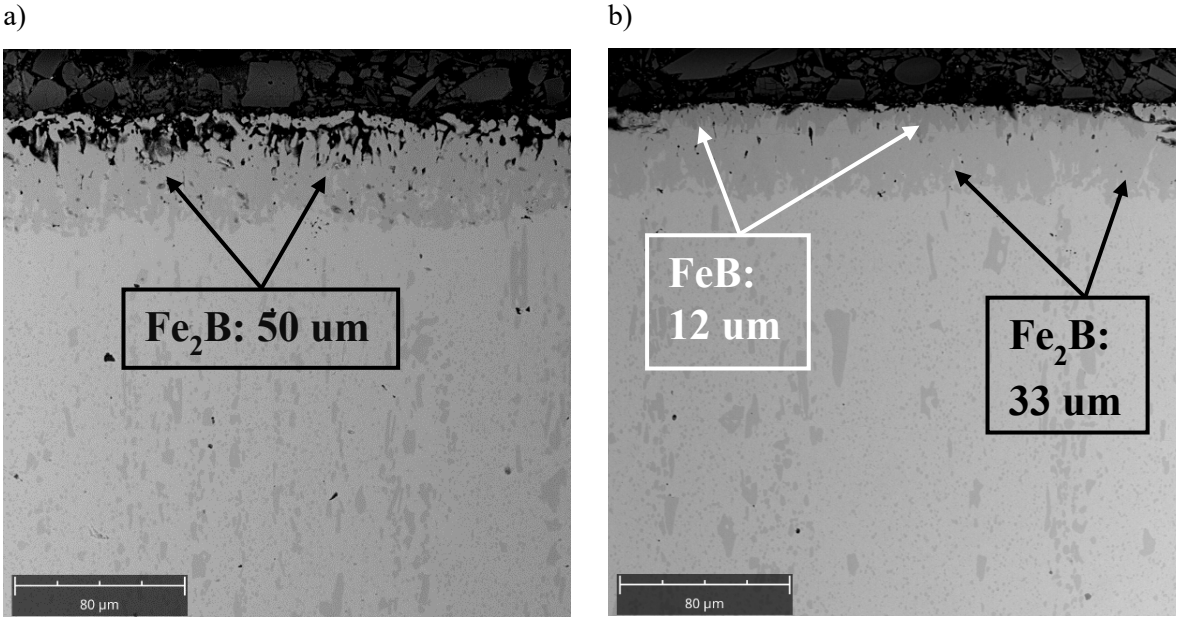
a) b)



Rys.5.1. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 145Cr6 (NC6). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 ˚C 4 h [91].

Borowanie stali X165CrV12 (NC10) z zastosowaniem proszku EKABOR-2 doprowadziło do wytworzenia dwustrefowej warstwy (Rys.5.2. b): Warstwa ta składała się z

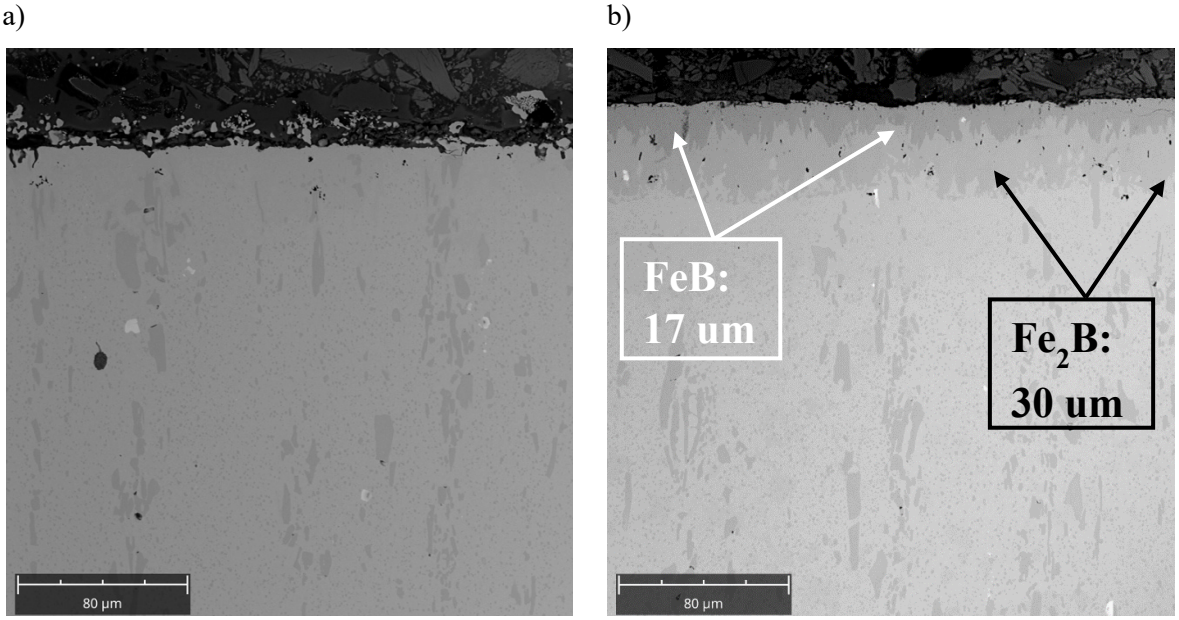
zewnętrznej, ciągłej strefy FeB (12 um) oraz wewnętrznej, ciągłej Fe2B (33 um). Duża zawartość Cr w materiale podłoża sprzyjała tworzeniu się fazy FeB. Na podstawie kryteriów klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza otrzymaną warstwę zaklasyfikowano do modelu I [15]. Borowanie w paście EKABOR-PASTE (Rys.5.2. a) dało efekt w postaci jednostrefowej, ciągłej warstwy Fe2B (50 um), która zgodnie z kryteriami klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza odpowiada modelowi II. Niezależnie od zastosowanej metody, otrzymane warstwy charakteryzowały się stępioną oraz rozgałęzioną morfologią, co wiąże się z wysoką zawartością chromu w stali podłoża [91].



Rys.5.2. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali X165CrV12 (NC10). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000˚C, 4 h [91].

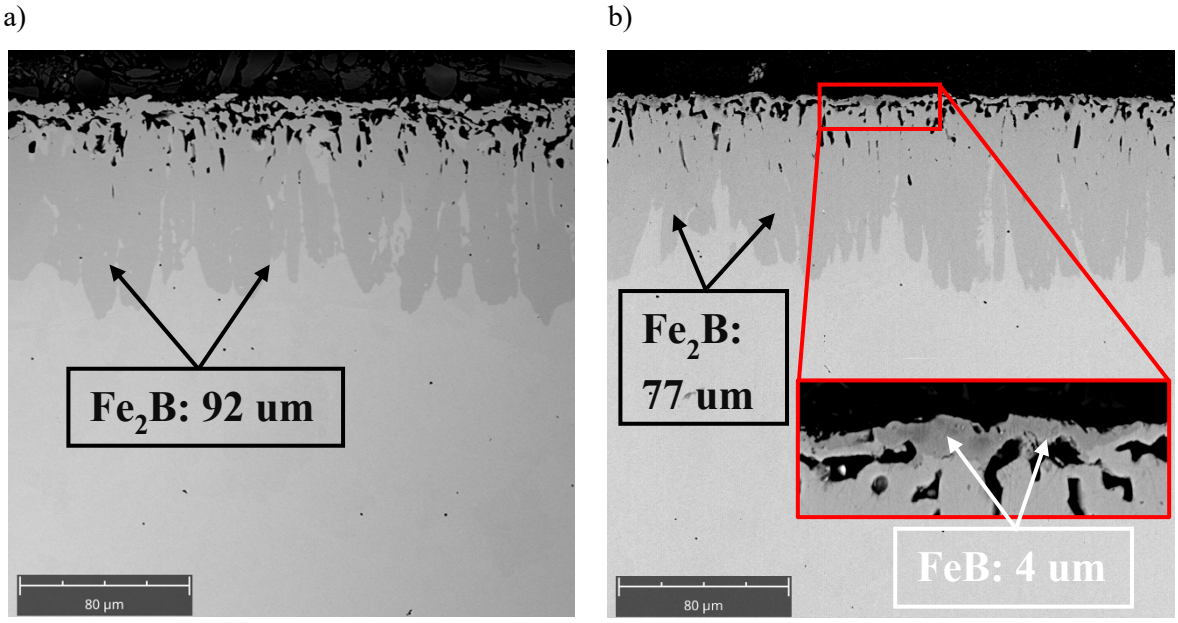
W wyniku borowania stali X153CrMoV12 (NC11LV) w proszku uzyskano warstwę o budowie dwustrefowej (Rys. 5.3.b), obejmującą zewnętrzną, ciągłą strefę borków FeB (o grubości średniej 17 um) oraz wewnętrzną, ciągłą Fe_2B (30 um). Obecność pierwiastków stopowych, takich jak Cr, V i Mo, sprzyja intensywnemu tworzeniu fazy FeB, co tłumaczy jej większą grubość w porównaniu ze stalą NC10. Powstałe warstwy były stępione i rozgałęzione, co jest skutkiem wysokiej zawartości pierwiastków stopowych. Na podstawie kryteriów klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza otrzymaną warstwę zaklasyfikowano do modelu I, charakteryzującego się występowaniem ciągłej zewnętrznej warstwy FeB oraz ciągłej wewnętrznej warstwy Fe_2B [15]. W przypadku borowania tej samej stali z użyciem pasty nie zaobserwowano utworzenia warstwy borkowej (Rys. 5.3. a) [91]. Oliveira i in. [46] przeprowadzili borowanie zbliżonej stali AISI D2 w kąpieli boraksowej z dodatkiem 10%

masowych Al (1000˚C /4 h), uzyskując warstwę składającą się z zewnętrznej strefy FeB oraz wewnętrznej Fe_2B o łącznej grubości około90 um typowej iglastej morfologii faz. Z kolei borowanie tej stali w proszku EKABOR-3 (w 900 ˚C przez 2-8h), prowadziło do powstawania warstw borkowych o grubości w zakresie od 24 do 40 um [130].



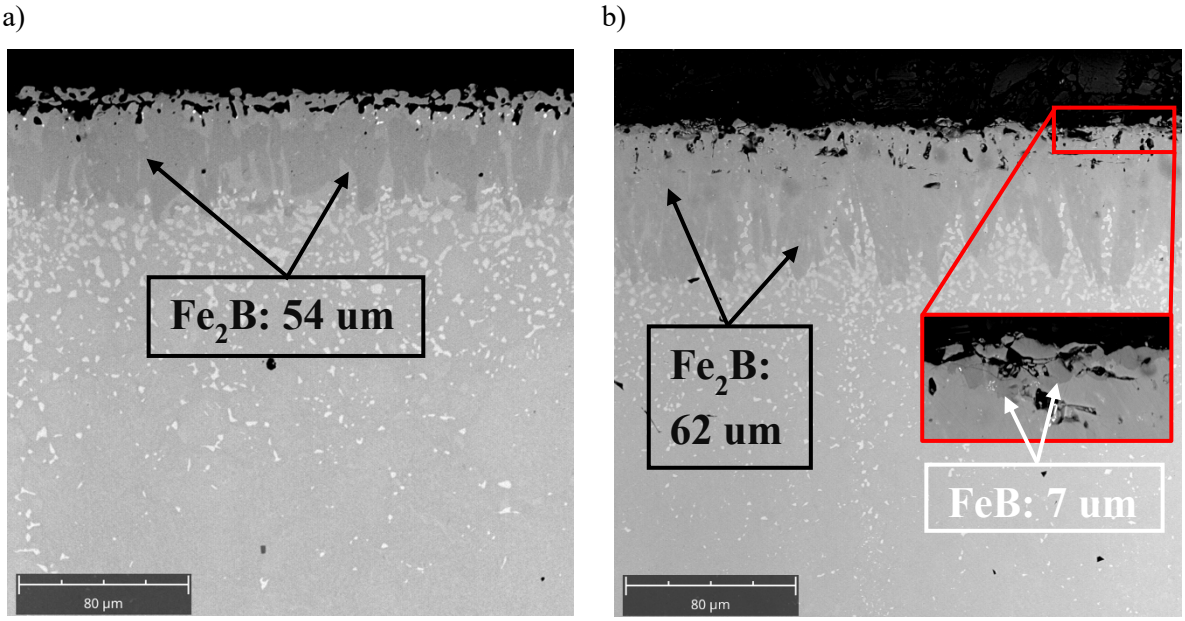
Rys. 5.3. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali X153CrMoV12 (NC11LV). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 ˚C 4 h [91].

Na podłożu stali 90MnCrV8 (NMV), w wyniku borowania w proszku (Rys.5.4. b), utworzyła się nieciągła, zewnętrzna warstwa borków FeB o grubości około 4 um oraz ciągła, wewnętrzna borków Fe_2B o grubości średniej 77 um. Na podstawie kryteriów klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza otrzymaną warstwę zaklasyfikowano do modelu XI [15]. Borowanie w paście (Rys.5.4. a) doprowadziło do otrzymania ciągłej warstwy borków Fe_2B (92 um), która zgodnie z kryteriami klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza odpowiada modelowi II, W obu analizowanych przypadkach warstwy borkowe charakteryzowały się iglastą morfologią. Jest to najprawdopodobniej związane z relatywnie niską zawartością pierwiastków stopowych w stali (w tym ok. 2% Mn) [15, 91].



Rys. 5.4. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 90MnCrV8 (NMV). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 ˚C 4 h [91].

Borowanie stali 60WCrV8 (NZ3) w proszku doprowadziło do wytworzenia warstwy borkowej o charakterze dwustrefowym (Rys. 5.5 b). Struktura ta obejmowała nieciągłą warstwę zewnętrzną borków FeB (7 um) oraz ciągłej Fe2B (62 um), Na podstawie kryteriów klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza otrzymaną warstwę zaklasyfikowano do modelu XI. Po borowaniu w paście (Rys. 5.5a) uzyskano jednostrefową, nieciągłą warstwę Fe_2B (54 µm), która zgodnie z kryteriami klasyfikacji Worosznina i Ljachowicza odpowiada modelowi IX [15]. W obu przypadkach borki mają kształt iglasty. Dodatkowo zaobserwowano liczne jasne wydzielenia zlokalizowane pomiędzy igłami borków Fe_2B oraz pod nimi. Zgodnie z danymi literaturowymi [15], mogą one odpowiadać ferrytowi krzemowemu, powstającemu na skutek wypychania krzemu przed front narastających borków [91].



Rys. 5.5. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 60WCrV8 (NZ3). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 ˚C 4 h [91].

5.1.1. Charakterystyka warstw borkowych uzyskanych metodą pastową

Na podstawie obserwacji mikrostrukturalnych stwierdzono, że borowanie metodą pastową prowadziło do wytworzenia warstw borkowych o budowie przede wszystkim jednofazowej, złożonej z fazy Fe_2B. Uzyskane warstwy charakteryzowały się wyraźnie zaznaczoną granicą rozdziału z podłożem oraz typową dla procesów borowania morfologią iglastą, wynikającą z anizotropowego wzrostu faz borkowych w głąb podłoża. Charakter morfologii zależał od składu chemicznego stali – w stalach niskochromowych obserwowano dobrze rozwiniętą strukturę iglastą, natomiast w stalach wysokochromowych granica warstwa–podłoże była bardziej spłaszczona. [15, 49, 60].

Grubość warstw uzyskanych metodą pastową była silnie uzależniona od czasu wygrzewania oraz temperatury procesu. W przypadku krótszych czasów borowania dominowały jednofazowe warstwy Fe_2B, natomiast wydłużenie czasu procesu prowadziło do pojawienia się dwufazowej struktury FeB/Fe_2B. Zjawisko to było szczególnie widoczne w stalach o niższej zawartości pierwiastków stopowych, w których dyfuzja boru przebiegała intensywniej [49, 53]. Spośród analizowanych materiałów najgrubsze warstwy uzyskano na stalach 90MnCrV8 (NMV) oraz 145Cr6 (NC6), natomiast dla stali X153CrMoV12 (NC11LV) w zastosowanych warunkach procesu nie stwierdzono utworzenia ciągłej warstwy borkowej

5.1.2. Dobór warunków borowania dyfuzyjnego – kinetyka wzrostu warstwy uzyskanych metodą proszkową

W celu wyznaczenia optymalnych parametrów procesu borowania proszkowego przeprowadzono analizę kinetyki wzrostu warstw borkowych na podłożu wybranych stali narzędziowych. Badania wykonano dla czasów wygrzewania wynoszących 2, 4 oraz 6 godzin przy stałej temperaturze 1000°C. Celem było określenie czasu procesu zapewniającego uzyskanie warstwy borkowej o odpowiedniej grubości przy jednoczesnym ograniczeniu niekorzystnych zmian zachodzących w materiale podłoża podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze procesu.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że czas borowania wynoszący 4 godziny stanowi najkorzystniejszy kompromis pomiędzy szybkością wzrostu warstwy a stabilnością mikrostruktury stali. Po 2 godzinach procesu uzyskiwane warstwy były stosunkowo cienkie i w większości przypadków składały się wyłącznie z fazy Fe_2B. Natomiast wydłużenie procesu do 6 godzin prowadziło do dalszego wzrostu grubości warstwy, jednak wiąże się również z długotrwałym wygrzewaniem stali w temperaturze austenityzowania, co zgodnie z danymi literaturowymi [26] może sprzyjać rozrostowi ziaren austenitu, a w konsekwencji pogorszeniu właściwości mechanicznych materiału po późniejszej obróbce cieplnej. Z tego względu do dalszych badań przyjęto czas borowania wynoszący 4 godziny, zapewniający uzyskanie dobrze rozwiniętej warstwy borkowej przy ograniczeniu ryzyka niekorzystnych zmian strukturalnych podłoża.

W celu określenia kinetyki wzrostu warstw borkowych przeprowadzono trzy procesy borowania proszkowego, różniące się czasem trwania procesu. We wszystkich wariantach zastosowano środek borujący składający się z 50% świeżego proszku EKABOR II oraz 50% proszku użytego jednokrotnie we wcześniejszym procesie borowania. Na podstawie pomiarów grubości warstw uzyskanych po poszczególnych czasach procesu określono zależność pomiędzy czasem borowania a grubością wytworzonej warstwy borkowej. Wszystkie wyniki wykorzystane do analizy kinetyki wzrostu warstw, przedstawione w niniejszym podrozdziale, dotyczą wyłącznie procesów przeprowadzonych z zastosowaniem mieszaniny proszków w proporcji 1:1 (50% proszku świeżego i 50% proszku używanego).

Odrębną serię stanowiły badania budowy i morfologii warstw borkowych przedstawione w podrozdziale 5.1. Warstwy analizowane w tej części pracy wytworzono z zastosowaniem wyłącznie świeżego proszku EKABOR II. Wyników tych nie uwzględniano przy wyznaczaniu kinetyki wzrostu warstw, lecz wykorzystano je do charakterystyki ich

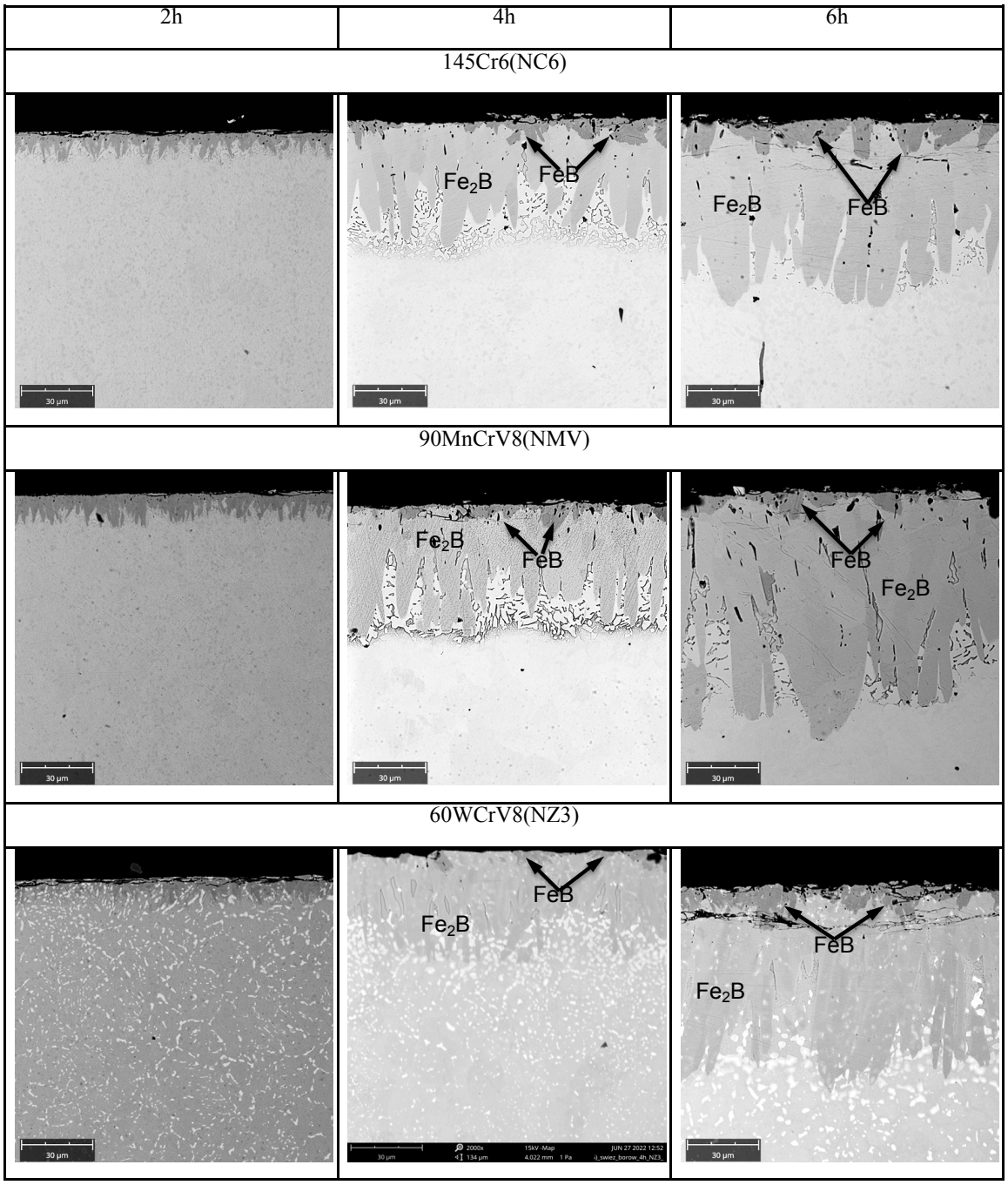
budowy, ciągłości i morfologii. Takie podejście stanowi element innowacyjny niniejszej pracy, ponieważ pozwala ocenić możliwość ponownego wykorzystania części zużytego środka borującego bez istotnego pogorszenia efektów procesu. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do zwiększenia efektywności ekonomicznej procesu borowania proszkowego w warunkach przemysłowych.

W przypadku stali 145Cr6 (NC6) obserwowano systematyczny wzrost grubości warstwy wraz z czasem procesu – od 12,2 μm po 2 godzinach do 76,9 μm po 6 godzinach (Rys. 5.6). Po 2h borowania warstwa składała się wyłącznie z fazy Fe_2B o morfologii iglastej. Wydłużenie czasu procesu do 4-6h prowadziło do powstania warstwy dwufazowej FeB + Fe_2B, które zostały potwierdzone analizą XRD Rys. 5.7a). Ich całkowita grubość wynosiła: po 4 h procesu 45,0 μm, w tym 9,5 μm FeB; po 6 h: 76,9 μm, w tym 14,9 μm. Faza FeB miała charakter nieciągły i wykazywała zmienną grubość.

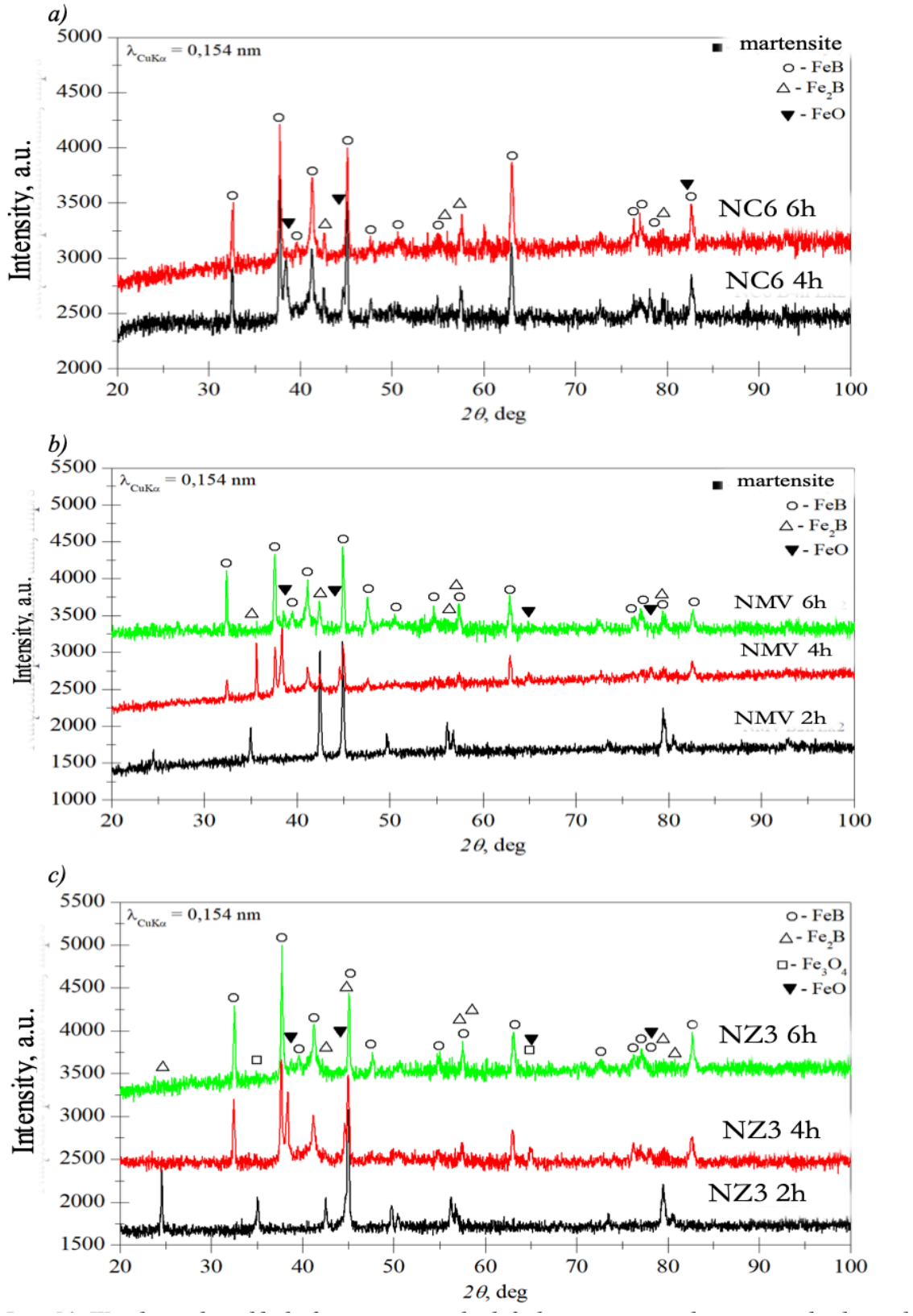
Dla stali 90MnCrV8 (NMV) uzyskano największe przyrosty grubości warstwy spośród analizowanych materiałów niskochromowych (do 97,3 μm). Po 2 godzinach obserwowano ciągłą fazę igiełkową Fe_2B (12,1 μm), nie zaobserwowano pików FeB (Rys. 5.7b) Borowanie w ciągu 4 h spowodowało utworzenie zewnętrznej, nieciągłej warstwy FeB (8,0 μm), podczas gdy całkowita grubość warstwy osiągnęła 47,5 μm. Po 6 h strefa borowana składała się z: zewnętrznej, nieciągłej i nierównomiernie grubej warstwy FeB (8,8 μm) oraz wewnętrznej, ciągłej warstwy Fe_2B w postaci grubych, stępionych igieł. Warstwa Fe_2B miała postać grubych, stępionych igieł, co wskazuje na intensywny przebieg dyfuzji boru (Rys. 5.6).

Stal 55WCrV8 (NZ3) wykazywała podobny mechanizm wzrostu warstwy, jednak uzyskiwane grubości były nieco mniejsze w zakresie 11,3 - 77 μm. Charakterystyczną cechą była obecność cienkich, ostrych igieł fazy Fe_2B oraz nieciągłej warstwy FeB. Po 2 h procesu powstała warstwa z fazy igiełkowej Fe2B o grubości 11,3 μm. Po 4 i 6 h strefa borowana miała strukturę dwufazową o łącznej grubości 38,0 μm i 77,0 μm. Składała się z nieciągłej warstwy FeB (grubość odpowiednio: 6,2 μm i 14,7 μm) oraz ciągłej warstwy Fe_2B w kształcie cienkich igieł. Obecność wszystkich borków została potwierdzona analizą XRD (Rys. 5.7c). W porównaniu do pozostałych stali tej grupy obserwowano bardziej rozwiniętą strukturę iglastą o drobniejszym charakterze (Rys. 5.6).

Uzyskane mikrostruktury dla wszystkich stali niskochromowych sklasyfikowano jako model XI według Worosznina i Ljachowicza.



Rys. 5.6. Mikrostruktura warstw borkowych na podłożu stali narzędziowych niskochromowych gatunków 145Cr6(NC6), 90MnCrV8(NMV) i 60WCrV8(NZ3) po 2,4 i 6 godzinach borowania metodą proszkową w temperaturze 1000^{o}C.



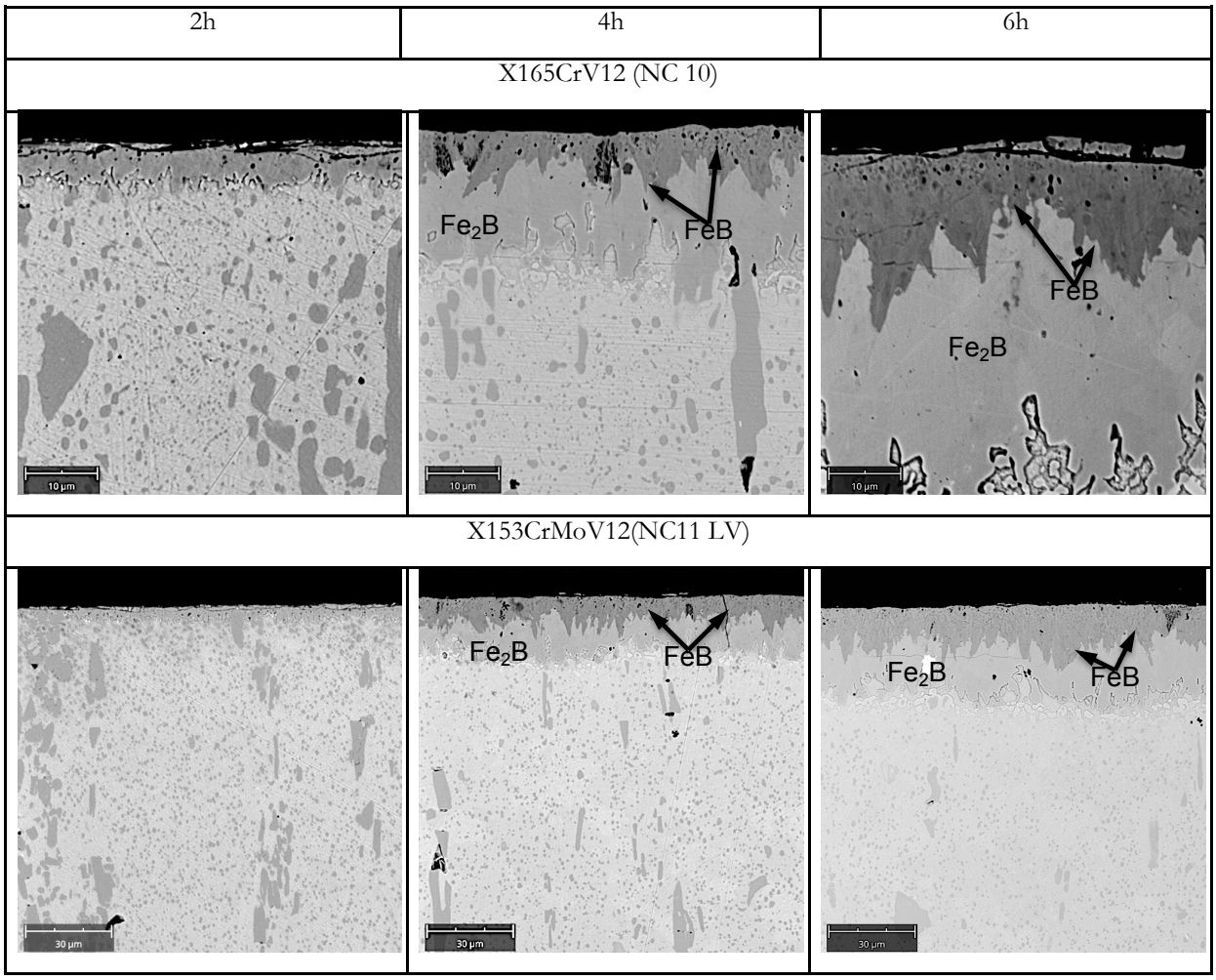
Rys. 5.7. Wyniki analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej warstw borkowych na podłożu stali niskochromowych a) 145Cr6(NC6), b) 90MnCrV8(NMV) i c) 60WCrV8(NZ3) uzyskanych metodą kontaktowo-gazową po 2,4 i 6 godzinach procesu w temperaturze 1000 °C.

Pierwiastki stopowe obecne w stalach wysokostopowych, takie jak chrom, molibden czy wanad, wykazują tendencję do segregacji w obszarze powierzchni powstających borków. Ich obecność ogranicza kinetykę wzrostu tych faz oraz wpływa na modyfikację ich morfologii. W rezultacie otrzymywane warstwy charakteryzują się wyraźnie spłaszczoną granicą rozdziału pomiędzy borkiem a osnową metaliczną. Jest to konsekwencją tworzenia borków pierwiastków stopowych oraz zmniejszenia szybkości dyfuzji boru w głąb podłoża, co prowadzi do spowolnienia wzrostu warstwy i zmiany jej charakterystycznej, iglastej morfologii na bardziej spłaszczoną [15, 26, 67]

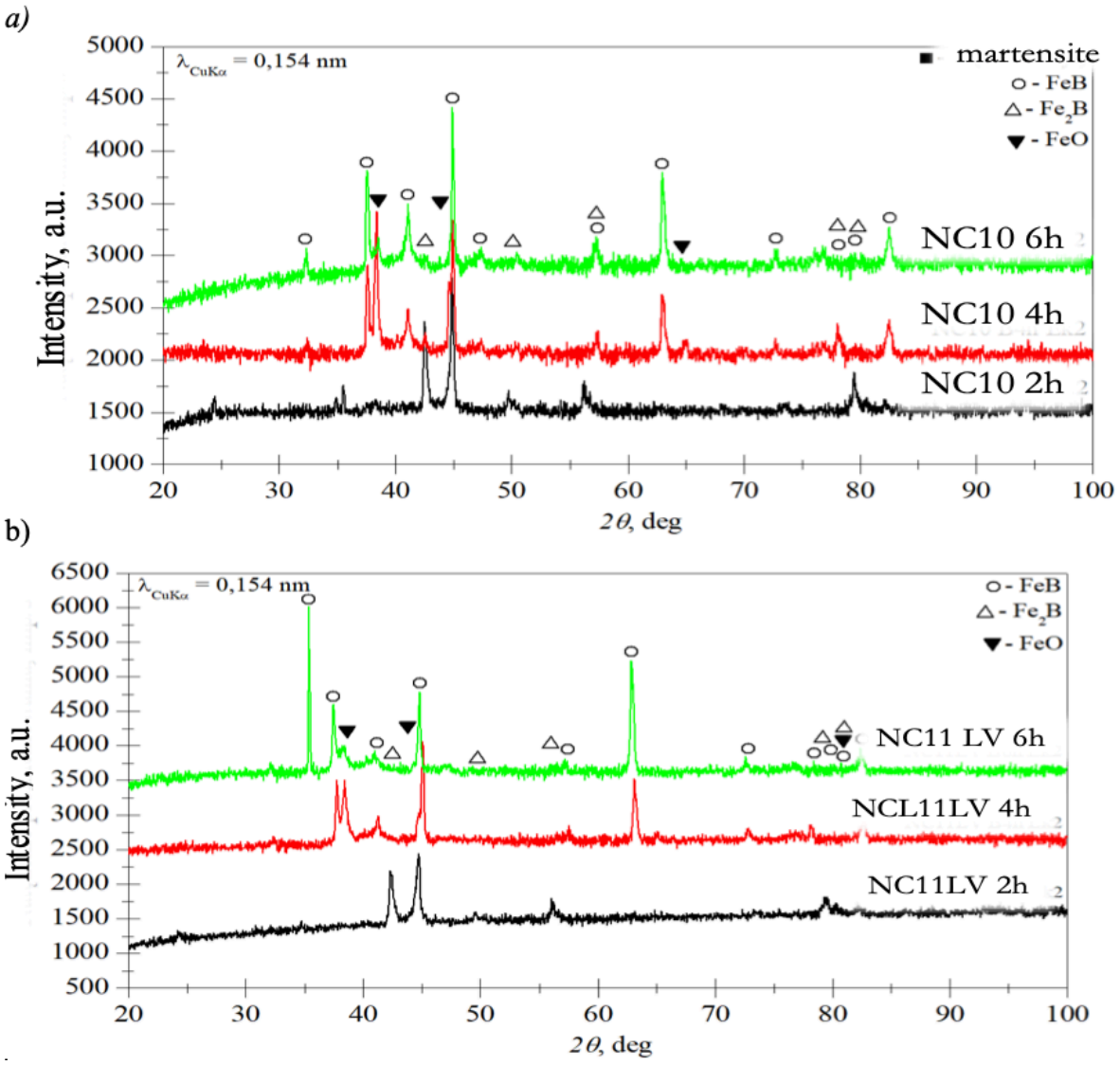
W stalach wysokochromowych (NC10, NC11LV) zaobserwowano wyraźnie odmienny przebieg kinetyki wzrostu warstw borkowych. Całkowita grubość warstw była istotnie mniejsza i wynosiła odpowiednio: 6,2–46,5 μm dla NC10 oraz 5,6–28,9 μm dla NC11LV (Rys.5.8).

Po 2 godzinach procesu w obu przypadkach powstawała wyłącznie ciągła warstwa Fe_2B, o grubości odpowiednio 5,6 μm (X165CrMoV12) i 6,2 μm (X153CrMoV12). Wydłużenie czasu borowania prowadziło do wytworzenia układu dwufazowego, z wyraźnie wykształconą, ciągłą warstwą FeB na powierzchni oraz warstwą Fe_2B od strony podłoża. Charakterystyczną cechą była obecność płaskiego frontu dyfuzji na granicy warstwa/podłoże. W przypadku stali X165CrV12 ich całkowita grubość wynosiła: 22,2 μm, w tym 9,7 μm FeB (4 h) i 46,5 μm, w tym 19,9 μm FeB (6 h). Dla stali X153CrV12 ich całkowita grubość wynosiła: 19,8 μm, w tym 10,3 μm FeB (4 h) i 28,9 μm, w tym 17,1 μm FeB (6 h). Powstawanie tych faz zostało potwierdzone przez analizę fazową XRD (Rys. 5.9).

Zaobserwowane mniejsze grubości warstw, szczególnie w przypadku stali NC11LV, wynikają z obecności pierwiastków stopowych, takich jak molibden i wanad, które ograniczają dyfuzję boru i spowalniają wzrost warstwy. Mikrostruktury uzyskane dla tej grupy stali zaklasyfikowano jako model I według Worosznina i Ljachowicza.



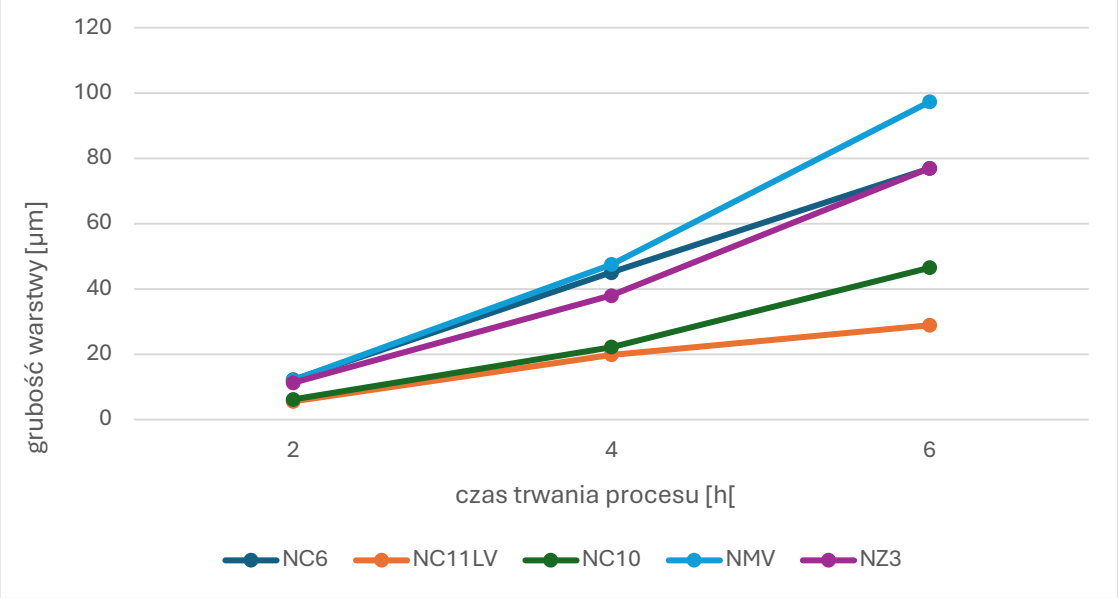
Rys. 5.8 Mikrostruktura warstw borkowych na podłożu stali narzędziowych wysokokochromowych gatunków X165CrV12 (NC 10) i X153CrMoV12 (NC11 LV) po 2,4 i 6 godzinach borowania metodą proszkową w temperaturze 1000^{o}C.



Rys. 5.9. Wyniki analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej warstw borkowych na podłożu stali wysokokochromowych gatunków X165CrV12 (NC 10) i X153CrMoV12 (NC11 LV) uzyskanych metodą kontaktowo-gazową po 2,4 i 6 godzinach procesu w temperaturze 1000 ^{0}C.

Analiza zależności grubości warstwy borkowej od czasu procesu (Rys. 5.10) wykazała paraboliczny charakter wzrostu, typowy dla procesów dyfuzyjnych zachodzących w stanie stałym. Wzrost grubości warstwy był najszybszy w początkowej fazie procesu, natomiast wraz z upływem czasu obserwowano stopniowe spowolnienie kinetyki wzrostu, wynikające z rosnącej bariery dyfuzyjnej. Porównanie wyników uzyskanych dla różnych gatunków stali wykazało istotny wpływ składu chemicznego na efektywny współczynnik dyfuzji boru. Stale wysokostopowe charakteryzowały się niższymi wartościami przyrostu grubości warstwy, co potwierdza rolę pierwiastków stopowych jako czynników ograniczających dyfuzję [15, 26, 67].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że proces borowania prowadzony przez 4 godziny w temperaturze 1000°C zapewnia uzyskanie warstw borkowych o odpowiedniej grubości i korzystnej budowie fazowej, stanowiąc kompromis pomiędzy efektywnością procesu a czasem wygrzewania materiału. Wydłużenie czasu procesu do 6 godzin umożliwia dalszy wzrost grubości warstwy, jednak może sprzyjać rozrostowi ziaren austenitu wskutek długotrwałego wygrzewania w wysokiej temperaturze. Z tego względu parametry 1000°C/4 h przyjęto jako optymalne do realizacji dalszych badań eksperymentalnych. Jednocześnie wykazano, że zastosowanie mieszaniny środka borującego zawierającej 50% proszku świeżego i 50% proszku używanego umożliwia ograniczenie zużycia materiału borującego, przy zachowaniu możliwości otrzymania warstw borkowych o właściwościach porównywalnych z warstwami uzyskanymi z wykorzystaniem nowego proszku. Rozwiązanie to może znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej poprzez obniżenie kosztów prowadzenia procesu borowania proszkowego.



Rys. 5.10 Kinetyka procesu borowania proszkowego różnych stali narzędziowych.

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach)

5.1.3. Technologia wykonania narzędzi z powłoką borowaną oraz wyniki ich badań

W kolejnym etapie badań przeprowadzono weryfikację opracowanych parametrów borowania dyfuzyjnego na rzeczywistych narzędziach technologicznych. Proces borowania realizowano zgodnie z warunkami uznanymi za optymalne na podstawie badań laboratoryjnych, co umożliwiło ocenę powtarzalności procesu w warunkach półprzemysłowych [9, 15, 91].

Zgodnie z przyjętymi założeniami, w oparciu o uzyskane wyniki badań opracowano technologię borowania elementów prowadzących tzw. Kalibra. Elementy te zostały wykonane przez zewnętrznego wykonawcę ze stali należących do dwóch analizowanych grup: niskochromowej (NC6) oraz wysokochromowej (NC10). Stal 145Cr6 (NC6) wybrano jako materiał o stosunkowo niskim koszcie zakupu i szerokim zastosowaniu przemysłowym, stanowiący ekonomiczną alternatywę dla wysokostopowych stali narzędziowych. Natomiast stal X165CrV12 (NC10) wytypowano jako przedstawiciela wysokochromowych stali narzędziowych o wysokiej odporności na zużycie ścierne i powszechnie stosowanych w narzędziach do obróbki plastycznej na zimno. Zastosowanie obu gatunków umożliwiło porównanie skuteczności opracowanej technologii borowania dla stali reprezentujących dwie grupy materiałów narzędziowych – niskostopowych i wysokostopowych, różniących się składem chemicznym oraz właściwościami eksploatacyjnymi.

Pojedynczy zestaw kalibracyjny składa się z dwóch współpracujących części - kalibra. Ze względu na konieczność zapewnienia wysokiej dokładności geometrycznej, w szczególności zachowania okrągłości otworu prowadzącego, odstąpiono od wykonywania kompletnego zestawu jako jednego elementu. Zamiast tego zdecydowano się na wytwarzanie każdej połówki jako oddzielnego detalu obrabianego metodą toczenia.

Kolejnym etapem procesu technologicznego była pełna obróbka cieplna elementów po procesie borowania, obejmująca hartowanie oraz odpuszczanie, zgodnie z wymaganiami dla zastosowanych gatunków stali. Celem obróbki było uzyskanie wymaganej twardości rdzenia przy jednoczesnym zachowaniu właściwości warstwy borkowej. W przypadku elementów wykonanych ze stali 145Cr6 (NC6) zastosowano hartowanie z temperatury 810–830°C z chłodzeniem w oleju, a następnie odpuszczanie w temperaturze około 150–260°C, zgodnie z zaleceniami producenta materiału. Elementy wykonane ze stali X165CrV12 (NC10) poddano

hartowaniu próżniowemu z temperatury 960–1000°C z chłodzeniem gazowym, a następnie wielokrotnemu odpuszczaniu zgodnie z technologią opracowaną przez wykonawcę oraz zaleceniami producenta materiału dla tego gatunku stali [131-133].

Elementy umieszczano – analogicznie jak w badaniach próbek laboratoryjnych – w kontenerze wykonanym ze stali żaroodpornej, a następnie zasypywano proszkiem borującym EKABOR-2. Do wnętrza otworu prowadzącego każdorazowo wprowadzano świeży proszek, natomiast przestrzeń zewnętrzną zasypywano mieszaniną składającą się w 50% masowych z proszku nowego oraz w 50% z proszku uprzednio używanego. Takie rozwiązanie było podyktowane zarówno względami ekonomicznymi, jak i koniecznością uzyskania większej grubości warstwy borkowej w obszarze otworu, który jest najbardziej narażony na zużycie eksploatacyjne. Przyjęte założenia oparto na wynikach badań kinetyki wzrostu warstwy przeprowadzonych na próbkach. Proces borowania realizowano z wykorzystaniem urządzenia Bernex BPX Pro 325 S. W retorcie pieca umieszczano kontener zawierający elementy prowadzące, które następnie poddawano zasypywaniu proszkiem borującym. Obróbkę prowadzono zgodnie z opracowanymi parametrami technologicznymi przez 4 godziny w temperaturze 1000°C, w atmosferze ochronnej argonu.

a) *b)*



Rys.5.11. Sposób umieszczania elementów do borowania w kontenerze (a) oraz ich zasypywania (b). Źródło: fotografia własna.

Po zakończeniu procesu borowania elementy wyjęto z kontenera, a następnie poddano mechanicznemu oczyszczaniu w celu usunięcia pozostałości proszku borującego oraz

produktów reakcji. Przykładowy wygląd powierzchni elementu po przeprowadzeniu procesu borowania przedstawiono na Rys. 5.12.



Rys. 5.12. Warstwa borkowa na powierzchni roboczej narzędzia po procesie borowania. Źródło: fotografia własna.

Kolejnym etapem w procesie wytwarzania kalibrów była obróbka cieplna. W przypadku elementów wykonanych ze stali NC6 realizowano ją w konwencjonalnym piecu hartowniczym, w atmosferze powietrza, z chłodzeniem w oleju. Natomiast elementy ze stali NC10 poddawano obróbce cieplnej w piecu próżniowym firmy ALD, zgodnie z technologią opracowaną przez wykonawcę.

Po zakończeniu procesu przeprowadzono kontrolę twardości, uzyskując wartości przekraczające 55 HRC. Uzyskane wyniki potwierdziły, że zastosowana sekwencja obejmująca borowanie dyfuzyjne oraz pełną obróbkę cieplną umożliwia otrzymanie narzędzi spełniających wymagania eksploatacyjne zarówno pod względem twardości rdzenia, jak i właściwości warstwy wierzchnie. Po przeprowadzeniu procesu borowania oraz obróbki cieplnej elementy były rozcinane z wykorzystaniem elektroerozyjnego cięcia drutowego. Przyjęta koncepcja technologiczna umożliwiła ograniczenie niekorzystnych zmian wymiarowych wynikających z naprężeń cieplnych i mechanicznych. Naprężenia te powstają zarówno w trakcie procesów hartowania i odpuszczania, jak również podczas borowania dyfuzyjnego w środowisku proszkowym.

Następnie elementy zostały rozcięte metodą elektroerozyjną i przygotowane do przekazania partnerowi przemysłowemu projektu w celu przeprowadzenia prób eksploatacyjnych.

5.1.4. Wyniki badań mikrostruktury warstwy borkowej na elemencie prowadzącym – kalbrze

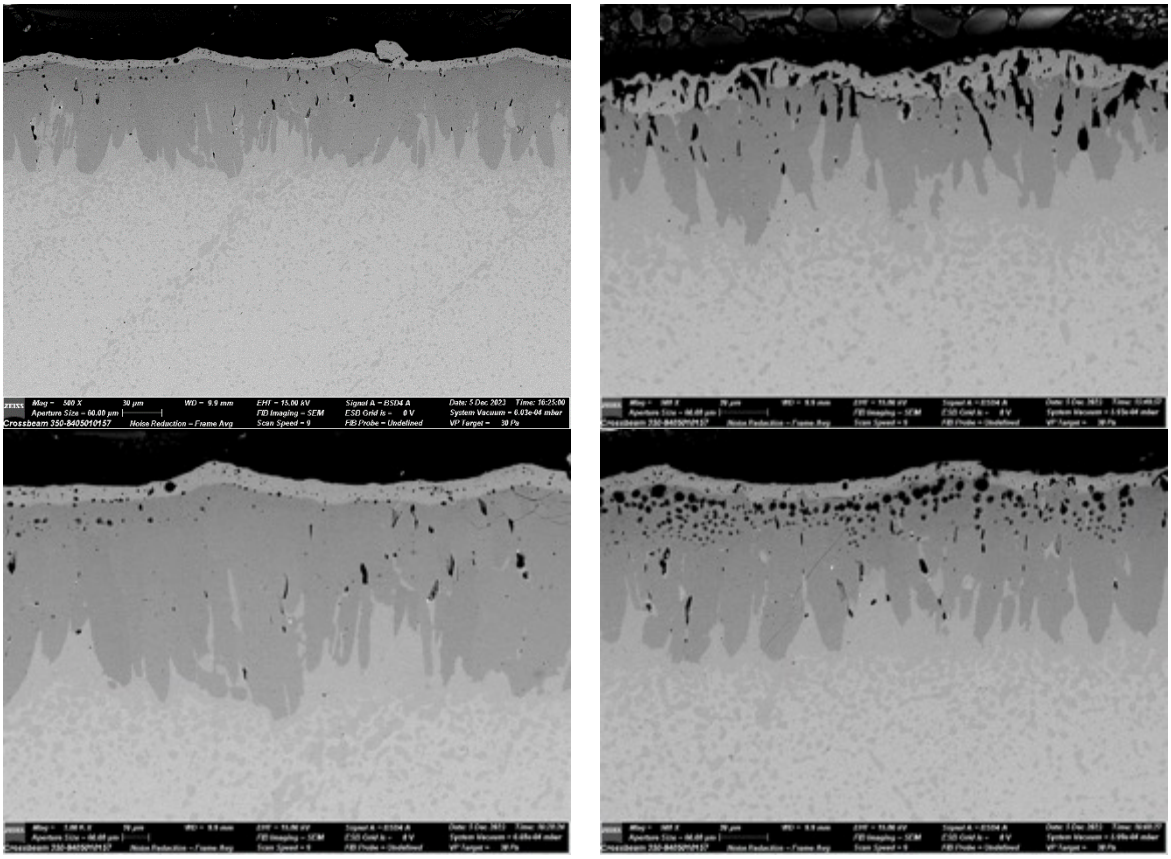
Zgłady metalograficzne przygotowano z wyciętych fragmentów elementu, pobranych z wybranych obszarów kanału wewnętrznego, który w trakcie eksploatacji narzędzia podlega największemu zużyciu. Próbki opracowano zgodnie z wcześniej przyjętą metodyką przygotowania zgładów metalograficznych.

Wyniki badań składu chemicznego przedstawiono w postaci map rozkładu względnej zawartości wybranych pierwiastków w analizowanych obszarach, a także w formie analizy ilościowej realizowanej punktowo. Pomiary przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym równym 15 kV.

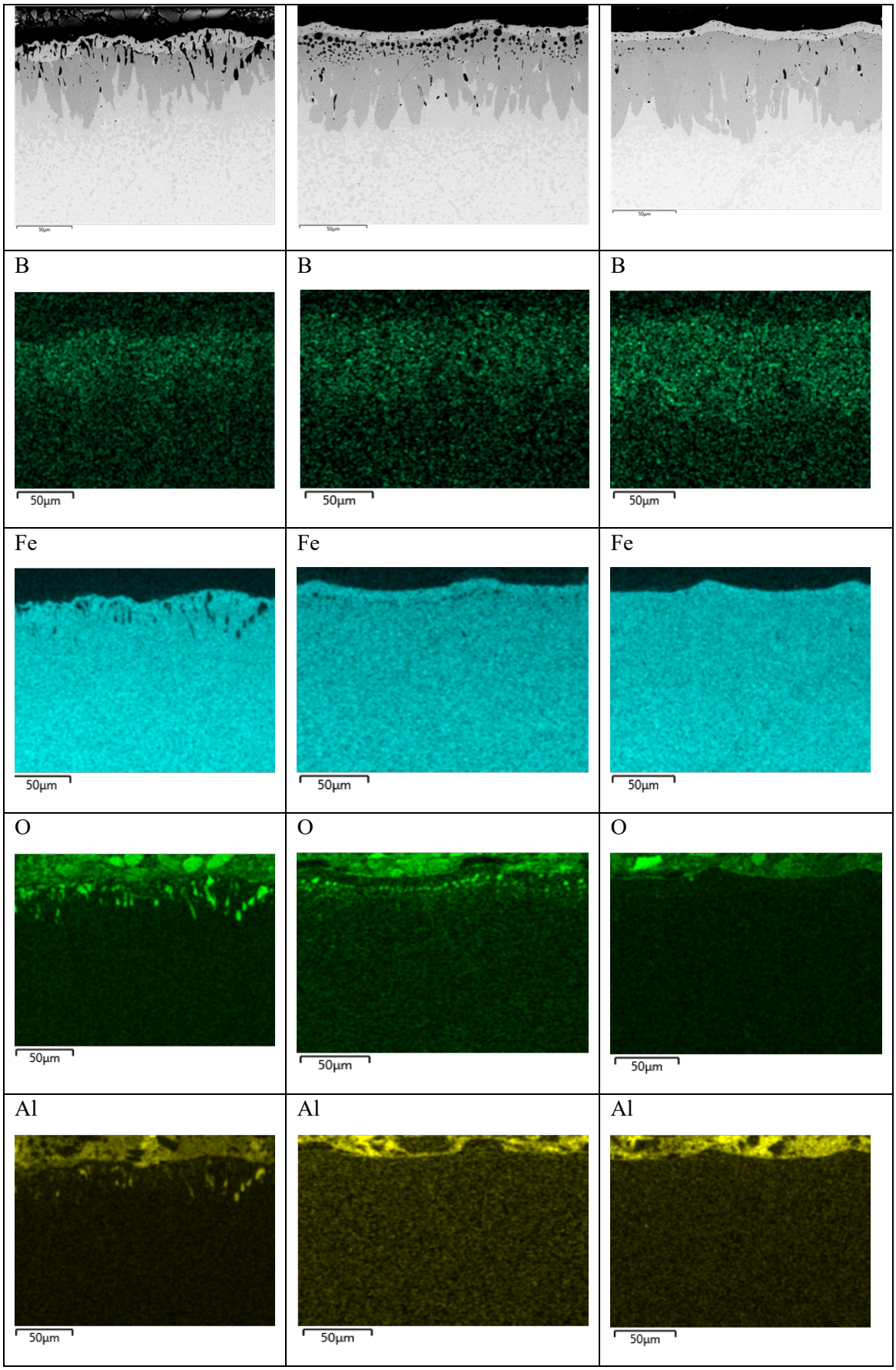
Wyniki badań mikrostruktury przeprowadzonych w wybranych obszarach kanału wewnętrznego wykazały obecność jednofazowej warstwy borkowej, zbudowanej z fazy Fe_2B o charakterystycznej iglastej morfologii. Przykładowe obrazy mikrostruktury przedstawiono na Rys. 5.13. Warstwa borkowa charakteryzowała się dobrą ciągłością oraz stosunkowo równomierną grubością na analizowanych przekrojach, co potwierdzają wyniki pomiarów zestawione w Tabeli 5. Uzyskana mikrostruktura jest zgodna z wynikami otrzymanymi dla próbek laboratoryjnych wykonanych z tej samej stali, co potwierdza możliwość zastosowania opracowanej technologii borowania do rzeczywistych elementów narzędziowych. Na analizowanych przekrojach nie stwierdzono praktycznie obecności kruchej fazy FeB, co wskazuje na uzyskanie warstwy o korzystniejszych właściwościach użytkowych, w szczególności o ograniczonej kruchości. Średnia grubość wytworzonej warstwy borkowej była stosunkowo duża i wynosiła około 80 μm (Tabela 5.). Analiza rozkładu względnej zawartości pierwiastków (tzw. mapping), przedstawiona na Rys. 5.14, potwierdziła podwyższoną koncentrację boru w strefie przypowierzchniowej oraz jego stopniowy spadek w kierunku podłoża, co odpowiada dyfuzyjnemu mechanizmowi wzrostu warstwy borkowej. Mapy rozkładu żelaza wykazały jego równomierną obecność w całym przekroju próbki, natomiast tlen występował głównie w przypowierzchniowej strefie warstwy oraz lokalnie w obszarach porowatości. Punktowa analiza składu chemicznego (Rys. 5.15) wykazała dominujący udział żelaza oraz obecność niewielkich ilości pozostałych pierwiastków stopowych i zanieczyszczeń powierzchniowych, takich jak Al, Si, Ca, Cr, V i Mn. Jednocześnie zaobserwowano występowanie porowatości w obszarze powierzchniowym oraz obecność tlenu, co można wiązać z prowadzeniem obróbki cieplnej w atmosferze powietrza dla analizowanych kalibrów.

Tabela 5. Wyniki pomiarów grubości warstwy borkowej w losowo wybranych miejscach na powierzchni kalibra po obróbce cieplnej.

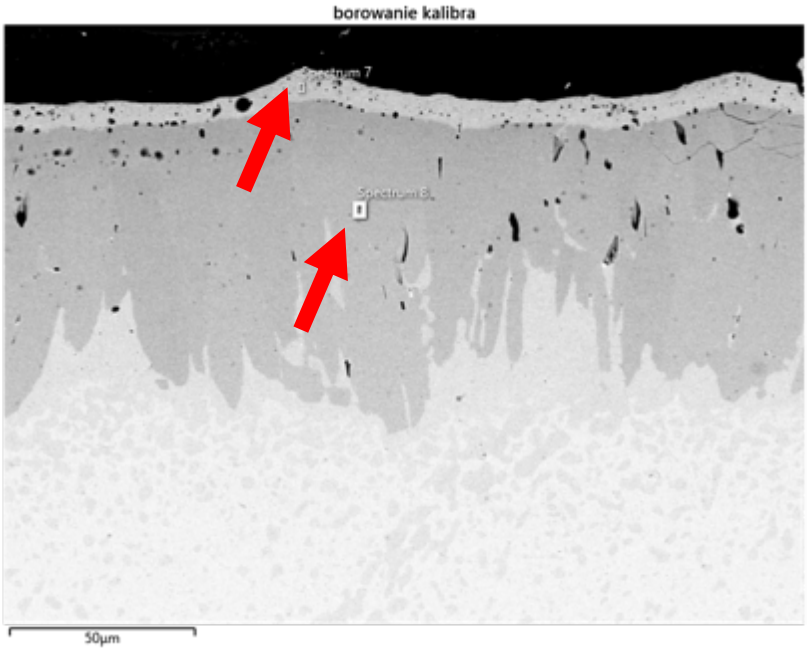
Pomiar grubości warstwy borkowej [µm]				
71,04	33,23	74,48	61,87	71,92
78,49	79,64	64,17	70,47	72,19
87,71	77,17	92,77	88,13	88,97
89,07	81,38	83,91	89,82	88,66
86,02	98,25	85,18	83,07	89,40
Średnia grubość warstwy [µm]				**79,48**
Odchylenie standardowe [µm]				**13,28**

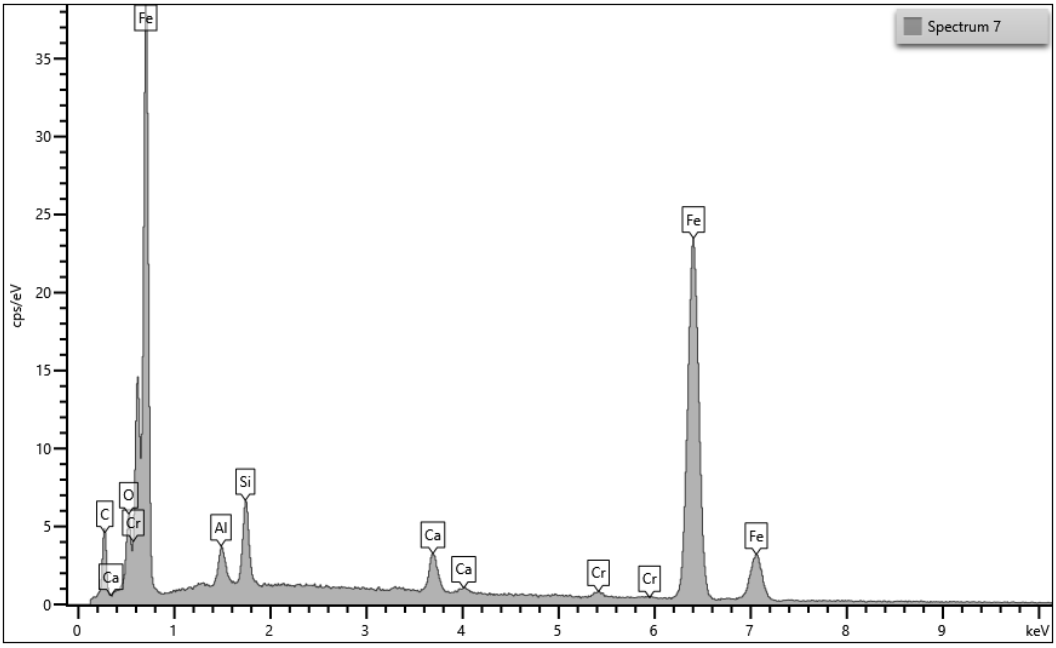


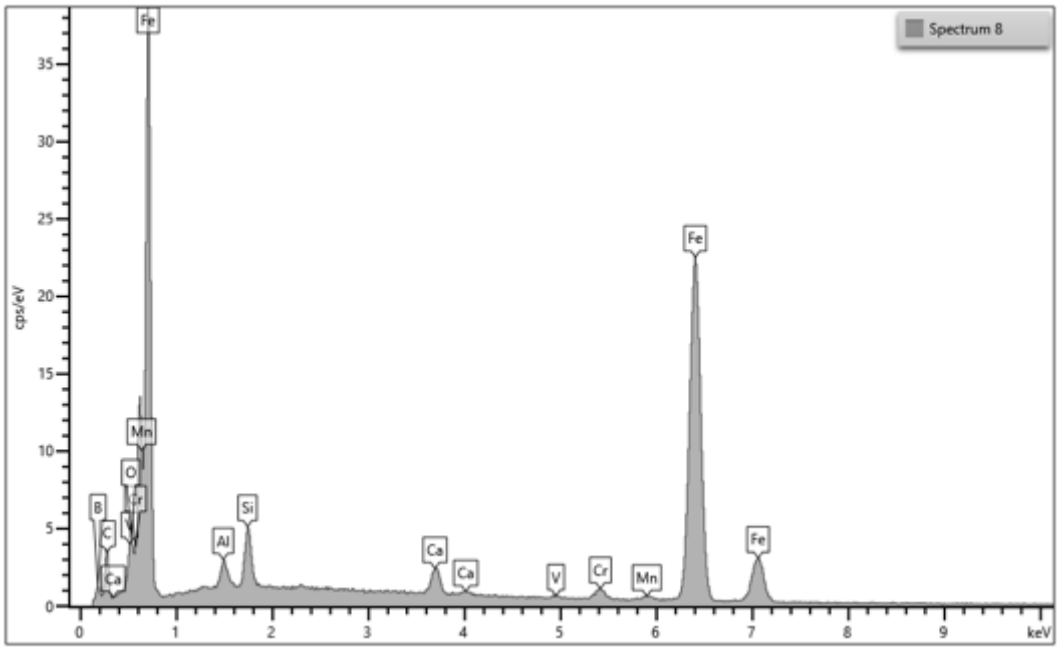
Rys. 5.13. Przykładowa mikrostruktura w losowych miejscach warstwy borowanej na powierzchni kalibry po obróbce cieplnej.



Rys. 5.14. Mikrostruktura oraz stężenie względne wybranych pierwiastków na przekroju warstwy borowanej na powierzchni kalibry po obróbce cieplnej.


borowanie kalibra
50µm


Spectrum 7
cps/eV
keV
Fe
C
O
Cr
Ca
Al
Si
Ca
Ca
Cr
Cr
Fe
Fe



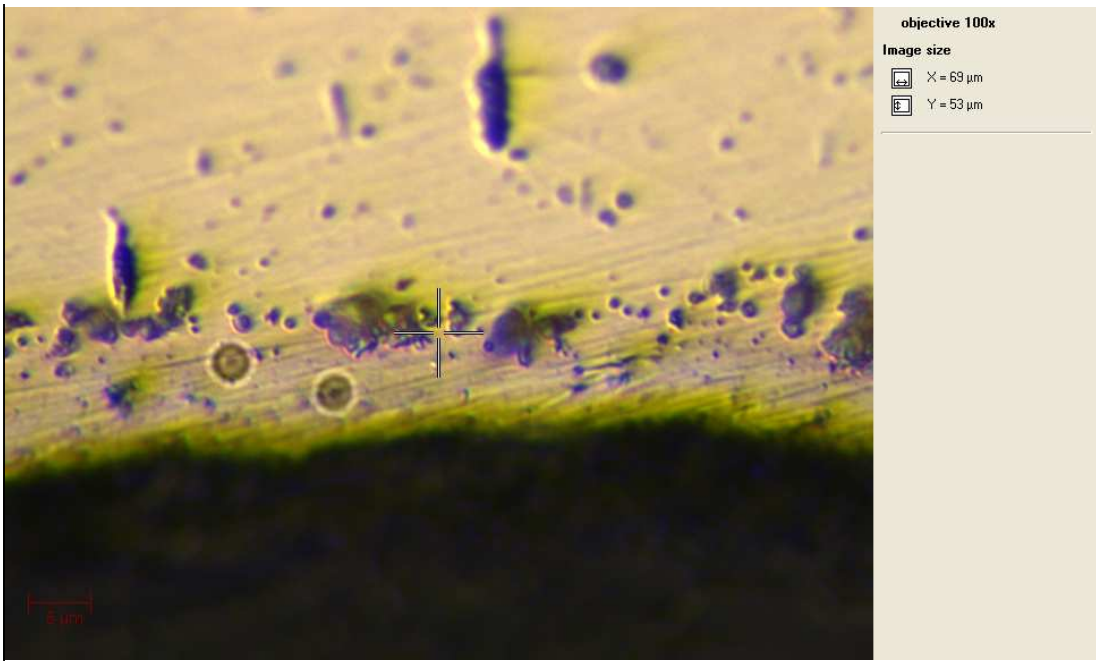
Pierwiastek	Al	Si	Ca	Cr	Fe	V	Mn
Spectrum 7	1.5	3.3	2.6	0.7	92.00	-	-
Spectrum 8	1.0	2.4	1.9	1.3	92.4	0.3	0.6

Rys. 5.15. Lokalizacja punktów mikroanalizy rentgenowskiej EDS (Spectrum 7 i Spectrum8) oraz odpowiadające im widma rentgenowskie uzyskane na przekroju warstwy borkowej wytworzonej na powierzchni roboczej kalibra po procesie borowania i obróbce cieplnej.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że opracowane parametry procesu umożliwiają wytworzenie ciągłych warstw borkowych również na rzeczywistych elementach narzędziowych. Warstwy charakteryzowały się dobrą adhezją do podłoża, jednak w wybranych przypadkach obserwowano lokalne mikropęknięcia, szczególnie w obszarach koncentracji naprężeń geometrycznych, wynikające z lokalnego stanu naprężeń oraz złożonej geometrii elementu.

5.1.5. Wyniki badań Mikrotwardość warstwy borkowej

Ze względu na niewielką grubość warstwy borkowej pomiary mikrotwardości wykonano w pięciu wybranych punktach na przekroju poprzecznym warstwy (Rys. 5.16). Lokalizację odcisków dobrano w taki sposób, aby ograniczyć wpływ materiału podłoża na uzyskiwane wyniki.



Rys. 5.16. Miejsce wykonywania pomiarów twardości za pomocą mikrotwardościomierza warstwy borkowej

Spośród wykonanych pomiarów do dalszej analizy wybrano trzy reprezentatywne wyniki, dla których odcisk wgłębnika znajdował się całkowicie w obrębie warstwy borkowej. Pozostałe pomiary odrzucono z analizy, ponieważ ze względu na niewielką grubość warstwy dochodziło do częściowego oddziaływania wgłębnika na materiał podłoża, co prowadziło do zaniżenia uzyskanych wartości mikrotwardości.

Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 6. Średnia wartość mikrotwardości warstwy borkowej przekraczała wyniosła 1049,8 ± 230,1 HV, co potwierdza wysoką twardość otrzymanej warstwy oraz prawidłowy przebieg procesu borowania. Stosunkowo duże odchylenie standardowe wynika z niewielkiej grubości warstwy oraz lokalnego wpływu materiału podłoża na część wykonanych pomiarów.

Tabela 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości warstwy borkowej.

Nr pomiaru	**Mikrotwardość [HV]**
1	820, 1
2	1280,3
3	1049,0
Średnia	**1049,8**
Odchylenie standardowe	**230,1**

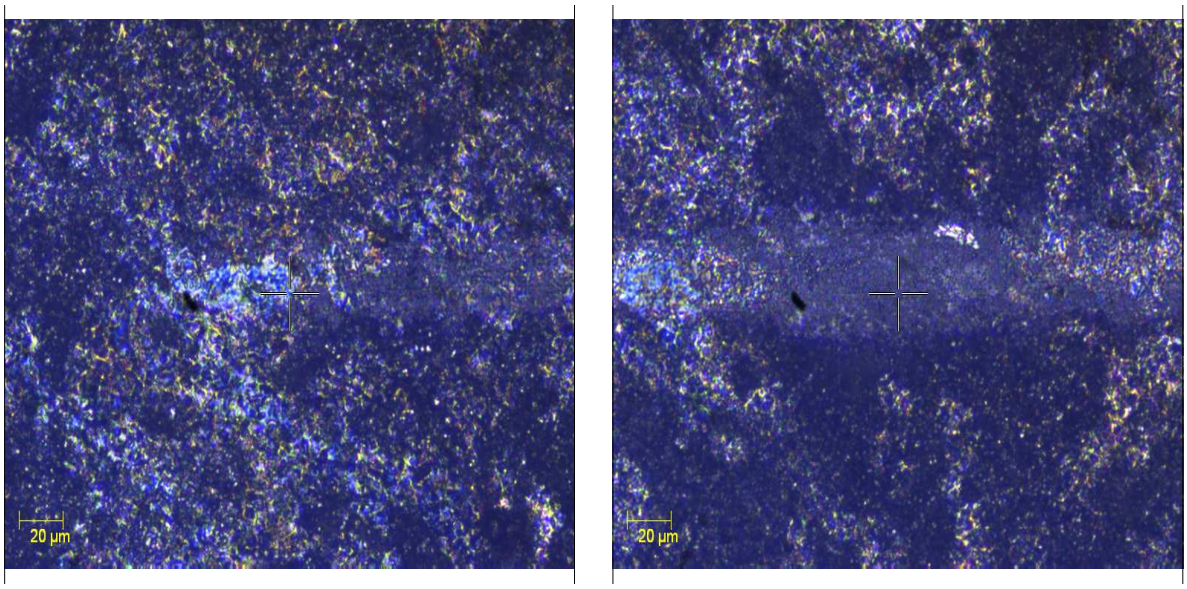
5.1.6. Wyniki badań metodą próby zarysowania (Scratch Test)

Przykładowe obrazy ścieżek zarysowania przedstawiono na Rys. 5.17, natomiast wyniki pomiarów zaprezentowano na Rys. 5.18a–c. Analiza ścieżek zarysowania wykazała, że uszkodzenia warstwy miały charakter lokalny i ograniczały się do obszaru oddziaływania wgłębnika. Nie zaobserwowano rozległego odspajania warstwy od podłoża ani propagacji pęknięć poza ścieżkę zarysowania, co świadczy o dobrej adhezji warstwy borkowej do podłoża.

Przebieg współczynnika tarcia utrzymywał się na niskim poziomie przez cały czas trwania próby, nie wykazując gwałtownych zmian świadczących o nagłym uszkodzeniu warstwy. Świadczy to o stabilnym przebiegu procesu zarysowania oraz korzystnych właściwościach tribologicznych warstwy borkowej. Podobne zachowanie uznawane jest za charakterystyczne dla dobrze związanych z podłożem warstw ochronnych o wysokiej odporności na zużycie mechaniczne [134, 135].

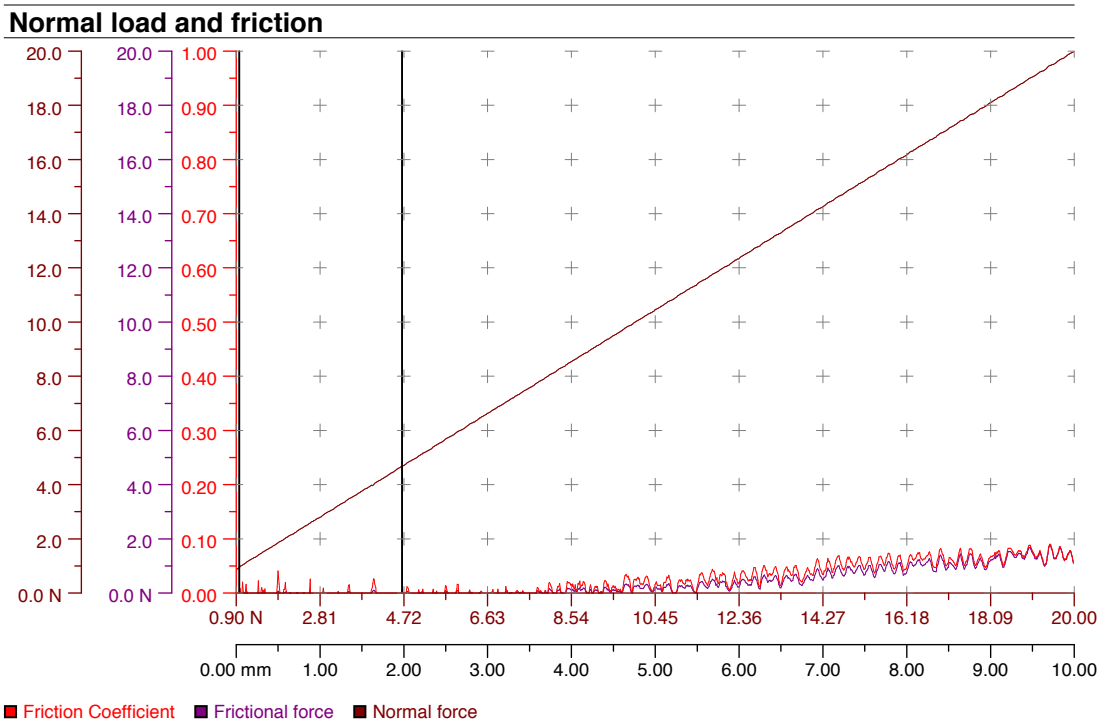
Analiza sygnału emisji akustycznej (Rys. 5.18b) nie wykazała występowania intensywnych impulsów charakterystycznych dla gwałtownego pękania lub odspajania warstwy. Rejestrowane zmiany miały łagodny przebieg, co wskazuje na stopniowy rozwój uszkodzeń wraz ze wzrostem obciążenia. Podobnie przebieg głębokości penetracji wgłębnika (Rys. 5.18c) miał charakter ciągły i nie wykazywał nagłych przyrostów świadczących o katastroficznym zniszczeniu warstwy. Obserwowane zmiany są typowe dla warstw dobrze związanych z podłożem, w których dominującym mechanizmem uszkodzenia jest stopniowa deformacja i zużycie, a nie gwałtowne odspojenie [134, 135].

Uzyskane wyniki próby zarysowania potwierdziły wysoką odporność warstwy borkowej na działanie narastającego obciążenia oraz dobrą przyczepność warstwy do podłoża. Przeprowadzona analiza ścieżki zarysowania, sygnału emisji akustycznej oraz przebiegu głębokości penetracji wykazała stabilny przebieg procesu zarysowania i nie ujawniła gwałtownych zmian świadczących o przedwczesnym uszkodzeniu lub odspojeniu warstwy borkowej. Uzyskane wyniki wskazują, że dominującym mechanizmem uszkodzenia było stopniowe zużywanie warstwy podczas wzrostu obciążenia, bez oznak jej katastroficznego zniszczenia. Wyniki badań potwierdzają, że borowanie dyfuzyjne skutecznie poprawia odporność powierzchni roboczej narzędzi na obciążenia mechaniczne i zużycie tribologiczne.

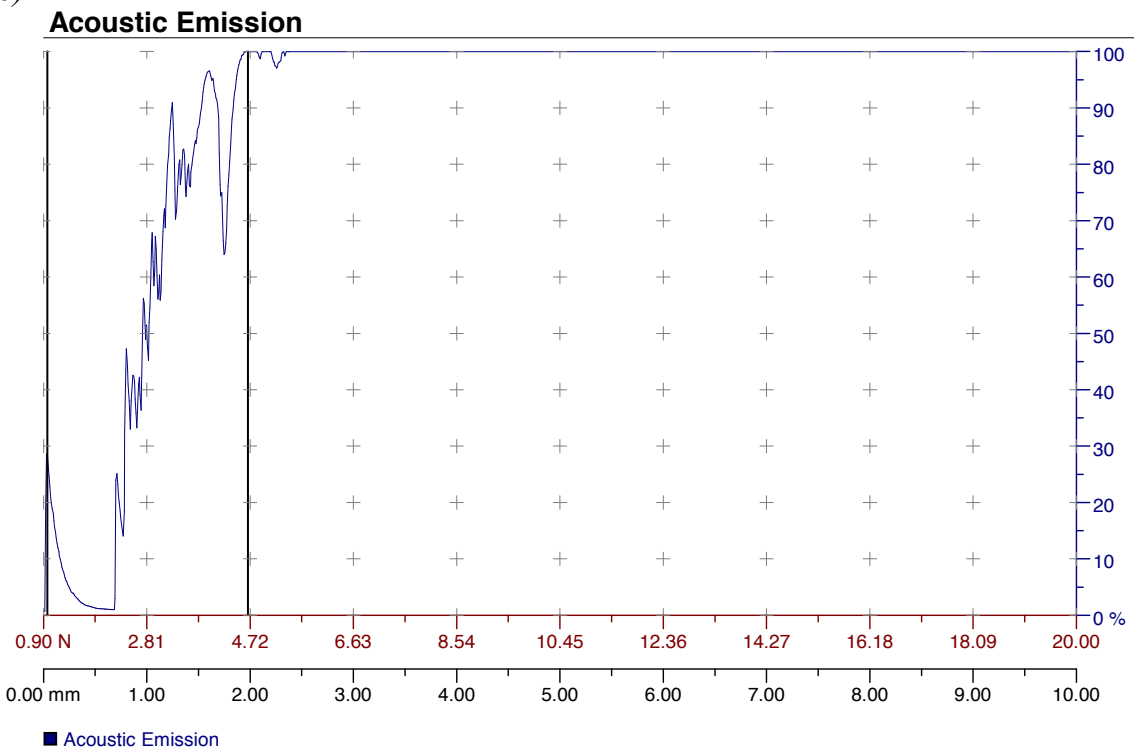


Rys. 5.17. Fotografie dwóch obszarów rysy na powierzchni warstwy borkowej.

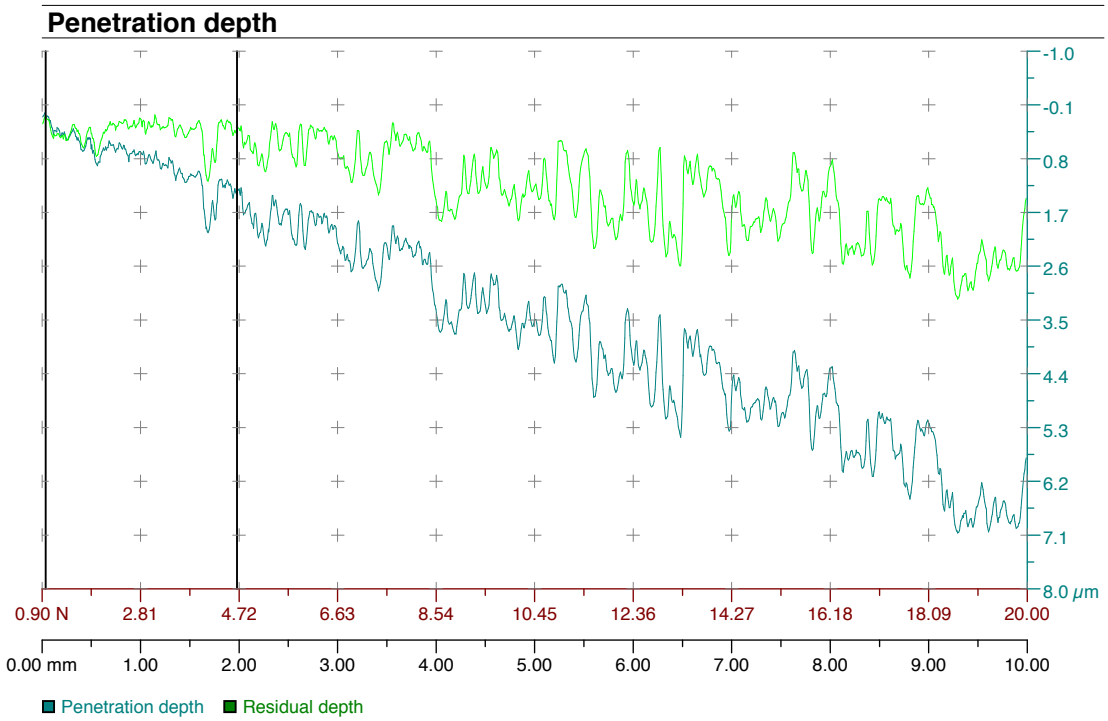
a)



b)



c)



Rys. 5.18. Wyniki próby zarysowania warstwy borkowej a) wsp. tarcia, siła tarcia, siła normalna, b) emisja akustyczna, c) głębokość rysy.

5.2. Wyniki badań powłok typu DUPLEX

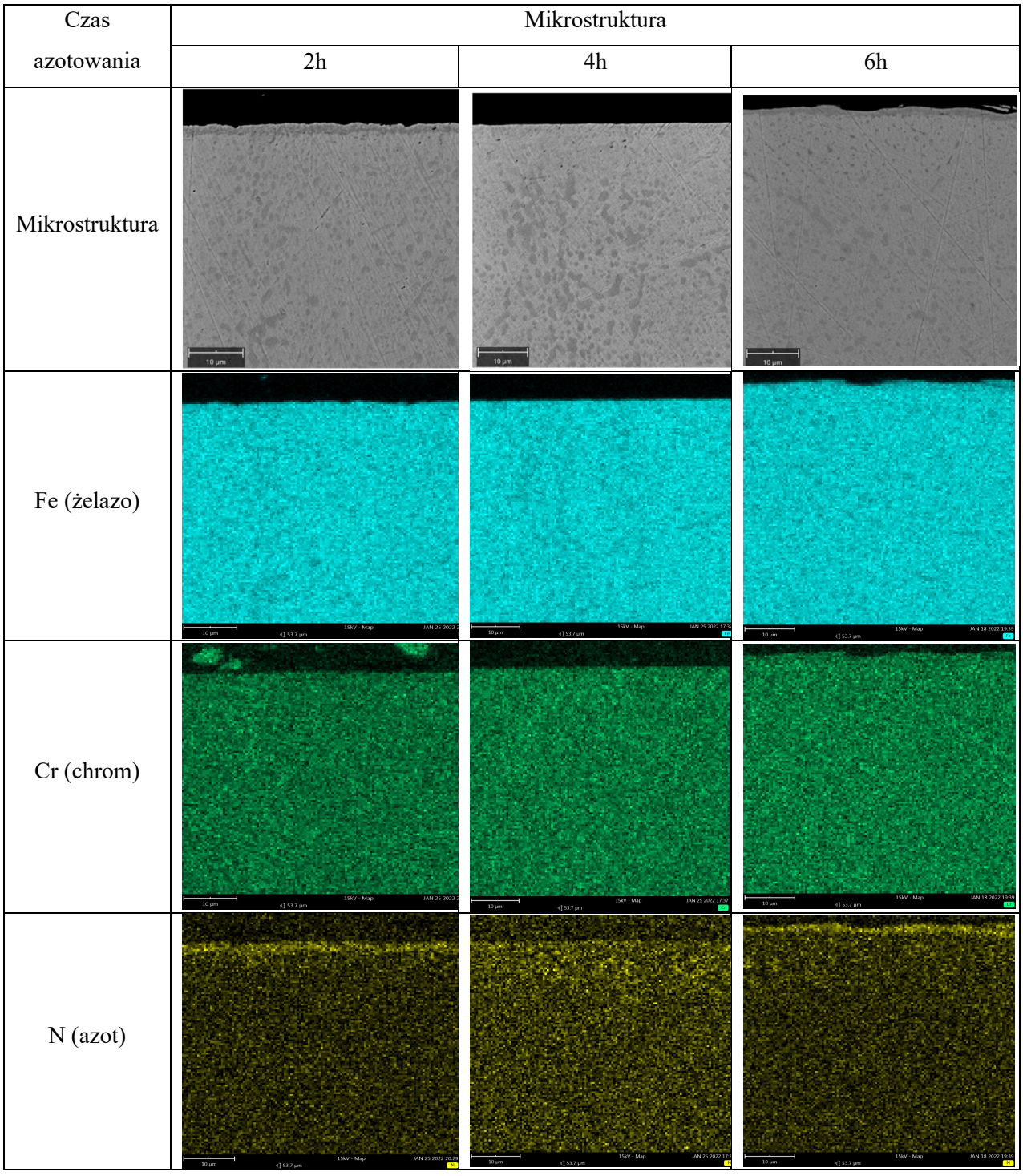
Badania na próbkach laboratoryjnych

5.2.1. Wyniki badań warstwy azotowanej jarzeniowo

Warstwy azotowane jarzeniowo, przeznaczone do zastosowania jako warstwa podporowa dla powłoki PVD w układach typu DUPLEX, wykazywały zróżnicowaną mikrostrukturę, zależną od rodzaju stali oraz czasu prowadzenia procesu azotowania. We wszystkich analizowanych stalach obserwowano wzrost stężenia azotu w strefie przypowierzchniowej oraz jego stopniowe zmniejszanie się wraz z odległością od powierzchni, co wskazuje na dyfuzyjny charakter procesu. W zależności od składu chemicznego podłoża oraz czasu azotowania obserwowano jednak różnice w budowie warstw, w tym obecność wydzieleń azotków oraz w wybranych wariantach, nieciągłej strefy przypowierzchniowej. Uzyskane wyniki wskazują, że odpowiedni dobór parametrów azotowania umożliwia kształtowanie warstwy dyfuzyjnej o właściwościach odpowiednich do zastosowania jako warstwa podporowa pod powłokę PVD w układach typu DUPLEX [19, 20].

Mikrostruktura stali 145Cr6 (NC6*)*, po każdym z trzech wariantów azotowania jarzeniowego charakteryzuje się obecnością jasnej osnowy oraz ciemnych wydzieleń o nieregularnej morfologii. Wydzielenia te tworzą pasma zorientowane prostopadle do powierzchni próbki i występują również wzdłuż granic ziarn. Drobniejsze cząstki są rozmieszczone równomiernie w całej objętości materiału. Proces azotowania jarzeniowego prowadzony przez 2 godziny skutkuje utworzeniem warstwy dyfuzyjnej, co potwierdza podwyższona zawartość azotu. Analogiczny charakter ma warstwa powstała po 4 godzinach obróbki, co zostało zweryfikowane analizą składu chemicznego (Rys. 5.19). Stwierdzono gradient stężenia azotu – jego zawartość maleje wraz z odległością od powierzchni w głąb materiału. Nie odnotowano istotnych zmian w koncentracji pozostałych pierwiastków, które mogłyby świadczyć o formowaniu azotków lub węglikoazotków. W tej warstwie nie zaobserwowano również ciemnych wydzieleń obecnych w próbkach azotowanych przez 2 i 6 godzin. Dodatkowo widoczna jest niewielka porowatość. Wydłużenie czasu azotowania do 6 godzin prowadzi do powstania warstwy azotowanej złożonej ze strefy białej oraz warstwy dyfuzyjnej. Wskazuje na to wysoka koncentracja azotu przy powierzchni, stopniowo malejąca w kierunku rdzenia materiału (Rys. 5.19). Podobnie jak w poprzednich przypadkach, nie

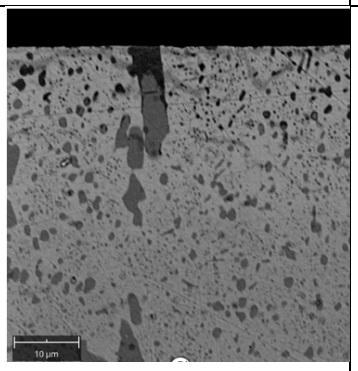
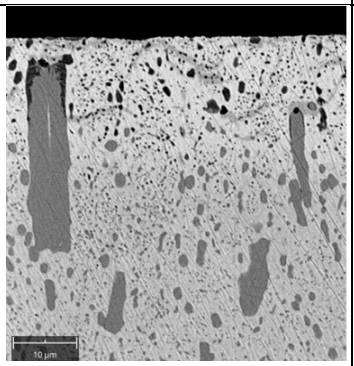
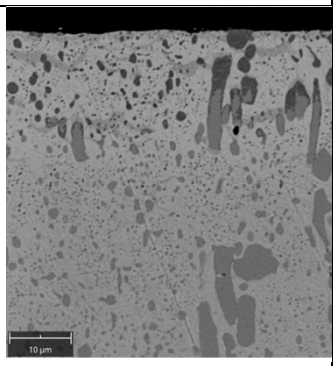
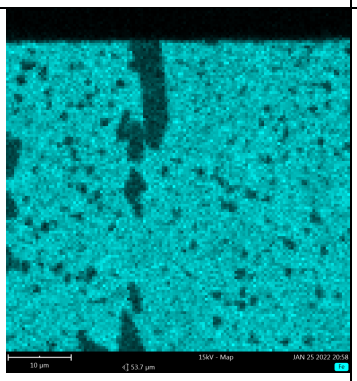
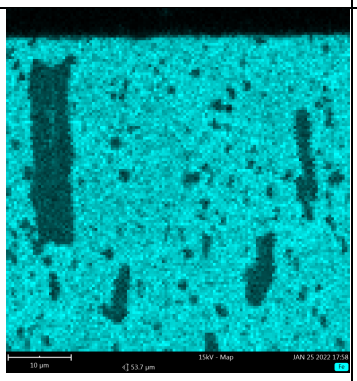
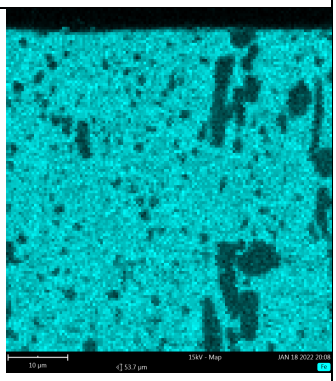
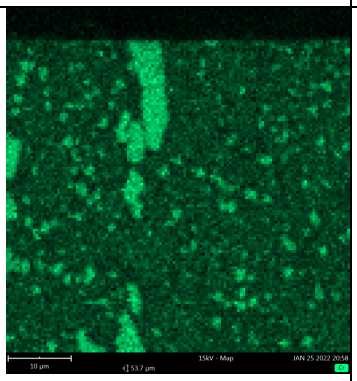
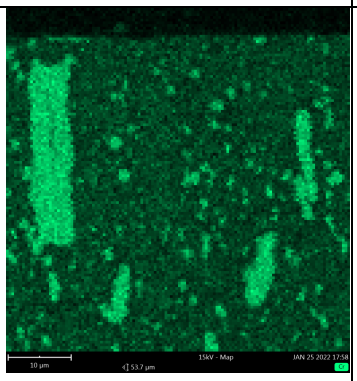
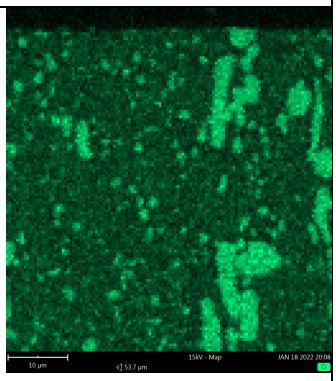
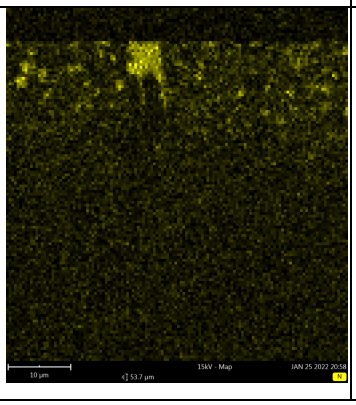
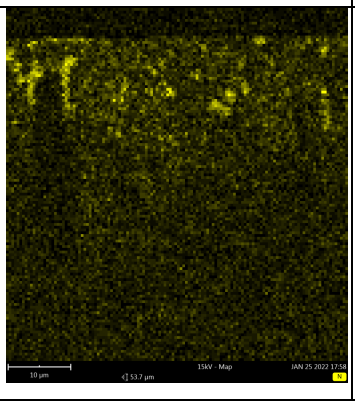
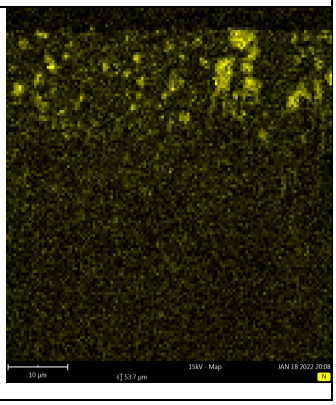
stwierdzono istotnych zmian zawartości innych pierwiastków, które sugerowałyby powstawanie azotków lub węglikoazotków. Utworzona warstwa biała ma charakter nieciągły i wykazuje słabą przyczepność. Średnia grubość warstwy dyfuzyjnej wzrastała wraz z czasem procesu i wynosiła odpowiednio 1,65 µm, 11,73 µm oraz 14,32 µm dla czasów 2, 4 i 6 h [101].



Rys. 5.19. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 145Cr6 (NC6) po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101].

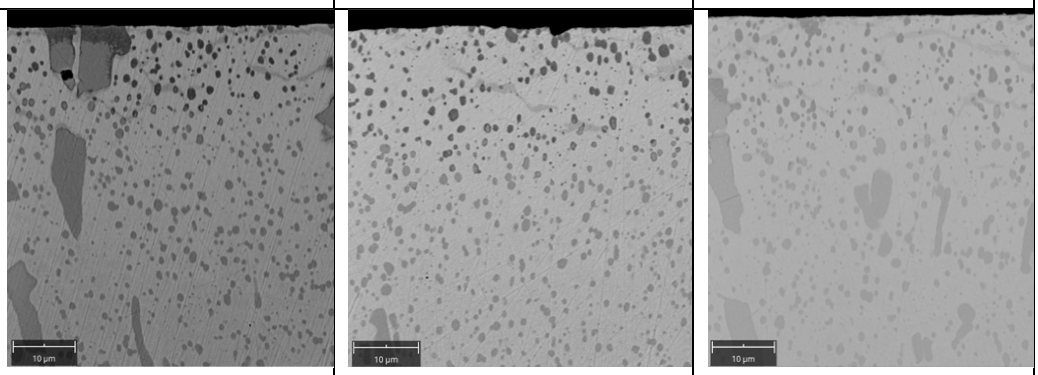
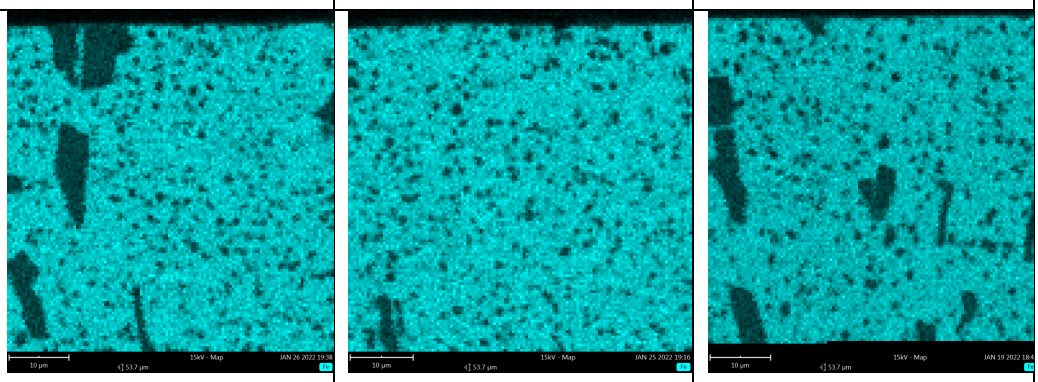
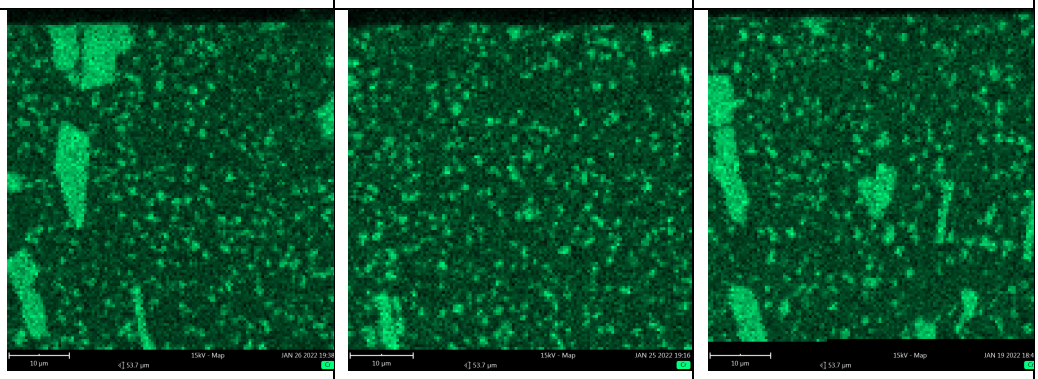
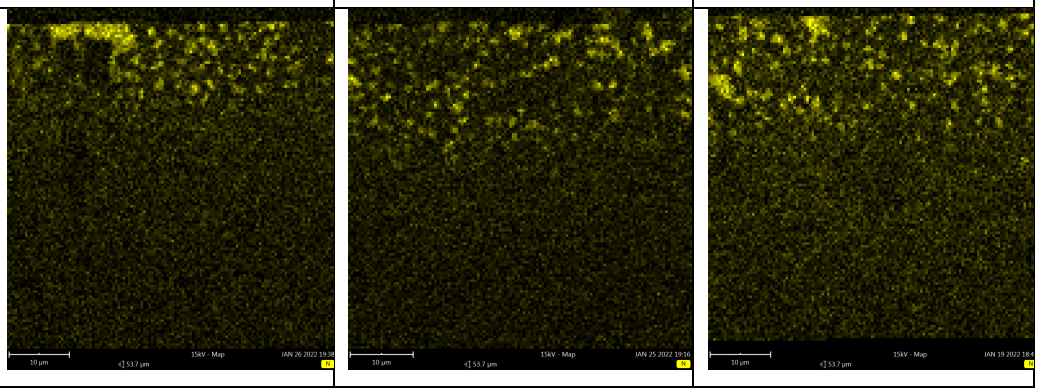
Mikrostruktura stali X165Cr12 (NC10) po procesie azotowania jarzeniowego, realizowanego przez 2, 4 oraz 6 godzin, składa się z jasnej osnowy oraz dwóch typów wydzieleń (Rys. 5.20). Wysoka zawartość węgla w tej stali (1,65% mas. C) wskazuje, że jaśniejsze wydzielenia są węglikami chromu**,** co zostało potwierdzone analizą fazową metodą XRD (Rys. 5.27). Obszary wzbogacone w chrom i wanad charakteryzują się jednocześnie obniżoną zawartością żelaza i manganu. W mikrostrukturze występują również duże wydzielenia o wydłużonym, miejscami zbliżonym do globularnego kształcie, które układają się w pasma zorientowane prostopadle do powierzchni próbki. Drobniejsze cząstki faz wtórnych są natomiast rozmieszczone równomiernie w całej objętości materiału. Ciemniejsze wydzielenia o globularnym kształcie obecne w warstwie azotowanej stanowią azotki chromu. Analiza fazowa metodą XRD wykazała ponadto obecność azotków Fe_3N i Fe_4N (Rys. 5.27).

Azotowanie stali X165CrV12 przez 2, 4 i 6 godzin prowadzi do wytworzenia warstwy dyfuzyjnej o średniej grubości odpowiednio 6,95 μm, 14,00 μm oraz 16,02 μm, co zostało potwierdzone zwiększoną koncentracją azotu na mapach składu chemicznego oraz zmianami mikrostruktury w pobliżu powierzchni próbek (Rys. 5.20) [101].

Czas azotowania	Mikrostruktura		
	2h	4h	6h
Mikrostruktura			
Fe (żelazo)			
Cr (chrom)			
N (azot)			

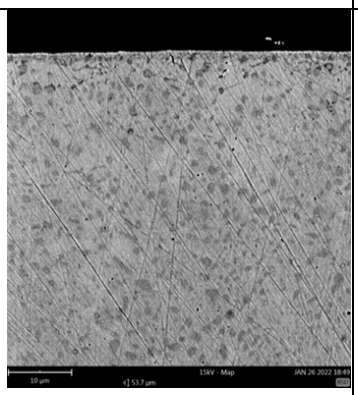
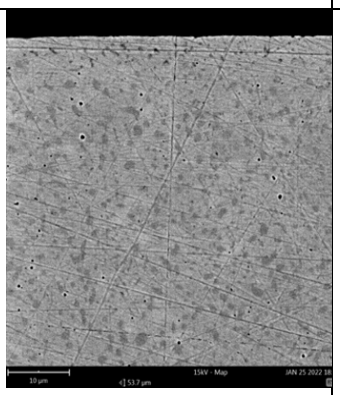
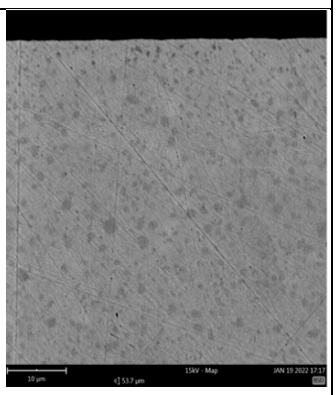
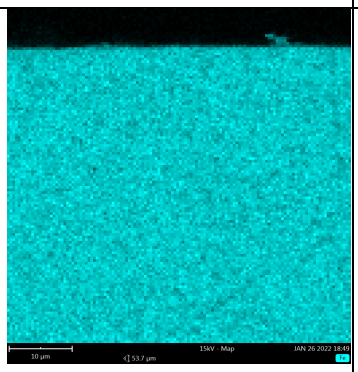
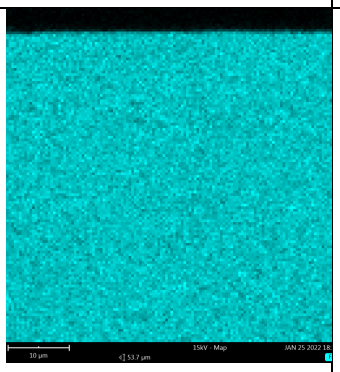
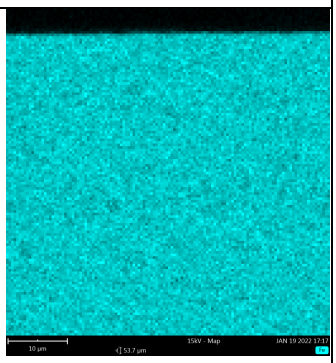
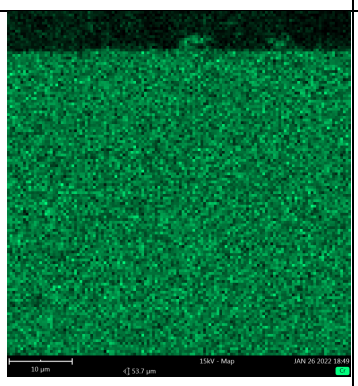
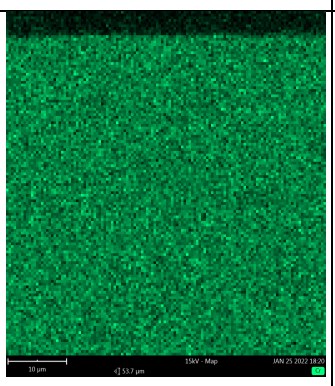
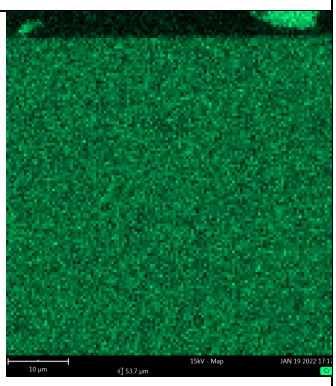
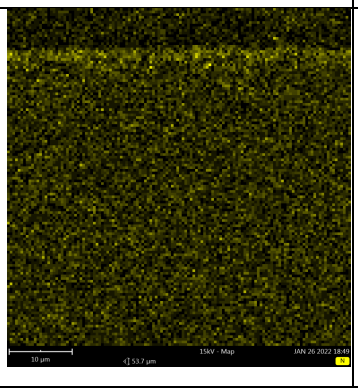
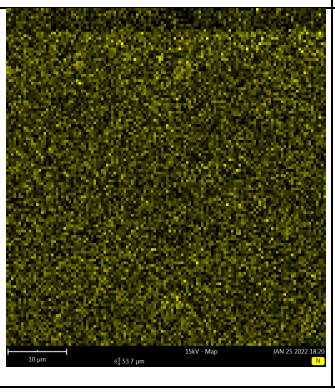
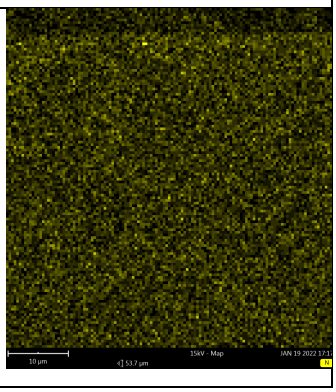
Rys. 5.20. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali X165Cr12 (NC10)*, po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101].*

Mikrostruktura stali X153CrMoV12 (NC11CL) po azotowaniu jarzeniowym prowadzonym przez 2, 4 oraz 6 godzin składa się z jasnej osnowy oraz dwóch typów wydzieleń o ciemniejszym kontraście (Rys. 5.21). Na podstawie danych literaturowych [12] można przypuszczać, że jedną z grup wydzieleń stanowią węgliki pierwotne oraz wtórne. Uwzględniając skład chemiczny stali, w szczególności wysoką zawartość węgla (1,45–1,60% mas.). Jaśniejsze wydzielenia są najprawdopodobniej węglikami chromu i wanadu, co zostało potwierdzone analizą fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (Rys. 5.28.) Analiza składu chemicznego wykazała, że obszary wzbogacone w chrom i wanad są jednocześnie zubożone w żelazo oraz mangan. Z kolei zawartość molibdenu i krzemu pozostaje na względnie stałym poziomie w całym analizowanym obszarze. Obserwowane wydzielenia o większych rozmiarach, o wydłużonym kształcie, tworzą układy pasmowe zorientowane prostopadle do powierzchni próbki, natomiast drobniejsze cząstki rozmieszczone są bardziej równomiernie w objętości materiału. Ciemniejsze wydzielenia identyfikowane są jako azotki chromu i wanadu, co znajduje uzasadnienie zarówno w wynikach analizy składu chemicznego, jak i w wysokiej zawartości chromu w stali (11,0–13,0% mas.). Zaobserwowano, że udział tych wydzieleń wzrasta wraz z wydłużeniem czasu procesu azotowania. W warstwie przypowierzchniowej widoczne są obszary o podwyższonej koncentracji azotu, przy czym jego zawartość maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. Taki rozkład wskazuje na dyfuzyjny charakter wytworzonej warstwy, bez wyraźnie wykształconej strefy związków, dla całego analizowanego zakresu czasów (2–6 h). Większość wydzieleń o morfologii globularnej zlokalizowana jest wewnątrz ziaren, natomiast mniejsza ich część występuje na granicach ziarn. Średnia grubość warstwy wynosiła odpowiednio 7,32 μm, 33,86 μm oraz 39,04 μm [101].

Czas azotowania	Mikrostruktura		
	2h	4h	6h
Mikrostruktura			
Fe (żelazo)			
Cr (chrom)			
N (azot)			

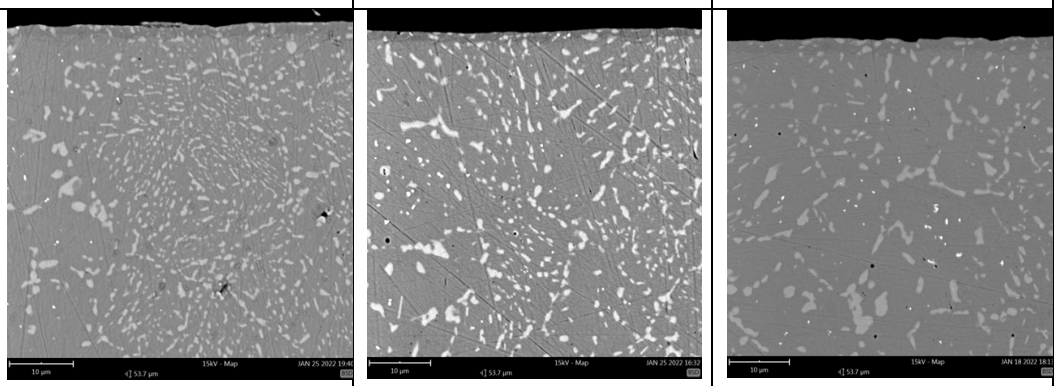
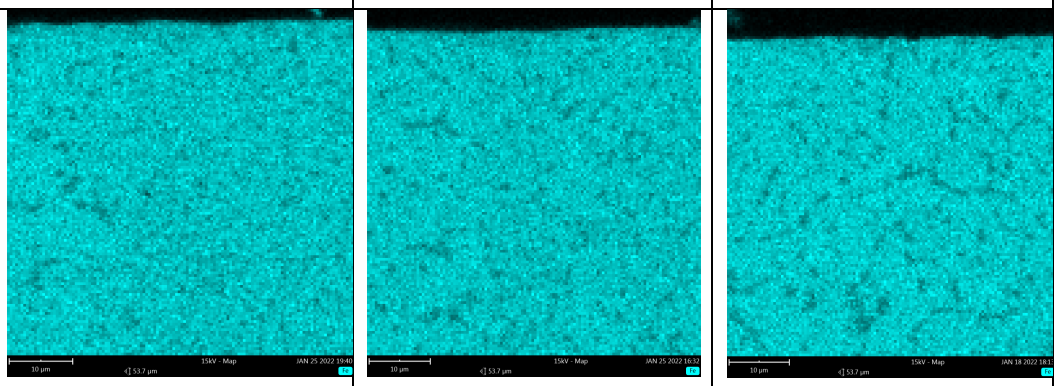
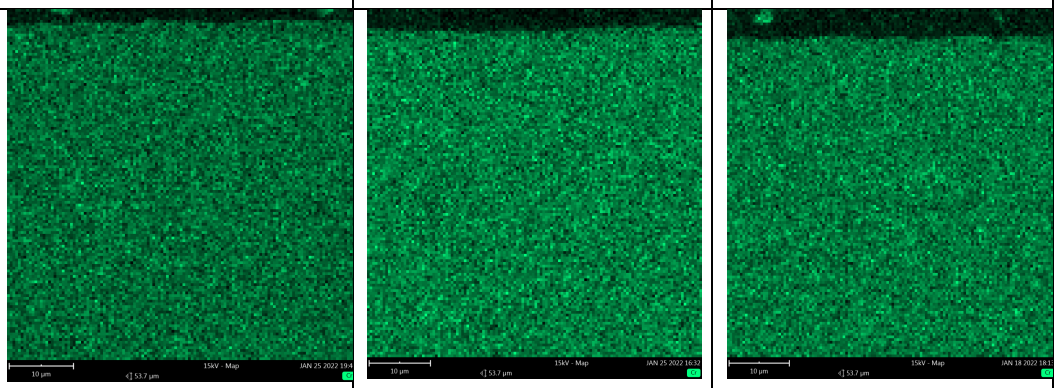
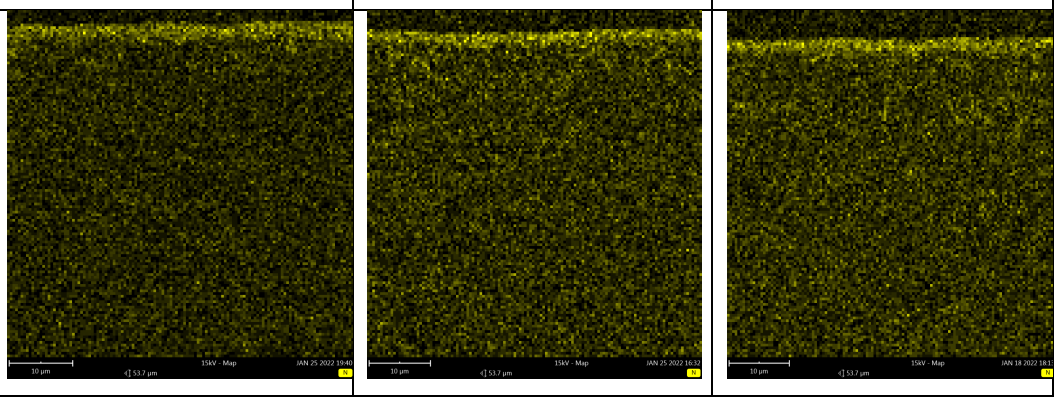
Rys. 5.21. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali X153CrMoV12 (NC11CL)*, po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101].*

Mikrostruktura stali 90MnCrV8 (NMV) po azotowaniu jarzeniowym (2–6 h) składa się z jasnej osnowy oraz ciemnych wydzieleń o zbliżonym do globularnego kształcie (Rys. 5.25). Wydzielenia te są rozmieszczone równomiernie, głównie w obrębie ziaren, rzadziej na ich granicach. Ich jednoznaczna identyfikacja wymaga dalszych badań. Analiza składu chemicznego nie wykazała istotnych zmian zawartości Fe, Mn, Si, Cr i V. W warstwie przypowierzchniowej obserwuje się niewielki wzrost stężenia azotu, malejący w głąb materiału (Rys. 5.22.), co wskazuje na dyfuzyjny charakter powstałej warstwy. Nie stwierdzono obecności azotków, co pozostaje w zgodzie z wynikami analizy chemicznej. Wysoka zawartość węgla w tej stali (0,85–0,95% mas.) oraz stosunkowo niska ilość pierwiastków azotkotwórczych (Cr i V) ograniczają możliwość ich wydzielania, a tym samym utrudniają tworzenie typowych warstw azotowanych. Uzyskane warstwy były bardzo cienkie i osiągały średnio 1,17 μm, 0,66 μm oraz 0,57 μm [101].

Czas azotowania	Mikrostruktura		
	2h	4h	6h
Mikrostruktura			
Fe (żelazo)			
Cr (chrom)			
N (azot)			

Rys. 5.22. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 90MnCrV8 (NMV), po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101].

Mikrostruktura stali 60WCrV8 (NZ3) po azotowaniu jarzeniowym (2–6 h) składa się z ciemnej osnowy oraz jasnych wydzieleń o nieregularnym kształcie, zlokalizowanych głównie na granicach ziaren (Rys. 5.24). Na podstawie danych literaturowych strukturę osnowy stanowi odpuszczony martenzyt i bainit, natomiast wydzielenia identyfikowane są jako węgliki. Podwyższone stężenie wolframu w analizie składu chemicznego wskazuje na obecność węglików wolframu, co jest również związane z relatywnie wysoką zawartością węgla (0,55–0,65% mas.), sprzyjającą ich tworzeniu kosztem azotków. Wymaga to jednak dalszego potwierdzenia eksperymentalnego. W obszarach bogatych w wolfram obserwuje się jednocześnie obniżoną zawartość żelaza i manganu. W warstwie przypowierzchniowej widoczny jest gradient stężenia azotu – jego zawartość maleje wraz z odległością od powierzchni (Rys. 5.23.), co wskazuje na dyfuzyjny charakter powstałej warstwy. Średnia grubość warstwy wynosiła odpowiednio 0,79 μm, 2,14 μm oraz 2,12 μm [101].

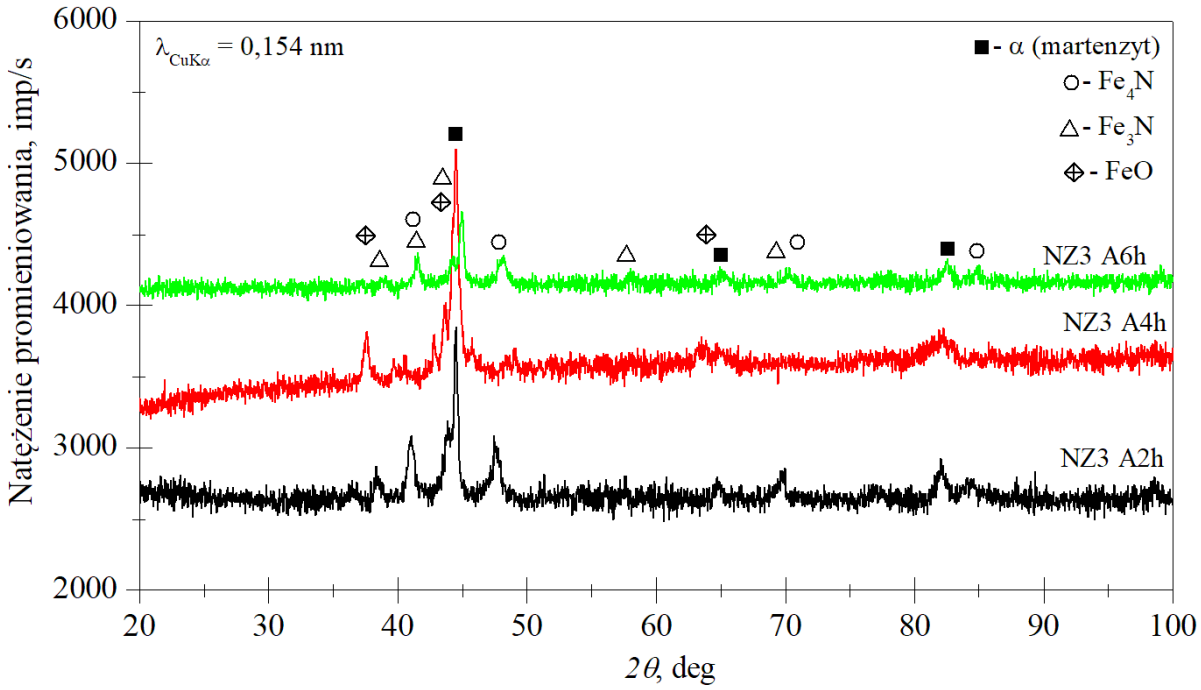
Czas azotowania	Mikrostruktura		
	2h	4h	6h
Mikrostruktura			
Fe (żelazo)			
Cr (chrom)			
N (azot)			

Rys. 5.23. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 60WCrV8 (NZ3)*, po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101].*

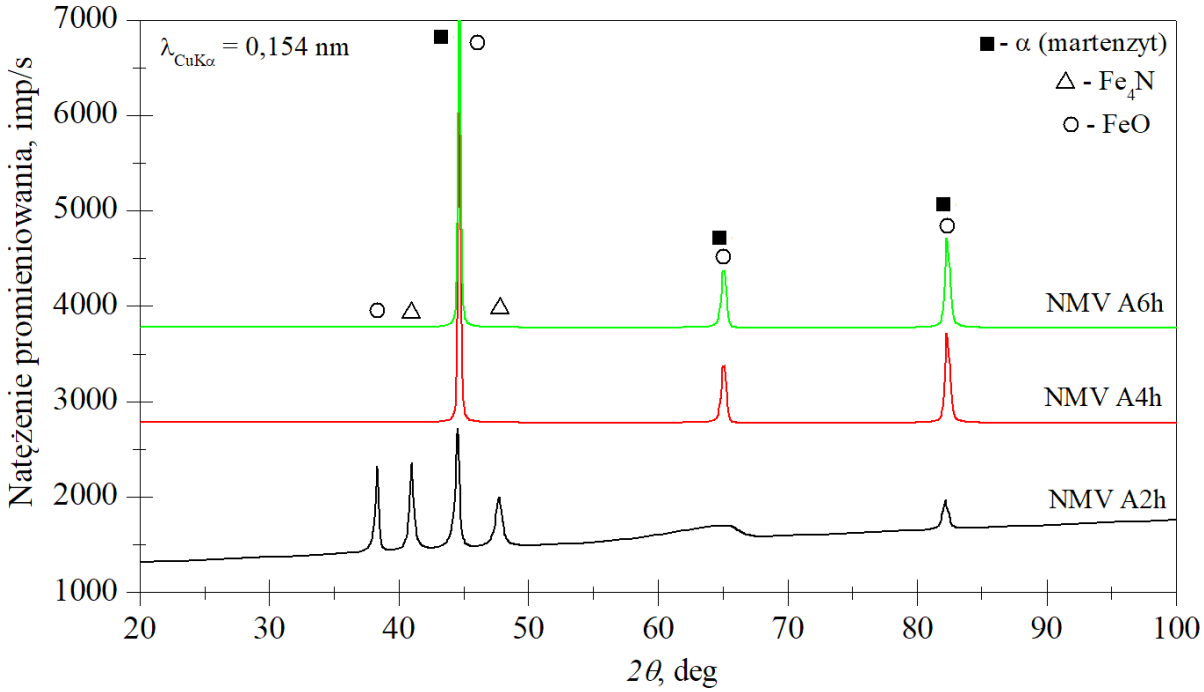
Analiza uzyskanych wyników wykazała, że największe grubości warstw dyfuzyjnych uzyskano dla stali wysokochromowych NC10 i NC11LV, natomiast dla stali NMV oraz NZ3 przyrost grubości warstwy był niewielki. Różnice te wynikają przede wszystkim z odmiennego składu chemicznego badanych stali oraz wpływu pierwiastków stopowych na przebieg procesu dyfuzji azotu.

5.2.2 Wyniki analizy składu fazowego warstw azotowanych

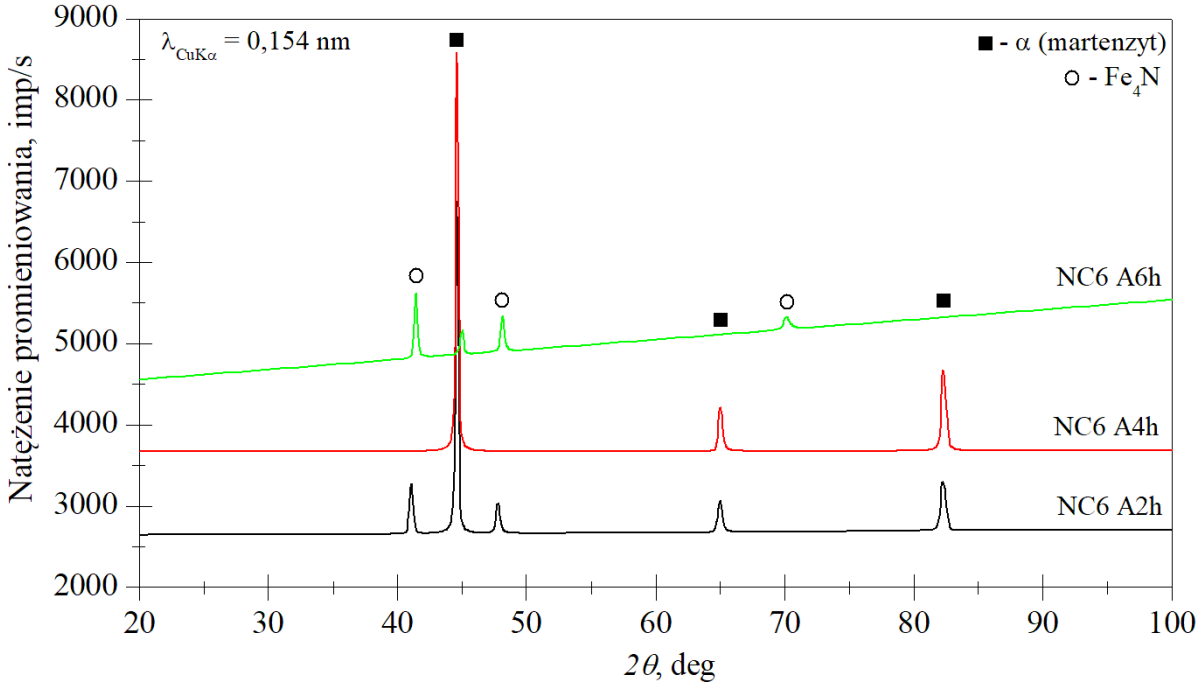
Analizę składu fazowego przeprowadzono dla wszystkich badanych gatunków stali po procesie azotowania jarzeniowego. W przypadku stali 60WCrV8, oprócz martenzytu, zidentyfikowano obecność azotków żelaza Fe_3N i Fe_4N oraz tlenku żelaza FeO (Rys. 5.24). Dla stali 90MnCrV8, poza martenzytem, stwierdzono występowanie jedynie azotku żelaza Fe_4N oraz tlenku żelaza (Rys. 5.25). Z kolei w stali 145Cr6 nie zaobserwowano obecności tlenków żelaza, a jedyną fazą azotkową był Fe_4N (Rys. 5.26). Odmienny skład fazowy wykazały stale wysokostopowe do pracy na zimno. W stali X165CrV12, oprócz martenzytu, zidentyfikowano węgliki chromu $Cr_{23}C_6$ oraz cementyt (Rys. 5.27). Na jej powierzchni obecne były również azotki żelaza Fe_3N i Fe_4N oraz tlenek żelaza FeO. W przypadku stali X153CrMoV12 nie stwierdzono obecności cementytu, obecny był jedynie węglik $Cr_{23}C_6$ (Rys. 5.28). Zamiast azotków żelaza zidentyfikowano azotki chromu. Warto podkreślić, że w stali narzędziowej do pracy na gorąco po azotowaniu nie wykryto obecności azotków. Podobnie w stali szybkotnącej nie zaobserwowano azotków, występowały natomiast węgliki $Cr_{23}C_6$, typu M_6C (W_2Cr_4C) oraz węglikoazotki [106].



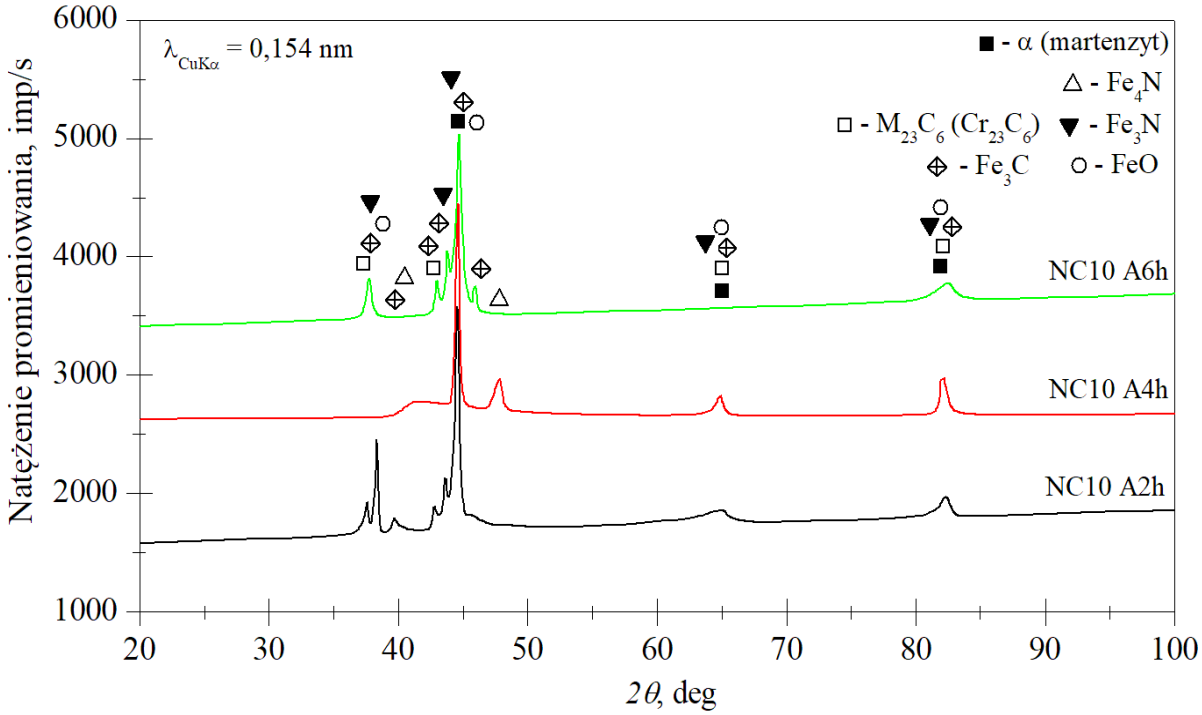
Rys. 5.24. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 60WCrV8 (NZ3) po azotowaniu jarzeniowym.



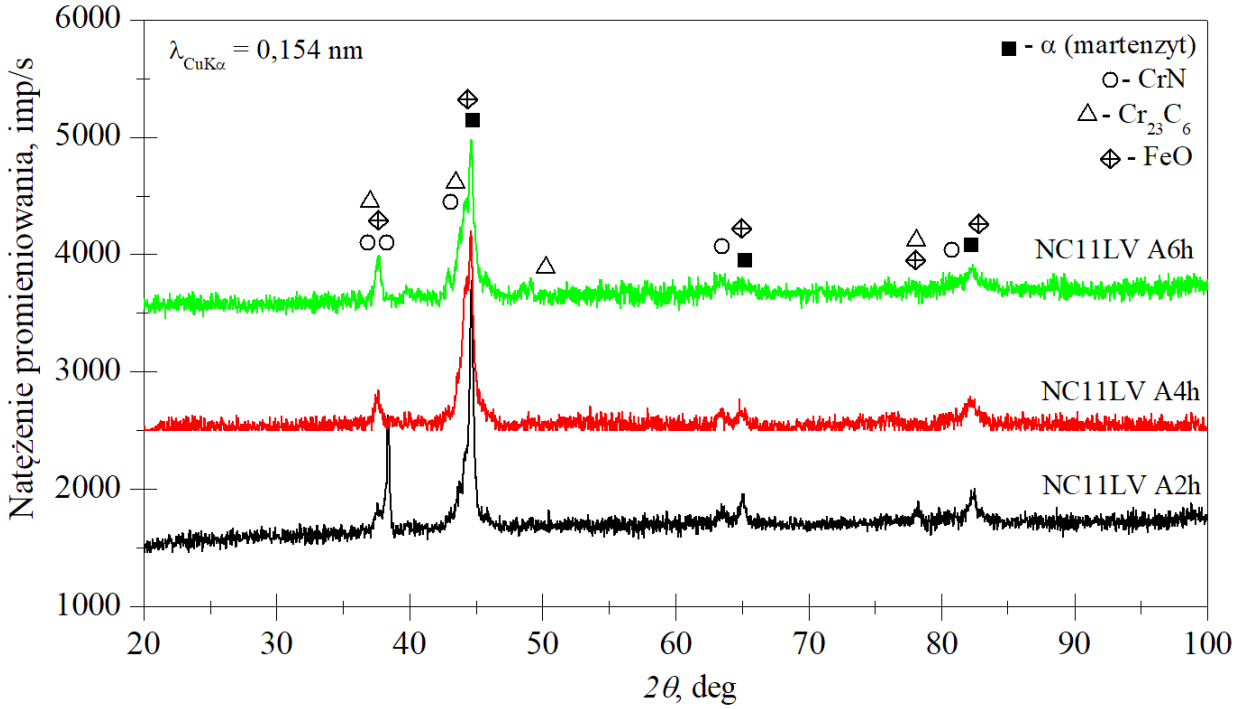
Rys. 5.25. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 90MnCrV8 (NMV) po azotowaniu jarzeniowym.



Rys. 5.26. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 145Cr6 (NC6), po azotowaniu jarzeniowym.



Rys. 5.27. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali X165CrV12 *(NC10) po azotowaniu jarzeniowym [106].*

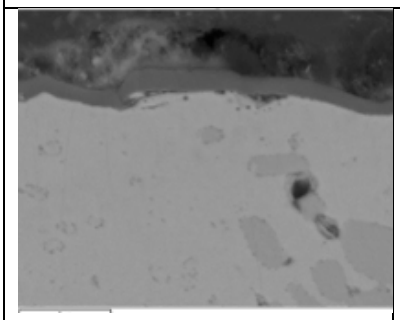
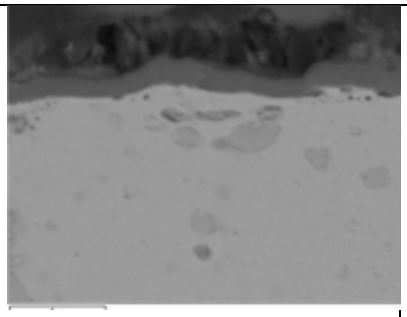
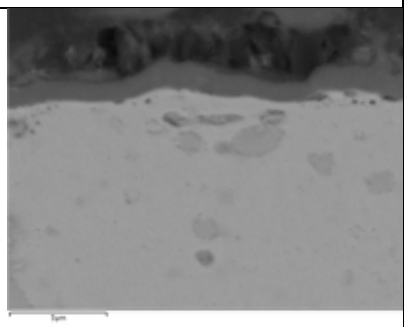
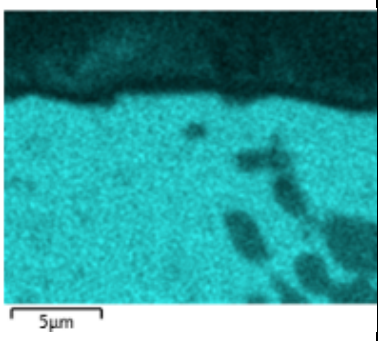
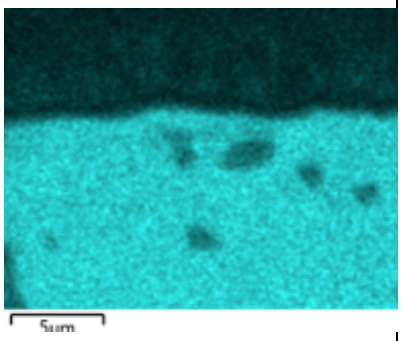
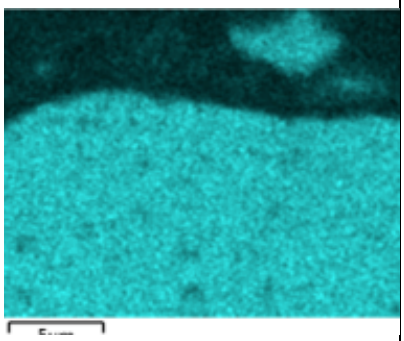
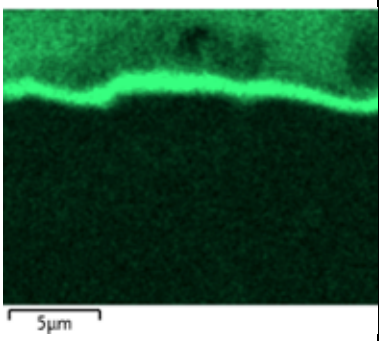
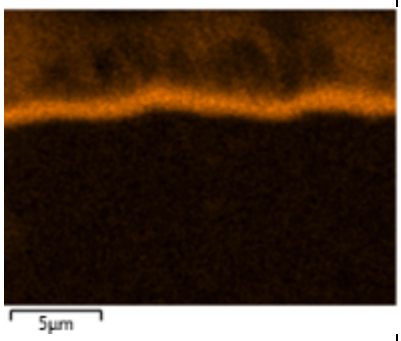
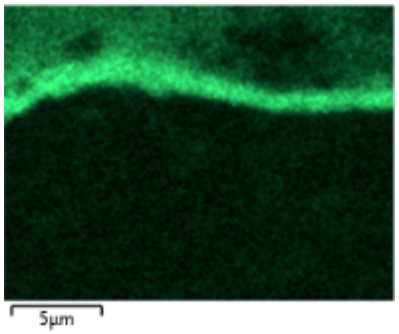
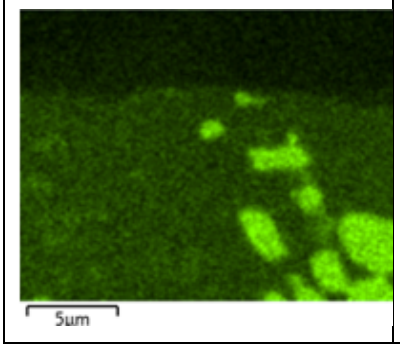
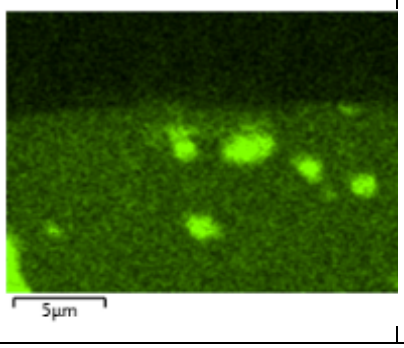
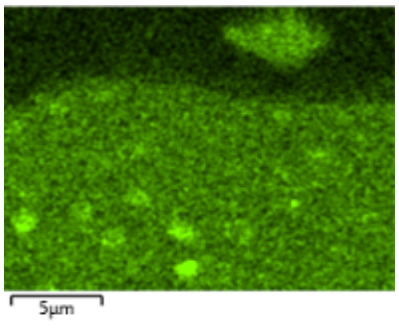


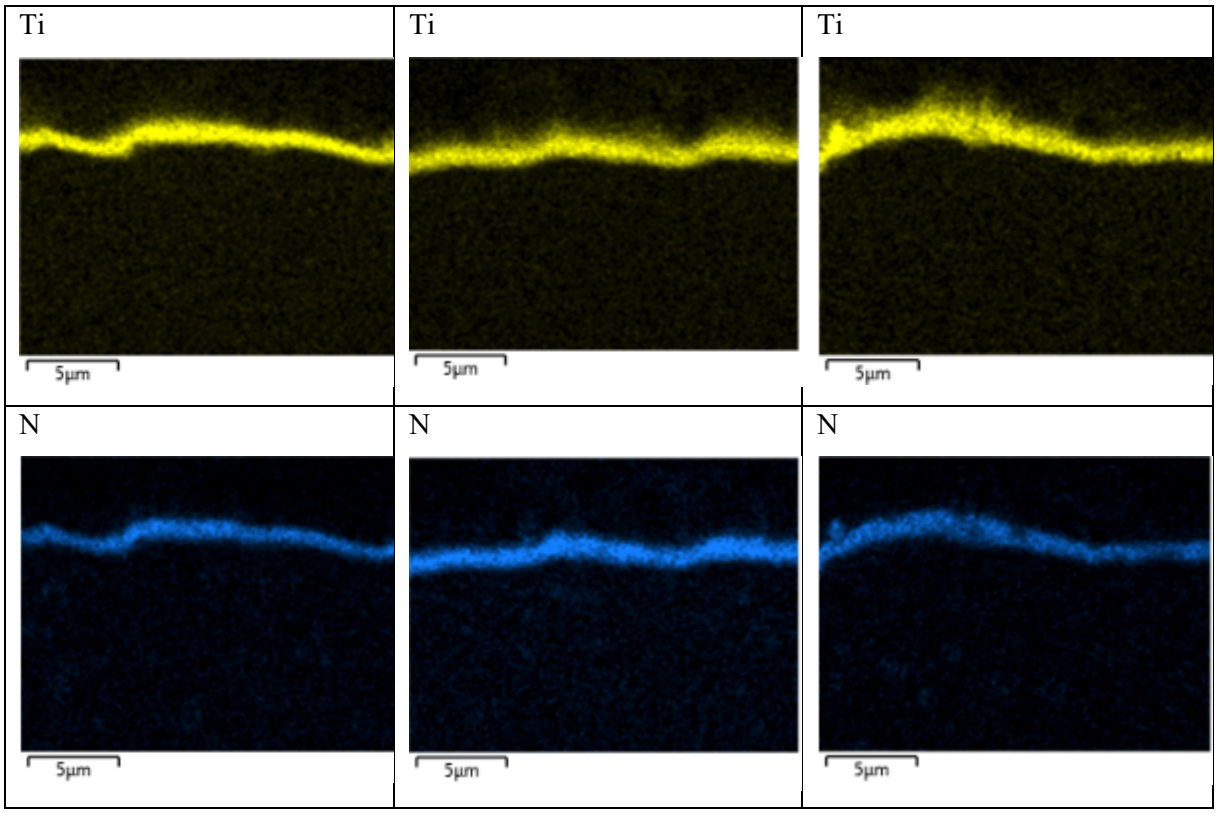
Rys. 5.28. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali X153CrMoV12 (NC11LV) *po azotowaniu jarzeniowym [106].*

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach)

5.2.3. Wyniki badań właściwości powłoki DUPLEX

Po przeprowadzeniu procesu azotowania jarzeniowego naniesiono powłokę PVD typu TiAlN, a następnie przystąpiono do badań mikrostrukturalnych. Analizy prowadzono w obszarze wewnętrznym, tj. roboczym, który ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia trwałości eksploatacyjnej elementu. Wyniki przedstawiono w postaci map rozkładu względnej zawartości pierwiastków w analizowanych obszarach. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzone w trzech wybranych miejscach wewnątrz kalibru (Rys. 5.29) wykazały obecność ciągłej i jednorodnej warstwy, pozbawionej pęknięć oraz porowatości. Pomiary grubości wskazały, że uzyskana powłoka charakteryzuje się grubością rzędu 1 µm. Analiza rozkładu pierwiastków potwierdziła obecność tytanu, aluminium oraz azotu w warstwie wierzchniej, natomiast w obszarze podłoża dominowało żelazo oraz chrom, który najprawdopodobniej występował w postaci wydzieleń węglikowych (Rys. 5.29).

Mikrostruktura		
		
Fe 	Fe 	Fe 
Al 	Al 	Al 
Cr 	Cr 	Cr 



Rys. 5.29. Mikrostruktura powłoki Duplex na powierzchni roboczej kalibry oraz wyniki analizy stężenia względnego pierwiastków w badanych obszarach

Osadzenie powłoki TiAlN metodą PVD na podłożu uprzednio poddanym azotowaniu jarzeniowemu doprowadziło do powstania układów typu DUPLEX o wyraźnie złożonej, wielowarstwowej strukturze. Obserwacje SEM wykazały ciągłość granicy pomiędzy warstwą dyfuzyjną a powłoką zewnętrzną, bez obecności pustek, pęknięć czy obszarów delaminacji.

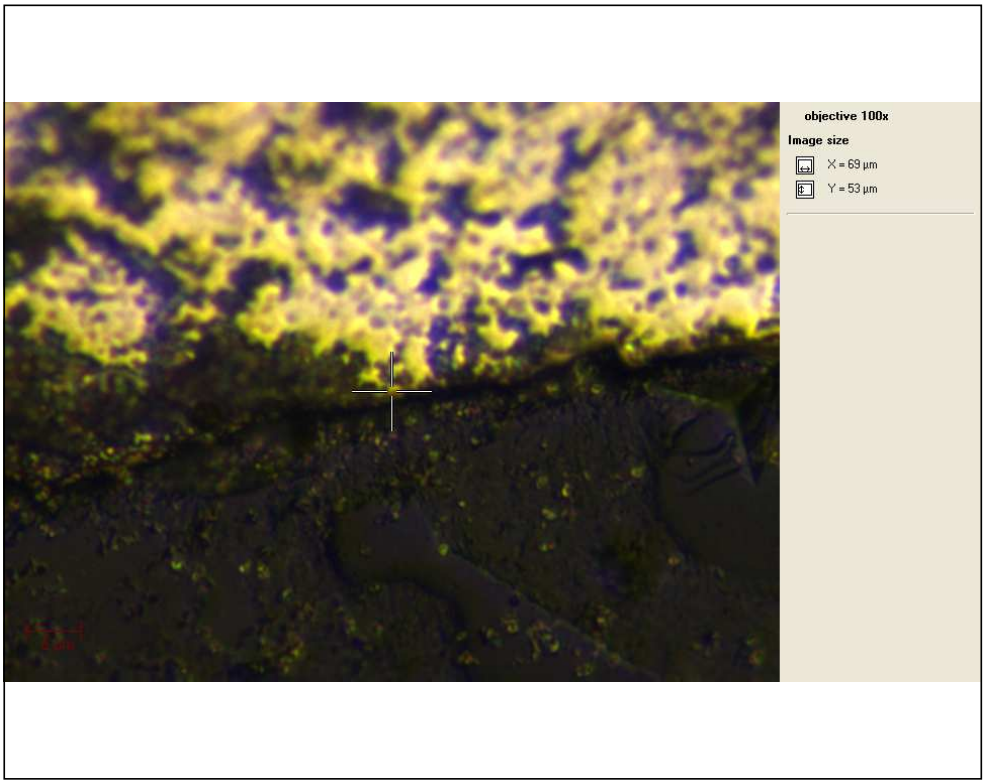
5.2.4 Wyniki badań Mikrotwardość powłoki PVD na kalibrze

Ze względu na niewielką grubość powłoki PVD pomiary mikrotwardości wykonano w czterech wybranych punktach na przekroju poprzecznym powłoki (Rys. 5.30). Lokalizację odcisków dobrano w taki sposób, aby w możliwie największym stopniu ograniczyć wpływ materiału podłoża na uzyskiwane wyniki.

Spośród wykonanych pomiarów do dalszej analizy wybrano dwa reprezentatywne wyniki, dla których odcisk wgłębnika znajdował się całkowicie w obrębie powłoki PVD. Pozostałe pomiary odrzucono z analizy, ponieważ ze względu na niewielką grubość powłoki

dochodziło do częściowego oddziaływania wgłębnika na materiał podłoża, co prowadziło do zaniżenia uzyskanych wartości mikrotwardości.

Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 7. Średnia wartość mikrotwardości reprezentatywnych pomiarów wyniosła 1252,7 HV, co potwierdza wysoką twardość otrzymanej powłoki PVD. Wyniki te są zgodne z wartościami mikrotwardości charakterystycznymi dla powłok TiAlN otrzymywanych metodą PVD.



Rys. 5.30. Miejsce wykonywania pomiarów mikrotwardości powłoki PVD na przekroju poprzecznym kalibra.

Tabela 7. Wyniki pomiarów mikrotwardości powłoki PVD na kalicbrze.

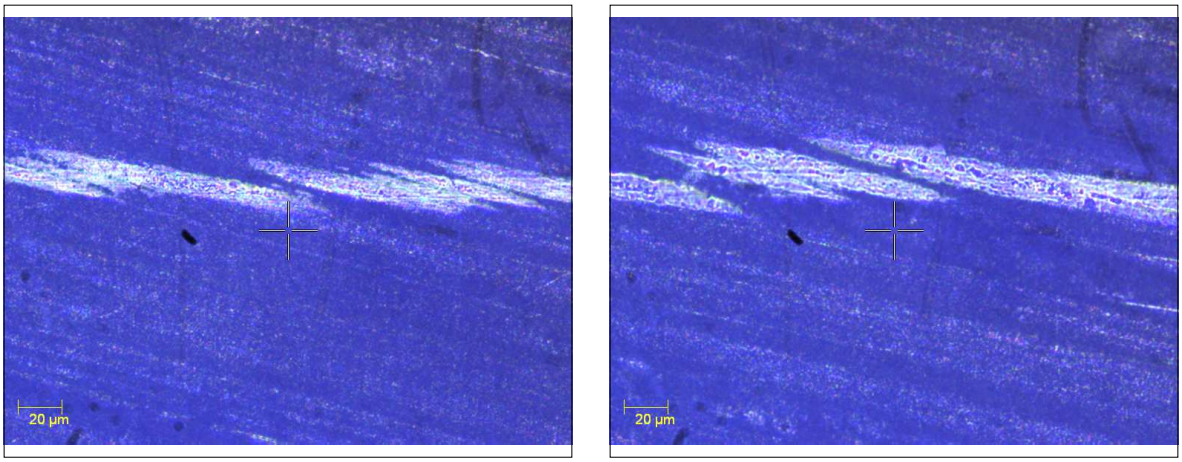
Nr pomiaru	**Mikrotwardość [HV]**
1	1286,2
2	1219,1
Średnia	1252,7
Odchylenie standardowe	**47,5**

5.2.5 Wyniki badań metodą próby zarysowania (Scratch Test) na kalibrze

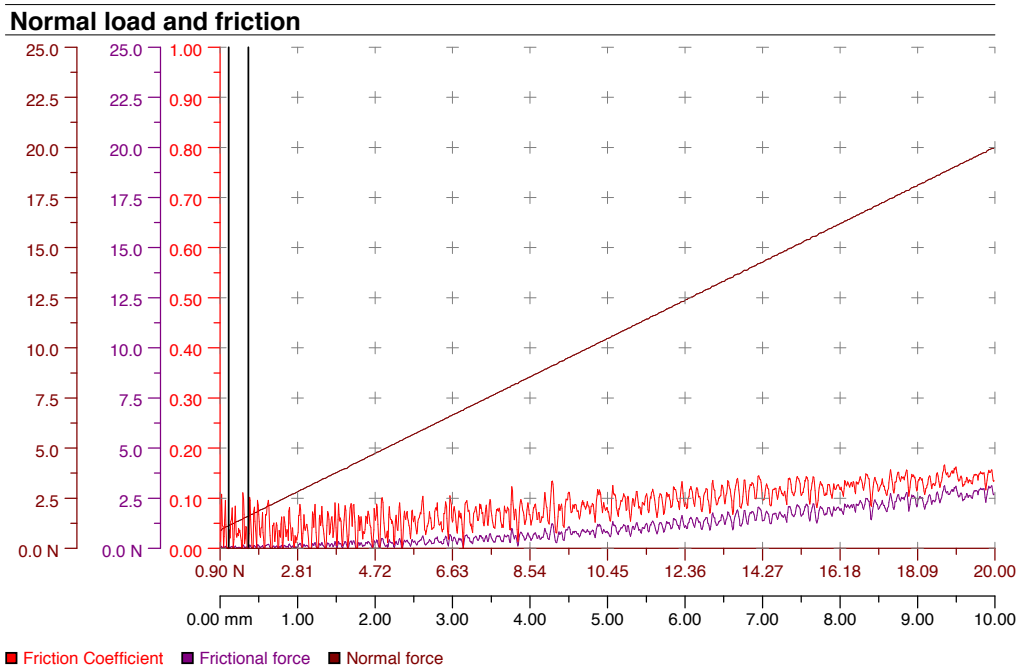
Rozkład mikrotwardości w przekroju układu DUPLEX potwierdził istnienie korzystnego gradientu właściwości mechanicznych. Najwyższe wartości twardości odnotowano w obszarze powłoki TiAlN, natomiast warstwa azotowana pełniła funkcję strefy przejściowej pomiędzy twardą powłoką a bardziej plastycznym rdzeniem materiału [19, 20].

Badania tribologiczne wykazały istotne obniżenie współczynnika tarcia w porównaniu do warstw azotowanych oraz borkowych. Po krótkiej fazie docierania przebieg tarcia stabilizował się na niskim poziomie, charakterystycznym dla powłok TiAlN, przy jednoczesnym ograniczeniu intensywności zużycia.

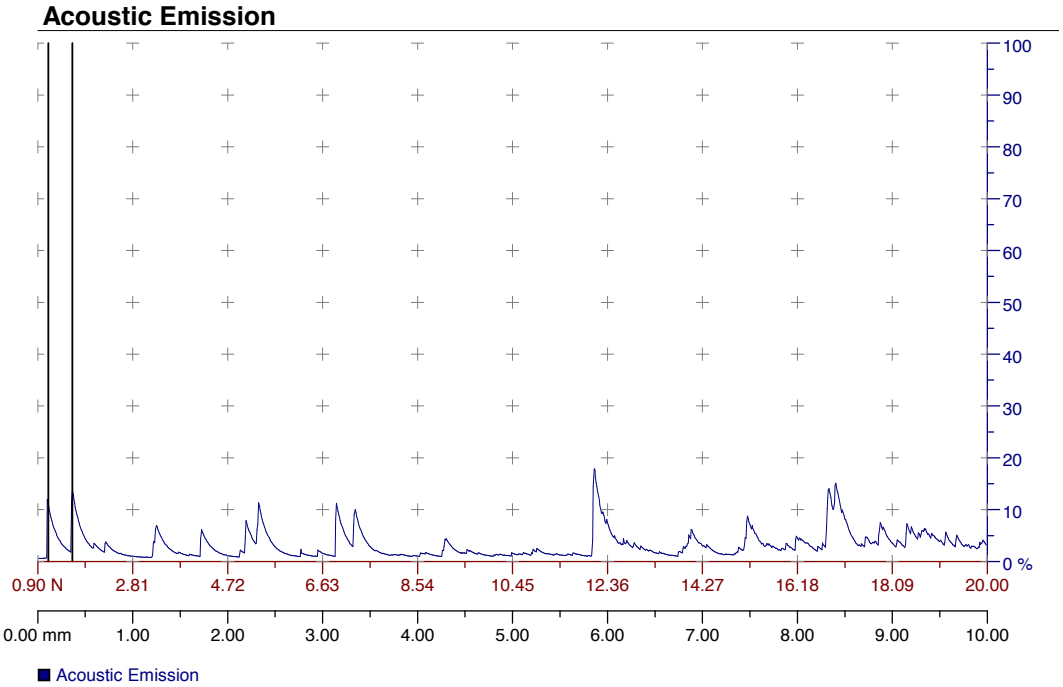
Analiza śladów zużycia po testach tribologicznych wykazała brak intensywnych uszkodzeń powłoki, takich jak pęknięcia czy odpryski. Dominującym mechanizmem zużycia było łagodne zużycie ścierne powłoki PVD, bez odsłonięcia warstwy dyfuzyjnej w trakcie trwania testu, co świadczy o wysokiej stabilności tribologicznej układów typu DUPLEX.



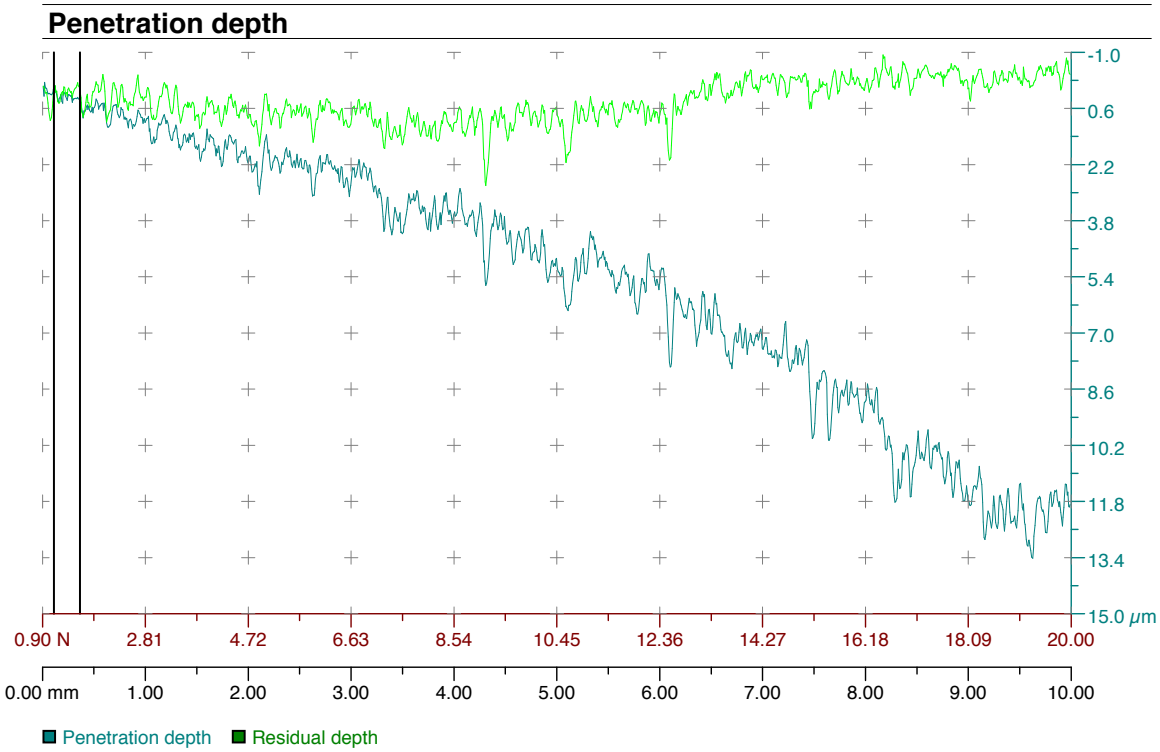
Rys. 5.31. Zdjęcia rysy zarejestrowanej w trakcie próby zarysowania na kalibrze z powłoką PVD



Rys. 5.32. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia, siły tarcia oraz siły normalnej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania



Rys. 5.33. Wyniki pomiarów emisji akustycznej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania ciągadła z powłoką TiAlN



Rys. 5.34. Wyniki pomiarów głębokości penetracji wgłębnika zarejestrowane w trakcie próby zarysowania kalibry z powłoką PVD

5.2.6. Technologia wykonania narzędzia z powłoką DUPLEX oraz wyniki badań powłoki na narzędziu

W celu wstępnej oceny możliwości zastosowania technologii DUPLEX w warunkach przemysłowych wybrane narzędzia technologiczne poddano bezpośrednio procesowi azotowania jarzeniowego, a następnie osadzaniu powłoki TiAlN metodą PVD. Parametry poszczególnych etapów procesu dobrano na podstawie wyników wcześniejszych badań laboratoryjnych, z uwzględnieniem materiału narzędzi oraz ich wymiarów i geometrii. Próba ta pozwoliła przede wszystkim zweryfikować techniczną możliwość przeprowadzenia całego procesu na rzeczywistych narzędziach.

Ze względu na brak szczegółowych badań mikrostruktury przekrojów narzędzi, rozkładu grubości powłoki oraz jej adhezji nie było możliwe jednoznaczne określenie jakości połączenia pomiędzy warstwą azotowaną a powłoką TiAlN, zwłaszcza w obszarach o złożonej geometrii. Na podstawie przeprowadzonej próby nie można również przesądzić, czy proces PVD wpłynął na strukturę i grubość wcześniej wytworzonej warstwy azotowanej.

Narzędzia z wytworzonym układem DUPLEX skierowano do prób eksploatacyjnych w warunkach przemysłowych. Uzyskane obserwacje należy traktować jako wstępne, ponieważ bez ilościowego określenia czasu pracy, mechanizmu zużycia oraz porównania z narzędziami niemodyfikowanymi i narzędziami z pojedynczymi warstwami nie stanowią one podstawy do jednoznacznego wykazania wzrostu trwałości ani występowania efektu synergii.

Przeprowadzona próba potwierdziła możliwość zastosowania sekwencji azotowania jarzeniowego i osadzania powłoki TiAlN na rzeczywistych narzędziach. Pełna ocena skuteczności opracowanej technologii wymaga jednak dalszych, udokumentowanych badań mikrostrukturalnych, tribologicznych i eksploatacyjnych.

5.3. Wyniki badań powłoki TiN metodą CVD

Badania na próbkach laboratoryjnych

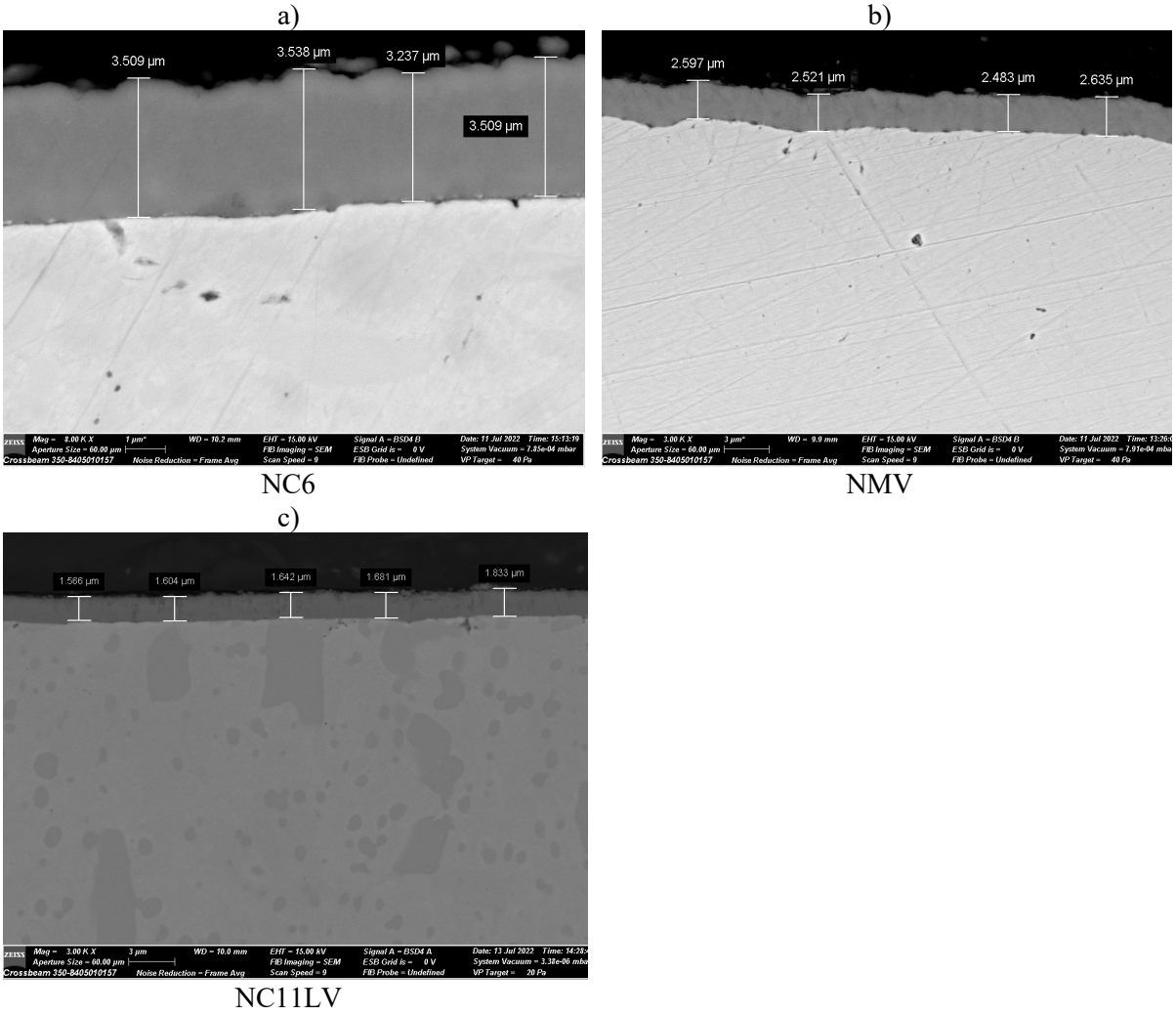
5.3.1. Dobór warunków osadzania powłoki TiN i charakterystyka powłoki na próbkach laboratoryjnych

Proces osadzania powłoki TiN metodą CVD został poprzedzony etapem doboru parametrów technologicznych, mających kluczowy wpływ na mikrostrukturę, adhezję oraz właściwości tribologiczne powłoki. Analizowano wpływ ciśnienia roboczego oraz czasu osadzania na jednorodność i stabilność powłoki TiN osadzonej bezpośrednio na stalach narzędziowych [1]. Proces osadzania prowadzono w temperaturze 1000 ^{0}C w czasie 4 godzin. W procesie tym przepływ $TiCl_4$ który w wyniku reakcji tworzył powłokę wynosił 4 nLPM natomiast przepływ wodoru 32-24 LPM w zależności od etapu procesu. Ciśnienie w retorcie wynosiło 650 mbar.

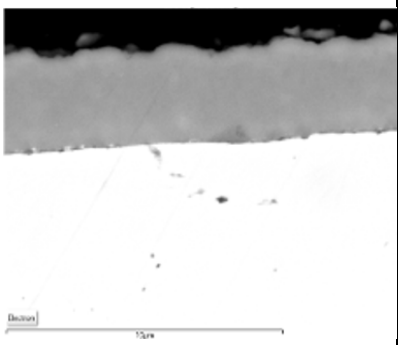
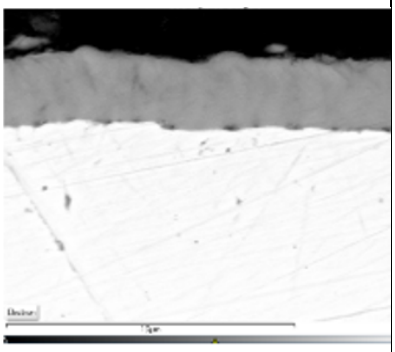
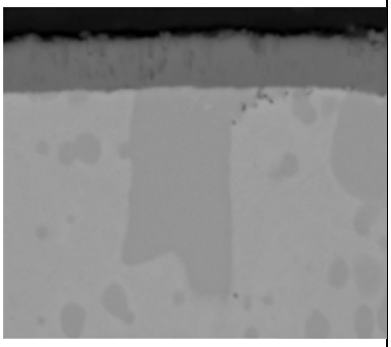
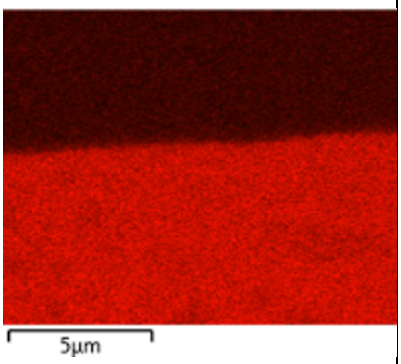
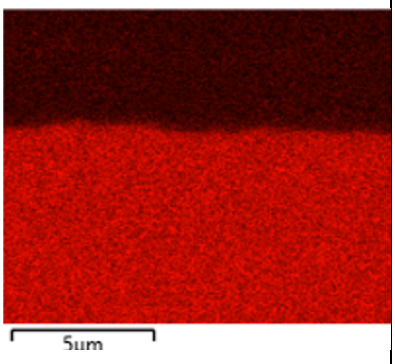
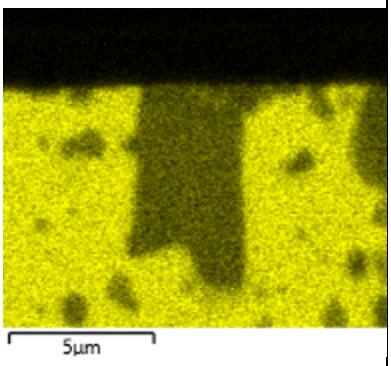
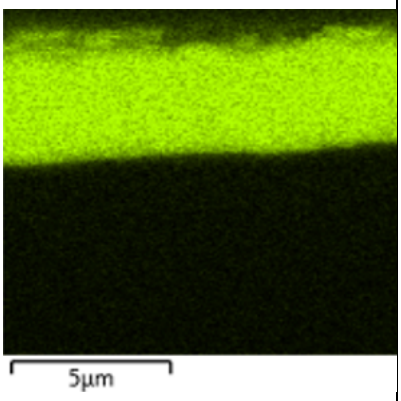
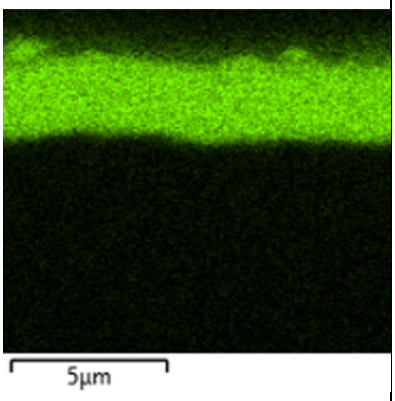
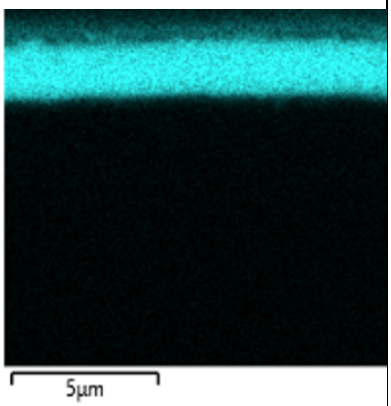
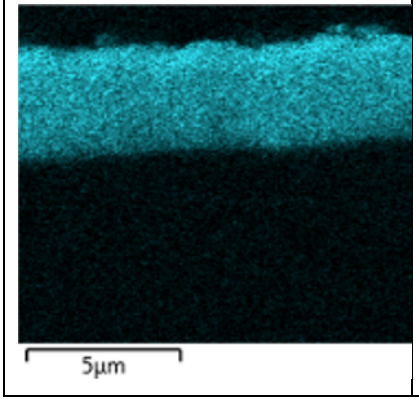
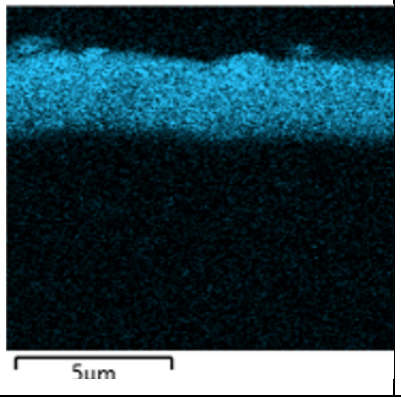
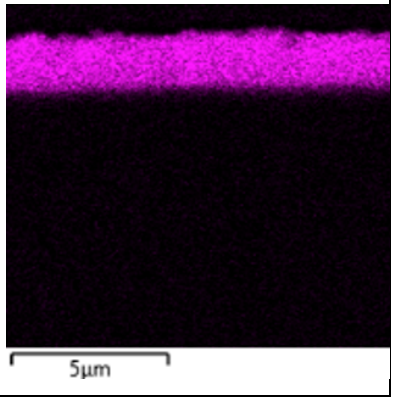
Największą grubość warstwy, przekraczającą 3 µm, odnotowano dla podłoża ze stali NC6 (145Cr6) (Rys. 5.35a). W przypadku stali NMV (90MnCrV8) uzyskano nieco mniejszą grubość, na poziomie około 2,5 µm (Rys. 5.35b). Dla stali NC11LV (X155CrMoV12) oraz NC10 (165CrV12) grubość powłoki była wyraźnie niższa i wynosiła około 1,5 µm.

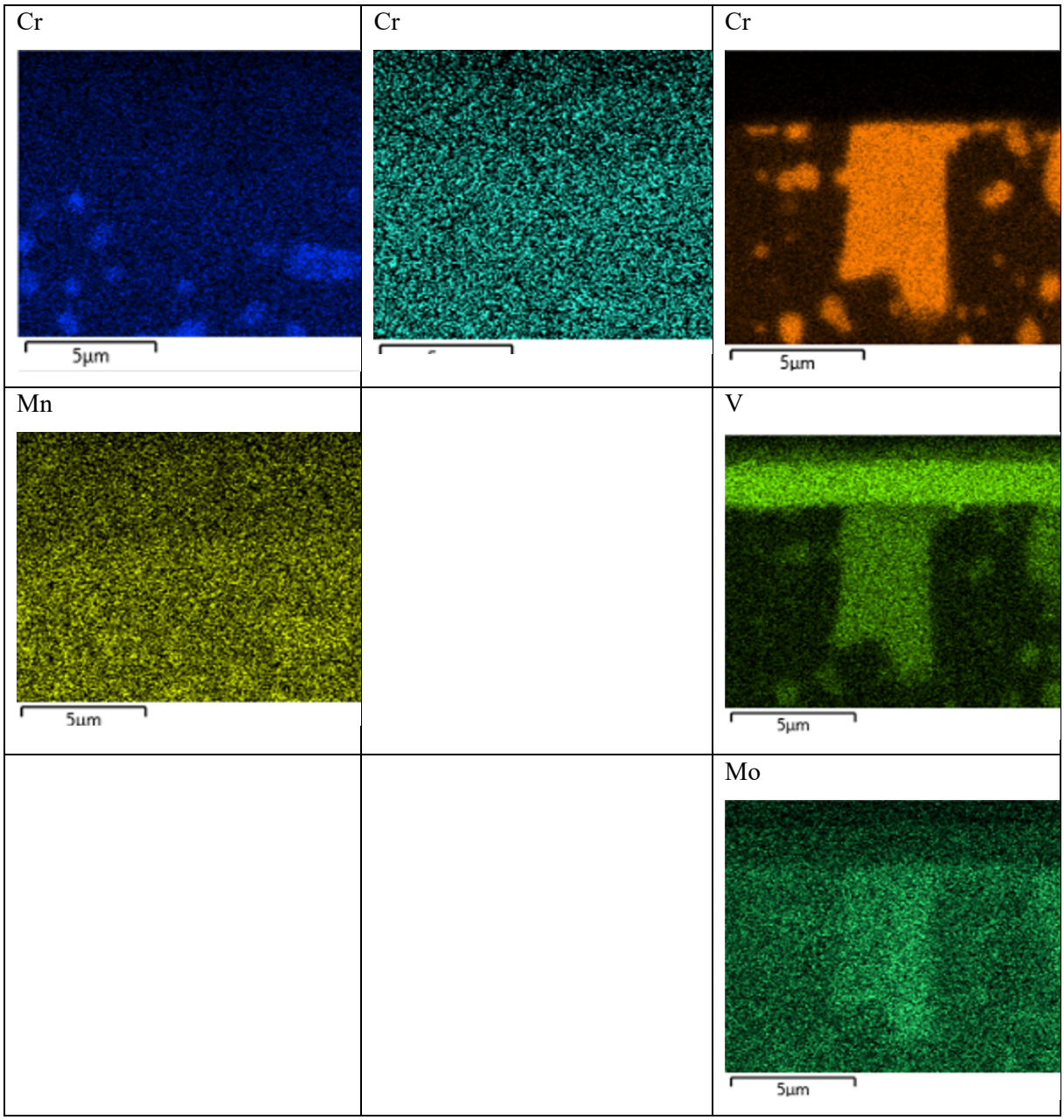
Ze względu na ograniczenia metody EDS w zakresie precyzyjnej analizy ilościowej składu chemicznego powłok TiN, zastosowano analizę rozkładu stężeń względnych pierwiastków (tzw. mapping). W przypadku stali NC6 (145Cr6) potwierdzono obecność tytanu i azotu w warstwie oraz żelaza w obszarze podłoża. Dodatkowo zaobserwowano lokalne

obszary wzbogacone w chrom (Rys. 5.36). Analogiczne wyniki uzyskano dla stali NMV (90MnCrV8), gdzie w warstwie zidentyfikowano tytan i azot, natomiast w podłożu obecne były żelazo oraz chrom (Rys. 5.36). W przypadku stali NC11LV (X155CrMoV12) obecność tytanu i azotu również potwierdziła wytworzenie warstwy TiN (Rys. 5.36), natomiast w materiale podłoża, oprócz żelaza, stwierdzono występowanie wydzieleń bogatych w chrom, molibden i wanad.



Rys. 5.35. Mikrostruktura powłoki TiN osadzonej metodą CVD na próbce laboratoryjnej na stalach gatunku a) NC6, b) NMV, c) NC11LV

Stal *NC6*	Stal *NMV*	Stal *NC11LV*
		
Fe	Fe	Fe
		
Ti	Ti	Ti
		
N	N	N
		



Rys.5.36. Wybrane wyniki analizy stężenia względnego na przekroju warstwy TiN uzyskanej na próbce laboratoryjnej ze stali NC6, NMV, NC11LV

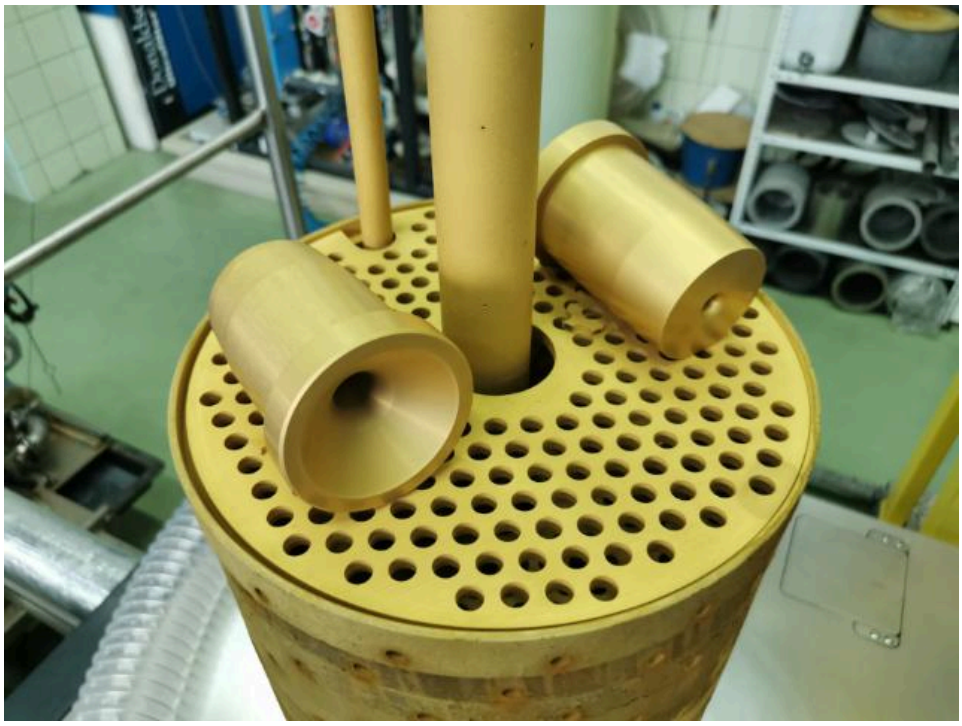
Obserwacje mikrostrukturalne SEM wykazały, że powłoki TiN osadzane w zoptymalizowanych warunkach charakteryzowały się zwartą, kolumnową strukturą, typową dla technologii CVD. Nie stwierdzono obecności makropęknięć ani lokalnych obszarów delaminacji, jednak w niektórych wariantach technologicznych obserwowano drobne makrocząstki, charakterystyczne dla tej metody osadzania.

Badania na narzędziach technologicznych (kalibrach)

5.3.2. Technologia wykonania powłoki TiN na narzędziu oraz wyniki badań powłoki po osadzaniu

W kolejnym etapie badań przeprowadzono osadzanie powłok TiN na rzeczywistych narzędziach technologicznych, zgodnie z parametrami ustalonymi na podstawie badań laboratoryjnych. Proces realizowano w warunkach półprzemysłowych, co umożliwiło ocenę powtarzalności oraz stabilności technologii w odniesieniu do elementów o złożonej geometrii.

Ze względu na konieczność zachowania wysokiej dokładności geometrycznej, w szczególności kołowości zestawu kalibrującego składającego się z dwóch półelementów, przyjęto zmodyfikowaną ścieżkę technologiczną. Wykonano podwójną liczbę detali, które następnie poddano procesowi osadzania powłoki TiN oraz obróbce cieplnej, a dopiero w końcowym etapie rozdzielono metodą elektroerozyjną (EDM). Takie podejście pozwoliło ograniczyć wpływ naprężeń powstających podczas procesu CVD oraz obróbki cieplnej, które mogłyby prowadzić do deformacji i zmian wymiarowych elementów. Próbki ze stali narzędziowej rozmieszczano na grafitowych sitach po dwie sztuki. Z uwagi na ograniczoną wytrzymałość mechaniczną oprzyrządowania grafitowego, proces prowadzono w kilku cyklach technologicznych. W przypadku kalibrów zastosowano obniżoną temperaturę procesu CVD, wynoszącą 860°C. Modyfikację tę wprowadzono w celu ograniczenia rozrostu ziarna materiału podłoża oraz zminimalizowania ryzyka odkształceń geometrycznych elementów podczas wysokotemperaturowego procesu osadzania powłoki. Pozostałe parametry procesu pozostawiono zgodne z warunkami ustalonymi na podstawie badań laboratoryjnych i opisanymi w rozdziale 4. Przykładowy wygląd kalibrów po procesie osadzania powłoki TiN przedstawiono na Rys. 5.37.



Rys.5.37. Wygląd elementów prowadzących-kalibr po procesie osadzania warstwy TiN metodą CVD. Źródło: fotografia własna.

Obserwacje mikrostrukturalne wykazały, że powłoka TiN tworzyła ciągłą warstwę na powierzchni roboczej kalibrów. W większości analizowanych obszarów charakteryzowała się dobrą ciągłością oraz jednorodną grubością. Lokalnie zaobserwowano jednak występowanie porowatości oraz pojedynczych mikropęknięć (Rys. 5.38a), natomiast w pozostałych analizowanych miejscach tego typu nieciągłości nie stwierdzono (Rys. 5.38b).

Średnia grubość powłoki wyniosła 1,329 µm, przy odchyleniu standardowym równym 0,141 µm (Tabela 8), co wskazuje na dobrą powtarzalność procesu osadzania na powierzchni badanych narzędzi.

Analizę rozkładu pierwiastków przeprowadzono w trzech wybranych obszarach (Rys. 5.39). Mapy rozkładu pierwiastków wykazały równomierne rozmieszczenie tytanu i azotu w obrębie powłoki, co świadczy o jej jednorodnym składzie chemicznym na analizowanej powierzchni. Uzyskane wyniki potwierdziły obecność tytanu i azotu w warstwie wierzchniej, co wskazuje na wytworzenie powłoki TiN, natomiast w podłożu zidentyfikowano głównie żelazo i chrom – pierwiastki charakterystyczne dla stali narzędziowej. Widoczne lokalne wzbogacenia w chrom odpowiadają najprawdopodobniej wydzieleniom węglikowym obecnym w mikrostrukturze podłoża.

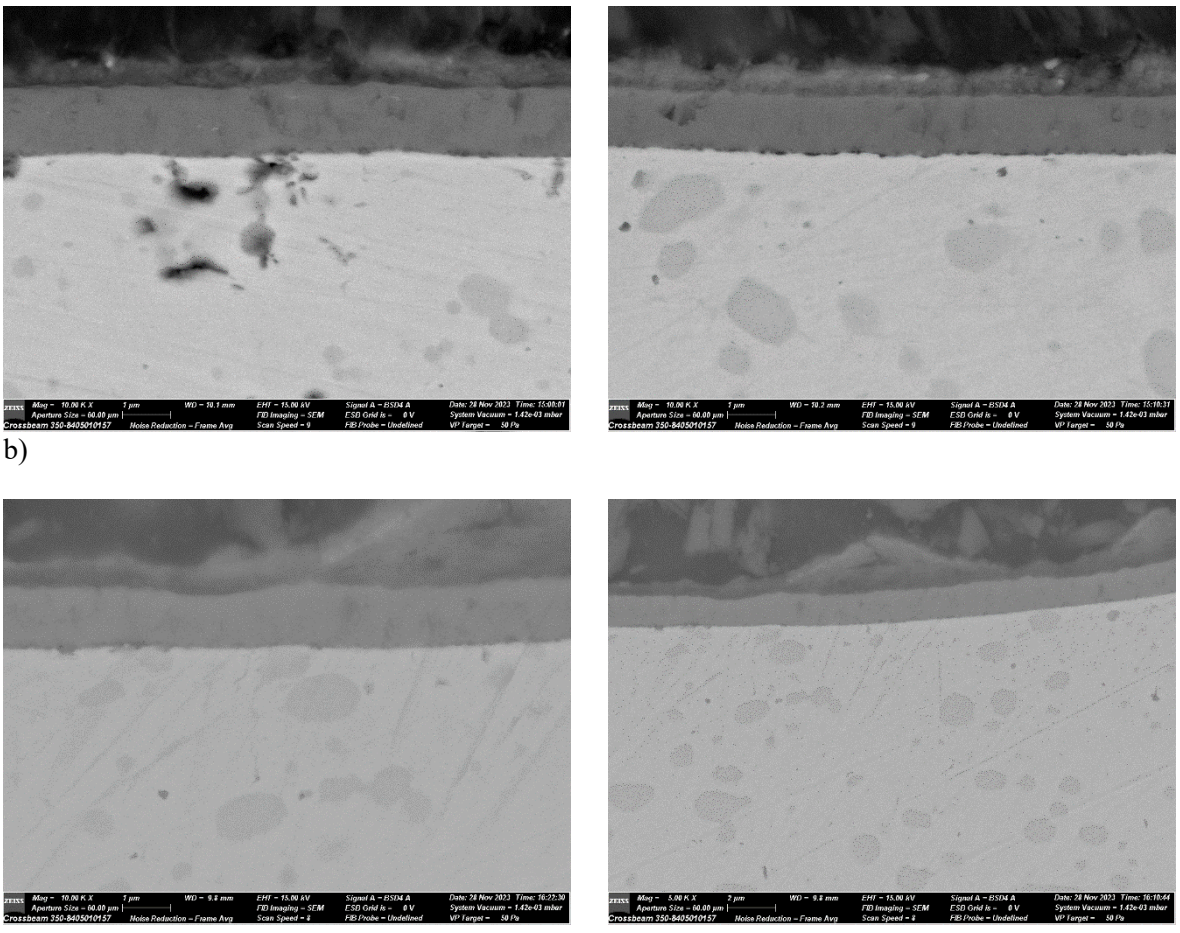
Wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS (Rys. 5.40) potwierdziły dominujący udział tytanu w analizowanym mikroobszarze oraz obecność żelaza i chromu

pochodzących z materiału podłoża. Uzyskany rozkład pierwiastków jest zgodny z oczekiwaną budową układu powłoka–podłoże i potwierdza prawidłowe wytworzenie powłoki TiN na powierzchni kalibrów.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowana technologia umożliwiła uzyskanie ciągłej powłoki TiN o dobrej jednorodności grubości i prawidłowym składzie chemicznym. Mimo lokalnego występowania porowatości oraz pojedynczych mikropęknięć nie stwierdzono rozległych nieciągłości ani odspajania powłoki od podłoża, co świadczy o prawidłowym przebiegu procesu osadzania na rzeczywistych narzędziach technologicznych.

a)

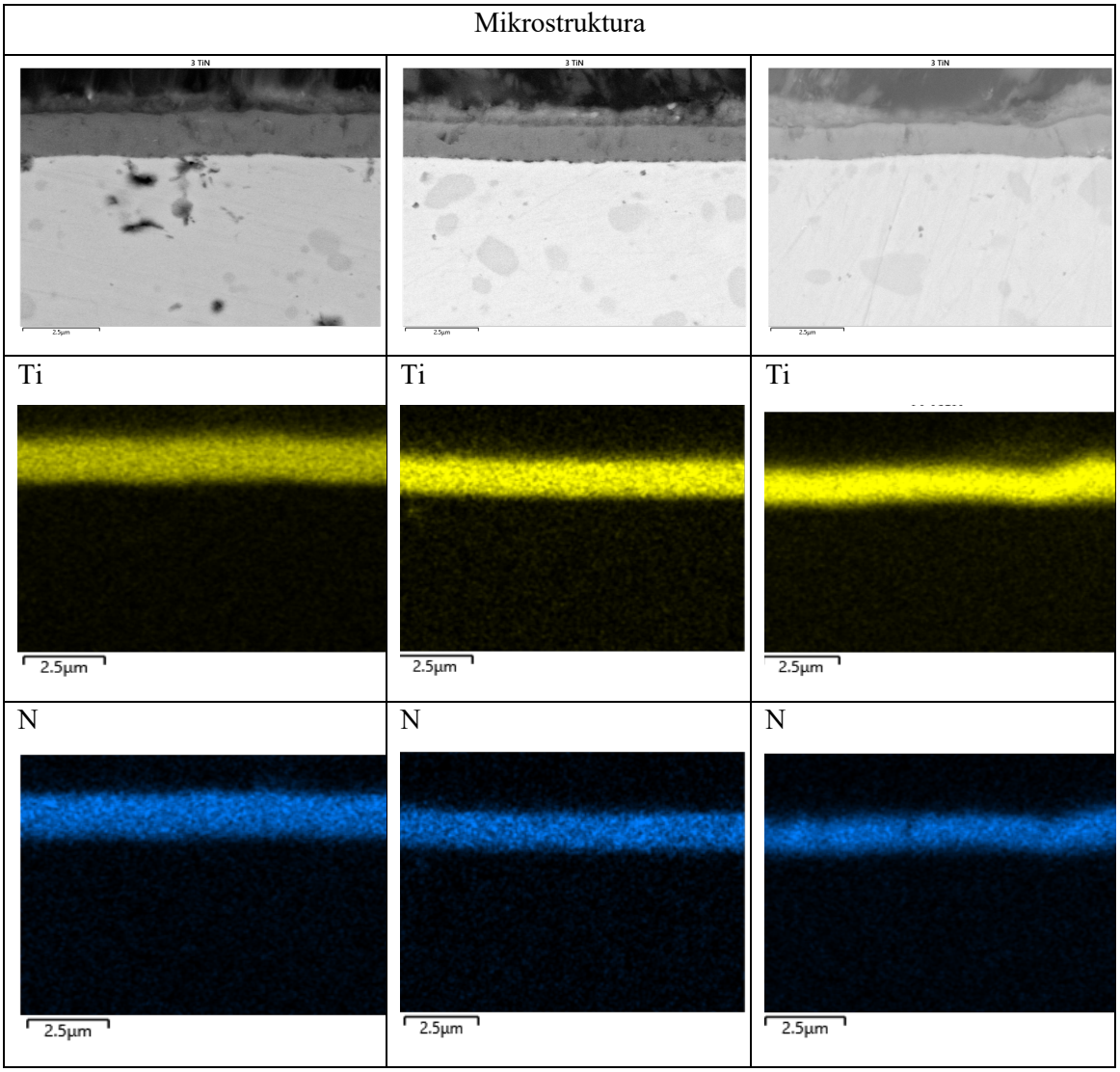
b)

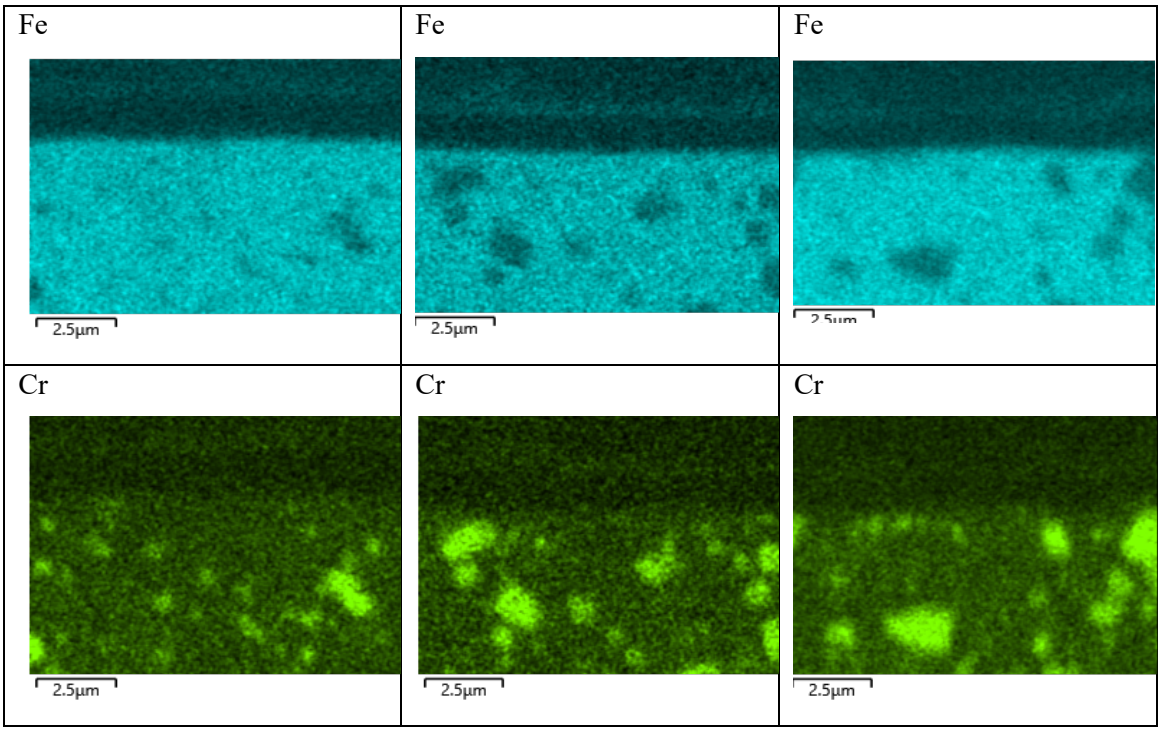


Rys. 5.38. Przykładowa mikrostruktura w losowych miejscach powłoki TiN na powierzchni kalibry a) z widocznymi mikropęknięciami b) obszar bez pęknięć.

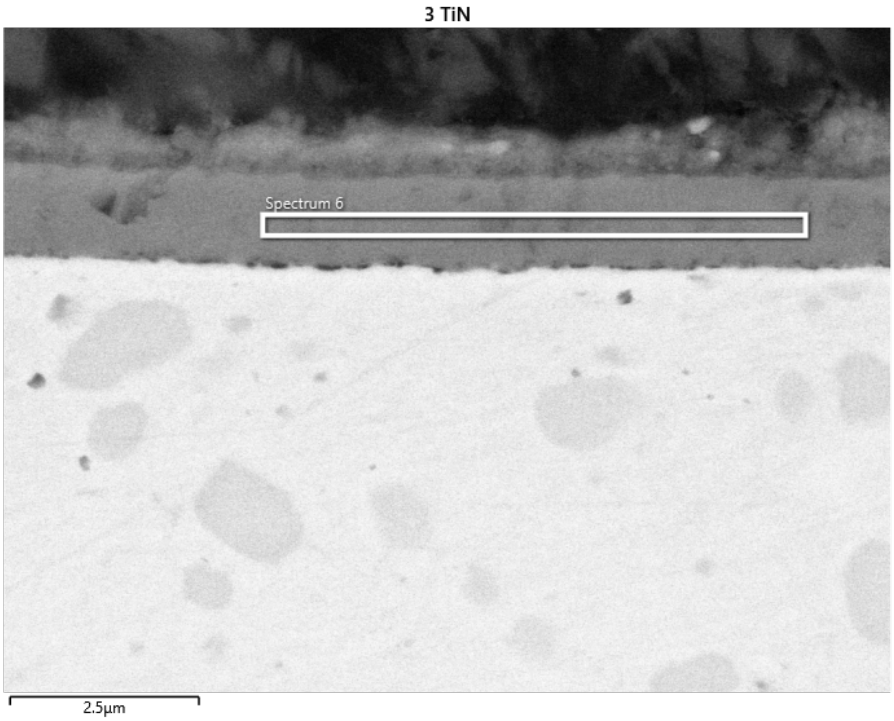
Tabela. 8. Wyniki pomiaru grubości w losowych miejscach powłoki TiN na powierzchni kalibry.

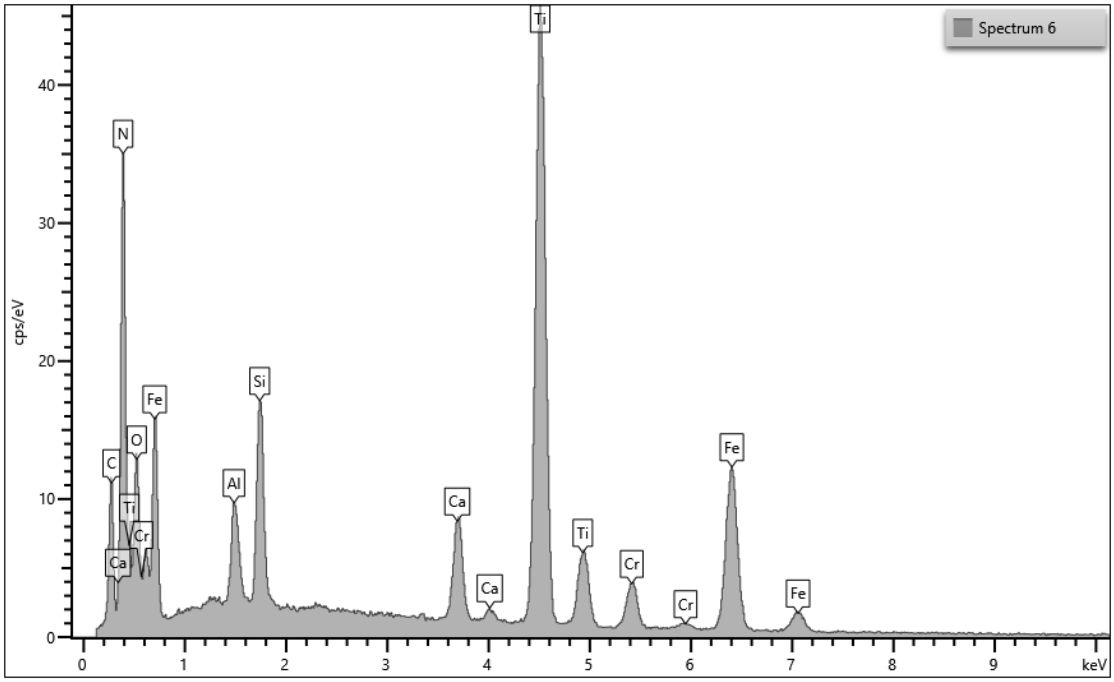
Pomiary grubości powłoki PVD w losowych miejscach w niezużytej części narzędzia [µm]				
1,49	1,535	1,512	1,467	1,421
1,329	1,26	1,237	1,192	1,215
1,215	1,123	1,077	1,077	1,375
1,329	1,26	1,375	1,444	1,215
1,558	1,467	1,444	1,329	1,271
			Średnia wartość, µm	**1,329**
			Odchylenie standardowe, µm	**0,141**





Rys. 5.39. Stężenie względne wybranych pierwiastków na przekroju TiN na powierzchni kalibry.





Pierwiastki	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe
Mikroobszar	2.5	5.3	4.9	49.4	5.8	32.1

Rys. 5.40. Obraz SEM przekroju powłoki TiN z zaznaczonym mikroobszarem analizy oraz wynik mikroanalizy rentgenowskiej EDS (Spectrum 6).

Analiza mikrostruktury wykazała, że powłoka TiN pokrywała powierzchnie robocze narzędzi w sposób ciągły. W obszarach o zwiększonej koncentracji naprężeń geometrycznych obserwowano lokalne ślady mikropęknięć oraz początkowe oznaki delaminacji. Zjawiska te były szczególnie widoczne w strefach intensywnego kontaktu tribologicznego.

5.3.3. Wyniki próby zarysowania powłoki TiN na kalibrach

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do oceny właściwości eksploatacyjnych powłoki, w szczególności jej przyczepności do podłoża, odporności na inicjację i propagację pęknięć, wytrzymałości mechanicznej oraz charakterystyki tarciowej. Przykładowy ślad zarysowania przedstawiono na Rys. 5.41.

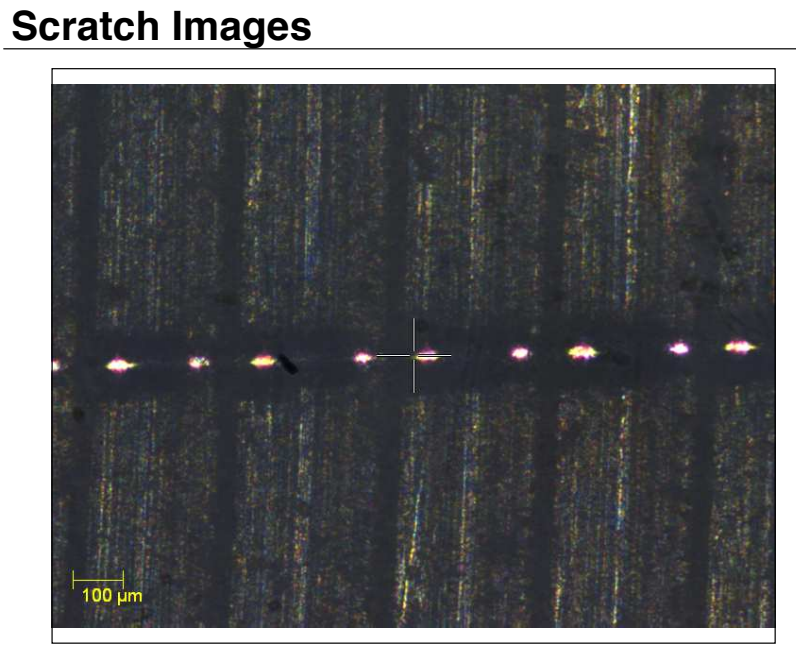
Analiza ścieżki zarysowania nie wykazała występowania rozległego odspajania powłoki od podłoża. Obserwowany ślad miał charakter ciągły na całej długości zarysowania, natomiast lokalnie widoczne były niewielkie niejednorodności wynikające z topografii powierzchni powłoki.

Ze względu na stosunkowo dużą chropowatość powierzchni powłoki zaobserwowano oscylacyjny charakter ruch wgłębnika w trakcie badania. Skutkowało to nieregularnym przebiegiem rejestrowanych parametrów, w tym obciążenia normalnego oraz współczynnika tarcia (Rys. 5.42), które wykazywały charakter skokowy.

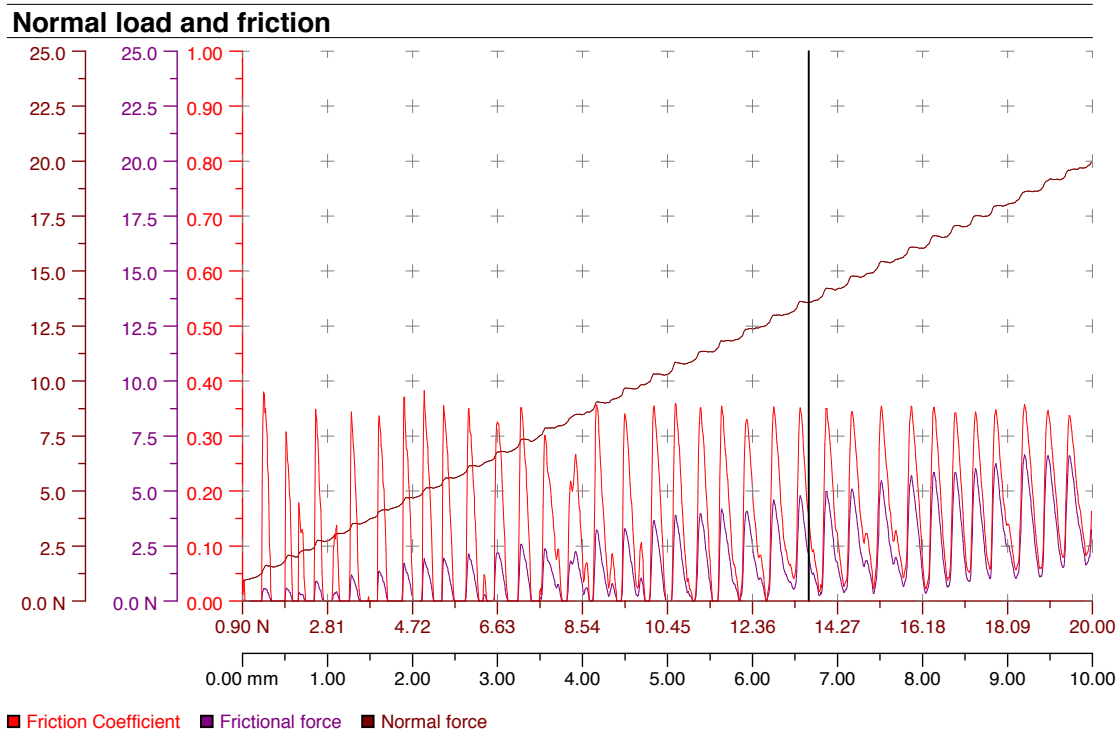
Przebieg współczynnika tarcia charakteryzował się cyklicznymi zmianami odpowiadającymi lokalnym nierównościom powierzchni powłoki. Nie obserwowano jednak gwałtownych skoków mogących świadczyć o nagłym zniszczeniu lub całkowitym odspojeniu powłoki od podłoża. Zmiany wartości współczynnika tarcia należy wiązać przede wszystkim z rozwiniętą topografią powierzchni oraz zmiennymi warunkami kontaktu pomiędzy wgłębnikiem a powłoką TiN._W konsekwencji wartości współczynnika tarcia zmieniały się w szerokim zakresie – od 0 do około 0,4.

Analogiczny charakter zmian zaobserwowano w przebiegu głębokości penetracji wgłębnika (Rys. 5.43). Widoczne oscylacje głębokości penetracji odpowiadały zmianom ukształtowania powierzchni powłoki, natomiast ogólny trend przebiegu wskazywał na stopniowy wzrost głębokości wraz ze zwiększaniem obciążenia normalnego. Nie stwierdzono nagłych przyrostów głębokości świadczących o katastroficznym uszkodzeniu powłoki.

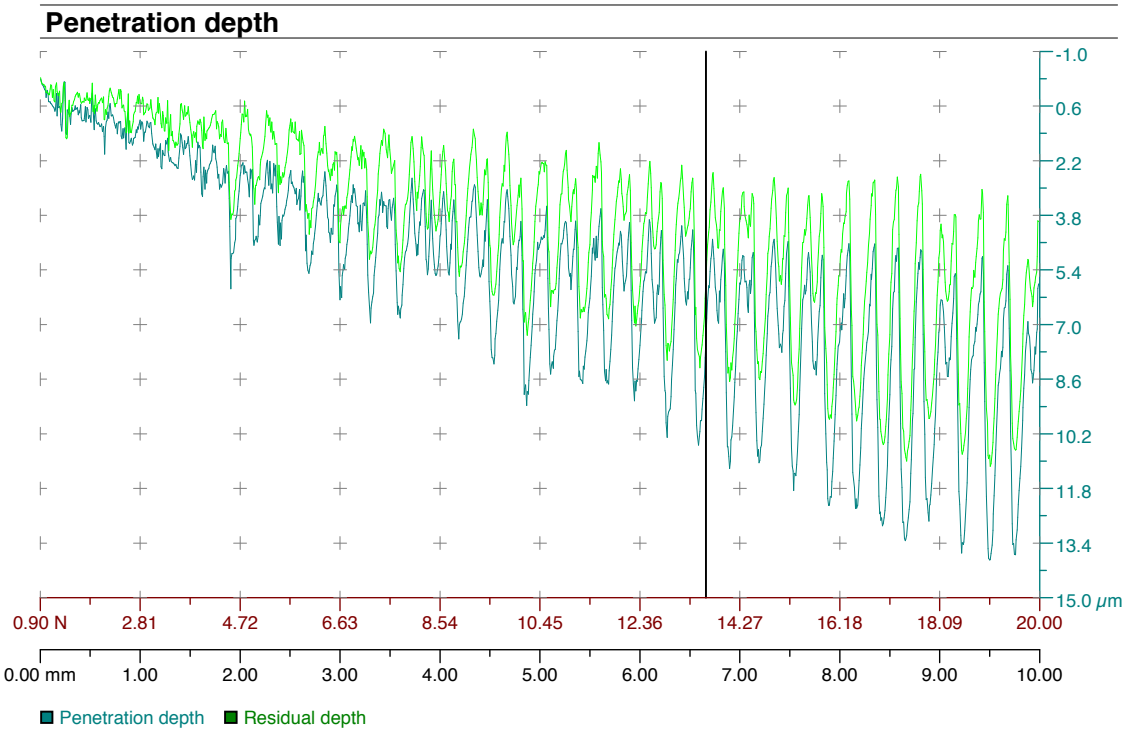
Uzyskane wyniki wskazują, że pomimo stosunkowo dużej chropowatości powierzchni powłoka TiN zachowała ciągłość podczas próby zarysowania. Charakter zmian rejestrowanych parametrów świadczy o stopniowym przebiegu procesu zużycia oraz stabilnym zachowaniu powłoki pod wpływem narastającego obciążenia mechanicznego.



Rys. 5.41. Fragment rysy powstałej w trakcie próby zarysowania.



Rys. 5.42. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia, siły tarcia oraz siły normalnej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania na powierzchni kalibry z warstwą TiN



Rys. 5.43. Wyniki głębokości penetracji wgębnika zarejestrowane w trakcie próby zarysowania kalibry z naniesioną powłoką TiN.

5.3.4 Wyniki pomiarów mikrotwardości na kalibrze z powłoką TiN

Ze względu na niewielką grubość powłoki, badania wykonano w dwóch wybranych obszarach, realizując po cztery odciski pomiarowe w każdym z nich

Uzyskane wartości mikrotwardości wykazywały istotne zróżnicowanie, co należy wiązać z lokalizacją odcisków oraz częściowym oddziaływaniem wgłębnika na obszar podłoża o niższej twardości. Zestawienie podstawowych parametrów statystycznych wyników przedstawiono w Tabeli 9. W obszarze 1 odnotowano bardzo duży rozrzut wyników (CV = 52,35%), przy czym jeden z pomiarów przekroczył wartość 1700 HV. Średnia mikrotwardość dla tego obszaru wyniosła 972,27 [HV]. W obszarze 2 uzyskano bardziej jednorodne wyniki pomiarów. Współczynnik zmienności wyniósł 13,81%, a średnia mikrotwardość osiągnęła wartość 857,28 HV. Mniejszy rozrzut wyników wskazuje na bardziej reprezentatywny charakter pomiarów dla badanego układu powłoka–podłoże.

Tabela 9. Zestawienie średnich wartości mikrotwardości oraz parametrów rozrzutu wyników dla analizowanych obszarów pomiarowych.

Obszar	Średnia HV	SD [HV]	Min HV	Max [HV]	CV [%]
1	972,27	508,93	562,85	1713,98	52,35
2	857,28	118,37	755,65	1026,55	13,81

SD – odchylenie standardowe, CV – współczynnik zmienności.

Powłoki TiN wytwarzane metodą CVD uwzględniono w badaniach jako rozwiązanie referencyjne, reprezentujące technologię twardych powłok o ugruntowanym zastosowaniu przemysłowym. W ramach pracy przeprowadzono badania tych powłok zarówno na próbkach laboratoryjnych, jak i na rzeczywistych narzędziach technologicznych. Obejmowały one charakterystykę mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego, grubości powłoki oraz wybranych właściwości mechanicznych i tribologicznych.

W pracy nie przeprowadzono jednak ilościowych badań eksploatacyjnych rzeczywistych narzędzi z powłoką TiN-CVD ani bezpośrednich prób porównawczych powłoki TiN-CVD i układów DUPLEX w jednakowych warunkach pracy. Uzyskane wyniki nie pozwalają zatem na ilościowe porównanie trwałości eksploatacyjnej obu rozwiązań ani na jednoznaczne określenie przewagi jednego z nich w warunkach rzeczywistej eksploatacji.

Wyniki badań powłok TiN-CVD stanowią punkt odniesienia dla oceny właściwości pozostałych analizowanych warstw i powłok. Pełne określenie ich przydatności eksploatacyjnej oraz bezpośrednie porównanie z układami DUPLEX wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań eksploatacyjnych w porównywalnych warunkach obciążenia i czasu pracy.

Pomiary mikrotwardości wykazały, że powłoki TiN charakteryzowały się wysokimi wartościami twardości, typowymi dla powłok narzędziowych. Jednocześnie brak warstwy dyfuzyjnej pod powłoką skutkował ostrym przejściem właściwości mechanicznych pomiędzy powłoką a podłożem stalowym.

Badania tribologiczne przeprowadzone na próbkach z powłoką TiN wykazały wyraźne obniżenie współczynnika tarcia w porównaniu do próbek niemodyfikowanych. Po krótkiej fazie docierania następowała stabilizacja przebiegu tarcia, jednak w dłuższej perspektywie czasowej obserwowano stopniowy wzrost współczynnika tarcia, związany z postępującym zużyciem powłoki.

Analiza śladów zużycia ujawniła dominujący mechanizm zużycia ściernego, z lokalnymi obszarami zużycia adhezyjnego. W niektórych przypadkach, po przekroczeniu krytycznego obciążenia kontaktowego, obserwowano odsłonięcie podłoża stalowego, co wskazuje na ograniczoną nośność mechaniczną układu powłoka–podłoże w przypadku braku warstwy pośredniej.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że powłoki TiN osadzane bezpośrednio na podłożu stalowym zapewniają korzystne właściwości tribologiczne w warunkach umiarkowanych obciążeń, jednak ich trwałość eksploatacyjna jest ograniczona w przypadku intensywnych obciążeń kontaktowych, typowych dla wielu aplikacji narzędziowych.

ROZDZIAŁ 6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Porównawcza analiza skuteczności zastosowanych technologii modyfikacji warstwy wierzchniej

Przeprowadzone badania umożliwiły kompleksową ocenę skuteczności trzech grup technologii modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych: borowania dyfuzyjnego, osadzania powłok TiN metodą PVD oraz układów hybrydowych typu DUPLEX. Analiza wyników mikrostrukturalnych, mechanicznych i tribologicznych wykazała istotne różnice pomiędzy poszczególnymi rozwiązaniami, wynikające zarówno z charakteru procesu technologicznego, jak i struktury uzyskanych warstw.

Warstwy borkowe charakteryzowały się najwyższymi wartościami twardości spośród wszystkich analizowanych rozwiązań, co bezpośrednio przekładało się na ich wysoką odporność na zużycie ścierne. Jednocześnie obserwowano ograniczoną stabilność mechaniczną warstw dwufazowych FeB/Fe_2B w warunkach obciążeń zmiennych, co skutkowało inicjacją mikropęknięć i lokalnych odprysków (Rys. 5.1–5.4). Wyniki te potwierdzają doniesienia literaturowe wskazujące na konieczność kontroli składu fazowego warstw borkowych w zastosowaniach narzędziowych [56-58].

Powłoki TiN osadzane bezpośrednio na podłożu stalowym zapewniały korzystne właściwości tribologiczne w warunkach umiarkowanych obciążeń, jednak ich trwałość eksploatacyjna była ograniczona przez brak warstwy nośnej stabilizującej podłoże. Gwałtowna zmiana twardości oraz właściwości mechanicznych na granicy powłoka–podłoże sprzyjała lokalnej koncentracji naprężeń**,** co w dłuższym czasie prowadziło do stopniowej degradacji powłoki (Rys. 5.9–5.11).

6.2. Efekt synergii w układach typu DUPLEX

Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku układów hybrydowych typu DUPLEX, w których połączono azotowanie jarzeniowe z osadzaniem powłoki TiN metodą PVD. Warstwa azotowana pełniła funkcję nośnego podłoża, umożliwiając przenoszenie obciążeń kontaktowych oraz ograniczając deformacje plastyczne strefy przypowierzchniowej. Jednocześnie powłoka PVD zapewniała niski współczynnik tarcia oraz wysoką odporność na zużycie adhezyjne i ścierne (Rys. 5.5–5.8).

Analiza mikrostruktury wykazała bardzo dobrą ciągłość granic międzywarstwowych oraz brak istotnych defektów strukturalnych, co bezpośrednio przełożyło się na wysoką przyczepność powłoki do podłoża. Rozkład mikrotwardości potwierdził istnienie korzystnego gradientu właściwości mechanicznych, który ograniczał koncentrację naprężeń i sprzyjał stabilnemu przebiegowi tarcia w czasie badań tribologicznych.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na występowanie efektu synergii w układach typu DUPLEX, polegającego na wzajemnym uzupełnianiu się funkcji warstwy dyfuzyjnej i powłoki zewnętrznej. Efekt ten nie był obserwowany w przypadku zastosowania pojedynczych technologii modyfikacji warstwy wierzchniej.

6.3. Znaczenie składu chemicznego stali i parametrów procesów technologicznych

Istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność modyfikacji warstwy wierzchniej był skład chemiczny zastosowanych stali narzędziowych. Obecność pierwiastków stopowych, takich jak chrom, molibden czy wanad, wpływała na kinetykę procesów dyfuzyjnych oraz mikrostrukturę wytwarzanych warstw, szczególnie w przypadku borowania dyfuzyjnego.

Równie istotne znaczenie miały parametry procesów technologicznych, w szczególności temperatura i czas obróbki cieplno-chemicznej oraz warunki osadzania powłok PVD. Przeprowadzone badania potwierdziły, że nawet niewielkie odchylenia parametrów mogą prowadzić do istotnych zmian właściwości użytkowych warstw, co podkreśla konieczność precyzyjnego sterowania procesami w zastosowaniach przemysłowych [26, 123].

6.4. Weryfikacja wyników w warunkach półprzemysłowych

Badania przeprowadzone na rzeczywistych narzędziach technologicznych potwierdziły możliwość przeniesienia opracowanych technologii z warunków laboratoryjnych do skali półprzemysłowej. W szczególności układy typu DUPLEX wykazały wysoką powtarzalność efektów oraz stabilność właściwości tribologicznych w trakcie eksploatacji narzędzi.

Zaobserwowane mechanizmy zużycia miały charakter łagodny i równomierny, bez gwałtownej degradacji powierzchni roboczej, co stanowi istotną zaletę z punktu widzenia praktycznych zastosowań przemysłowych. Wyniki te potwierdzają zasadność dalszego rozwoju technologii hybrydowych jako najbardziej perspektywicznego kierunku modyfikacji warstwy wierzchniej stali narzędziowych.

ROZDZIAŁ 7. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych, obejmujących analizę mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego, mikrotwardości oraz wybranych właściwości mechanicznych i tribologicznych warstw wytworzonych na próbkach laboratoryjnych i narzędziach technologicznych, sformułowano następujące wnioski:

1. Mikrostruktura, skład fazowy oraz właściwości warstwy wierzchniej stali narzędziowych zależą od rodzaju zastosowanej technologii powierzchniowej, składu chemicznego materiału podłoża oraz parametrów procesu technologicznego. Dobór technologii modyfikacji powierzchni powinien zatem uwzględniać gatunek stali oraz przewidywane warunki pracy elementu.
2. Analiza kinetyki wzrostu warstw borkowych potwierdziła istotny wpływ składu chemicznego stali na przebieg procesu borowania. W badanym zakresie czasu największą grubość warstwy uzyskano na stali NMV, osiągając 97,3 μm po 6 godzinach procesu, natomiast najmniejszą na stali NC11LV, dla której po 6 godzinach grubość warstwy wyniosła 28,9 μm. Stwierdzone różnice wskazują na istotny wpływ zawartości i rodzaju pierwiastków stopowych na szybkość wzrostu warstw borkowych oraz ich morfologię.
3. Kinetykę wzrostu warstw borkowych określono na podstawie trzech procesów przeprowadzonych z zastosowaniem środka borującego zawierającego 50% świeżego oraz 50% jednokrotnie użytego proszku EKABOR II. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość wytworzenia warstw borkowych z zastosowaniem takiej mieszaniny. Ze względu na brak równoległej serii kinetycznej wykonanej wyłącznie z użyciem świeżego proszku wyniki nie pozwalają jednak na ilościowe określenie wpływu ponownego wykorzystania proszku na szybkość wzrostu warstw.
4. Badania mikrostruktury i składu fazowego wykazały zróżnicowaną budowę warstw borkowych w zależności od zastosowanej metody oraz gatunku stali. W warstwach otrzymanych metodą pastową dominowała faza Fe_2B, natomiast w wybranych warstwach wytworzonych metodą proszkową stwierdzono również obecność fazy FeB. Ze względu na odmienne właściwości obu borków ich udział i rozmieszczenie mogą wpływać na zachowanie warstwy pod obciążeniem, jednak jednoznaczne

określenie wpływu fazy FeB na inicjację pęknięć wymaga dodatkowych badań mechanicznych.

5. Azotowanie jarzeniowe umożliwiło wytworzenie warstw o charakterze dyfuzyjnym, których budowa i grubość zależały od gatunku stali oraz czasu procesu. Analiza rozkładu stężenia azotu wykazała wzrost jego zawartości w pobliżu powierzchni oraz stopniowe zmniejszanie się stężenia w kierunku rdzenia materiału, co potwierdza dyfuzyjny charakter uzyskanych warstw. Dla stali NC6 po 6 godzinach azotowania stwierdzono obecność strefy białej oraz warstwy dyfuzyjnej, przy czym warstwa biała miała charakter nieciągły i wykazywała słabą przyczepność. Wyników analizy XRD nie traktowano samodzielnie jako potwierdzenia budowy warstwy dyfuzyjnej, lecz interpretowano je łącznie z obserwacjami mikrostruktury i profilem mikrotwardości.
6. Powłoki TiN wytwarzane metodą CVD wykorzystano jako rozwiązanie odniesienia w analizie technologii twardych powłok. Badania próbek laboratoryjnych oraz rzeczywistych narzędzi technologicznych pozwoliły scharakteryzować ich mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy, grubość oraz wybrane właściwości mechaniczne i tribologiczne. Zakres przeprowadzonych badań nie obejmował jednak ilościowej oceny trwałości eksploatacyjnej narzędzi z powłoką TiN-CVD ani bezpośredniego porównania ich trwałości z trwałością narzędzi z układami DUPLEX.
7. Sekwencyjne zastosowanie azotowania jarzeniowego oraz osadzania powłoki TiAlN metodą PVD umożliwiło wytworzenie układu typu DUPLEX na rzeczywistych narzędziach technologicznych. Przeprowadzona próba potwierdziła techniczną możliwość zastosowania obu procesów na elementach o geometrii odpowiadającej oprzyrządowaniu przemysłowemu. W przeprowadzonych badaniach tribologicznych stwierdzono istotne obniżenie współczynnika tarcia w porównaniu z analizowanymi warstwami azotowanymi i borkowymi. Po krótkiej fazie docierania przebieg tarcia stabilizował się na niskim poziomie. Analiza śladów zużycia wykazała brak intensywnych uszkodzeń powłoki w postaci pęknięć i odprysków, a dominującym mechanizmem zużycia było łagodne zużycie ścierne powłoki PVD. Bez przeprowadzenia dodatkowych badań przekrojów, badań adhezji oraz analizy rozkładu grubości powłoki nie można jednak jednoznacznie ocenić jakości połączenia warstwa dyfuzyjna–powłoka TiAlN oraz jednorodności uzyskanego układu na całej powierzchni narzędzia.
8. Zastosowanie borowania dyfuzyjnego, osadzania powłoki TiN metodą CVD oraz wytwarzania układów typu DUPLEX prowadziło do uzyskania warstw i powłok

różniących się mikrostrukturą, składem fazowym oraz wybranymi właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi. Ponieważ zakres badań oraz warunki oceny poszczególnych rozwiązań nie były w pełni jednakowe, uzyskane wyniki należy interpretować z uwzględnieniem specyfiki zastosowanych technologii i materiałów podłoża. Nie stanowią one tym samym wystarczającej podstawy do bezpośredniego porównania wszystkich analizowanych rozwiązań pod względem ich właściwości eksploatacyjnych ani do jednoznacznego wykazania przewagi układu DUPLEX.

9. Układy typu DUPLEX wykazały potencjał do zastosowania w oprzyrządowaniu technologicznym, a uzyskany gradient właściwości mechanicznych wskazuje na możliwość wykorzystania warstwy azotowanej jako strefy przejściowej pomiędzy twardą powłoką PVD a podłożem. Przeprowadzone badania tribologiczne wykazały korzystne zachowanie układu w warunkach zastosowanej próby, jednak pełna ocena jego przydatności użytkowej oraz trwałości eksploatacyjnej wymaga dalszych, bezpośrednich badań porównawczych prowadzonych dla poszczególnych technologii w jednakowych warunkach obciążenia i eksploatacji.
10. Uzyskane wyniki potwierdzają tezę pracy w zakresie zależności pomiędzy doborem technologii obróbki powierzchniowej, parametrami procesu i rodzajem podłoża a mikrostrukturą, składem fazowym oraz właściwościami użytkowymi uzyskanych warstw i powłok. Wykazano, że zmiana rodzaju podłoża oraz parametrów zastosowanych procesów prowadzi do zróżnicowania budowy i właściwości wytworzonych warstw i powłok, co potwierdza możliwość kształtowania właściwości użytkowych oprzyrządowania technologicznego poprzez odpowiedni dobór technologii inżynierii powierzchni. Wyniki nie stanowią natomiast podstawy do jednoznacznego potwierdzenia większej trwałości eksploatacyjnej układów DUPLEX w porównaniu ze wszystkimi pozostałymi analizowanymi rozwiązaniami.
11. Istotnym elementem pracy było zestawienie wyników badań warstw borkowych, powłok TiN-CVD oraz układów typu DUPLEX, a także wyznaczenie kinetyki wzrostu warstw borkowych przy zastosowaniu mieszaniny świeżego i jednokrotnie użytego proszku EKABOR II. Przeprowadzone badania pozwoliły określić zależności pomiędzy składem chemicznym stali, warunkami prowadzenia procesów oraz budową i właściwościami otrzymanych warstw i powłok. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań nad zastosowaniem analizowanych technologii w oprzyrządowaniu technologicznym.

Literatura

[1] Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.

[2] Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.

[3] Heinemann R., Hinduja S., Effect of Tool Coatings on the Performance of Small-Diameter Drills in Drilling Deep Holes with Higher Cutting Speed. W: *Proceedings of the 35th International MATADOR Conference*. Springer, London, 2007, s. 187–190.

[4] Włodarski J.K., *Tłokowe silniki spalinowe – procesy tribologiczne*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1992.

[5] *ASM Handbook. Vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International, Materials Park, OH, 2017.

[6] Totten G.E., *Steel Heat Treatment Handbook*. CRC Press, Boca Raton, 2006.

[7] Davis J.R., *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*. ASM International, Materials Park, OH, 2002.

[8] Bell T., *Principles of Surface Engineering*. Pergamon Press, Oxford, 1983.

[9] Kulka M., *Current Trends in Boriding: Techniques*. Springer, Cham, 2019.

[10] Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.

[11] Siepak J., Tendencje w rozwoju obróbki cieplno-chemicznej stali. *Rocznik Naukowo-Dydaktyczny*, 1985, 98(3), s. 71–92.

[12] Aghajani H., Behrangi S., *Plasma Nitriding of Steels*. Springer International Publishing, Cham, 2017.

[13] Spies H.-J., Dalke A., Case Structure and Properties of Nitrided Steel. W: Hashmi S. (red.), *Comprehensive Materials Processing*. Vol. 12: *Surface and Interface Engineering*, Elsevier, Oxford, 2014, s. 438–488.

[14] Doan T.V., Dobrocký D., Pokorný Z., Kušmic D., Nguyen V.T., Effect of Plasma Nitriding on Mechanical and Tribological Properties of 42CrMo4. *ECS Transactions*, 2016, 74(1), s. 231–238.

[15] Przybyłowicz K., *Teoria i praktyka borowania stali*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2000.

[16] Blicharski M., *Inżynieria powierzchni*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2012.

[17] Chattopadhyay R., *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.

[18] Bell T., Surface Engineering: Past, Present, and Future. *Surface Engineering*, 1990, 6(1), s. 31–40.

[19] Yang S., Cooke K., Sun H., Li X., Lin K., Dong H., Development of Advanced Duplex Surface Systems by Combining CrAlN Multilayer Coatings with Plasma-Nitrided Steel Substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236, s. 2–7.

[20] Dalke A., Weinhold T., Schramm A., Wüstefeld C., Ratayski U., Sochora V., Biermann H., Rafaja D., Microstructure and Adhesion Characteristics of Duplex Coatings with Different Plasma-Nitrided Layers and a Cr-Al-Ti-B-N Physical Vapor Deposition Coating. *Engineering Reports*, 2021, 4(3), e12364.

[21] Wang Q.J., Chung Y.-W. (red.), *Encyclopedia of Tribology*. Springer, Boston, 2013.

[22] Dwivedi D.K., *Surface Engineering: Enhancing Life of Tribological Components*. Springer Nature, Singapore, 2018.

[23] Czerwinski F., Thermochemical Treatment of Metals. W: *Heat Treatment – Conventional and Novel Applications*. InTech, Rijeka, 2012.

[24] Winter K.-M., Process Technologies for Thermochemical Surface Engineering. W: Mittemeijer E.J., Somers M.A.J. (red.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015, s. 141–206.

[25] Yang R., Wu G.L., Zhang X., Fu W.T., Huang X., Gradient Microstructure and Microhardness in Nitrided 18CrNiMo7-6 Gear Steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 219, 012047.

[26] Mittemeijer E.J., Somers M.A.J. (red.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.

[27] *ASM Handbook. Vol. 5: Surface Engineering*. ASM International, Materials Park, OH, 1994.

[28] Barrallier L., Classical Nitriding of Heat Treatable Steel. W: Mittemeijer E.J., Somers M.A.J. (red.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015, s. 392–411.

[29] Shewmon P.G., *Diffusion in Solids*. 2nd ed., Springer, Cham, 1989.

[30] Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y., *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.

[31] Philibert J., *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1991.

[32] Wang X., Zurecki Z., Sisson R.D., Development of Nitrogen-Hydrocarbon Atmospheric Carburizing and Process Control Methods. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(7), s. 1879–1885.

[33] Stachowiak G.W., Batchelor A.W., *Engineering Tribology*. 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013.

[34] Hutchings I.M., Shipway P., *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2017.

[35] Pye D., *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. ASM International, Materials Park, OH, 2003.

[36] Leyland A., Matthews A., On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour. *Wear*, 2000, 246, s. 1–11.

[37] Holmberg K., Matthews A., Ronkainen H., Coatings Tribology—Contact Mechanisms and Surface Design. *Tribology International*, 1998, 31(1–3), s. 107–120.

[38] Holmberg K., Matthews A., *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier, Amsterdam, 2009.

[39] Bell T., Dong H., Sun Y., Realising the Potential of Duplex Surface Engineering. *Tribology International*, 1998, 31(1–3), s. 127–137.

[40] Menthe E., Bulak A., Olfe J., Zimmermann A., Rie K.T., Improvement of the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133–134, s. 259–263.

[41] Davis J.R. (red.), *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International, Materials Park, OH, 2001.

[42] Campos-Silva I.E., Rodriguez G., *Boriding to Improve the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Steels*. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura (ESIA), Unidad Zacatenco, Mexico City, 2015.

[43] Xie F., Sun L., Pan J., Characteristics and Mechanisms of Accelerating Pack Boriding by Direct Current Field at Low and Moderate Temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(11–12), s. 2839–2845.

[44] Taktak S., Some Mechanical Properties of Borided AISI H13 and 304 Steels. *Materials & Design*, 2007, 28(6), s. 1836–1843.

[45] Márquez-Herrera A., Fernández-Muñoz J.L., Zapata-Torres M., Meléndez-Lira M., Cruz-Alcántar P., *Preparation of Fe_2B Boride Coating on ASTM A36 Steel Surfaces and*

Its Evaluation of Hardness and Corrosion Resistance, Surface and Coatings Technology, 2014, 254, s. 433–439.

[46] Oliveira C.K.N., Casteletti L.C., Lombardi Neto A., Totten G.E., Heck S.C., Production and Characterization of Boride Layers on AISI D2 Tool Steel. *Vacuum*, 2010, 84(6), s. 792–796.

[47] Ucisik A.H., Bindal C., Fracture Toughness of Borides Formed on Low-Alloy Steels. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94–95, s. 561–565.

[48] Massalski T.B. (red.), *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, OH, 1990.

[49] Goeuriot P., Fillit R., Thevenot F., Driver J.H., Bruyas H., The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels. *Materials Science and Engineering*, 1982, 55, s. 9–19.

[50] Bartkowska A., Pertek A., Analiza mikrostruktury i właściwości warstw wierzchnich otrzymanych w wyniku borowania dyfuzyjnego i laserowego stali z mikrododatkiem boru. *Inżynieria Powierzchni*, 2012, 2, s. 71–73.

[51] Campos J., Oseguera J., Figueroa U., García J.A., Bautista O., Kelemenis G., Kinetic Study of Boron Diffusion in the Paste-Boriding Process. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 352, s. 261–265.

[52] Bektes M., Calik A., Ucar N., Keddam M., Pack-Boriding of Fe–Mn Binary Alloys: Characterization and Kinetics of the Boride Layers. *Materials Characterization*, 2010, 61(2), s. 233–239.

[53] Campos I., Torres R., Ramírez G., Ganem R., Martínez J., Growth Kinetics of Iron Boride Layers: Dimensional Analysis. *Applied Surface Science*, 2006, 252(24), s. 8662–8667.

[54] Kondul B., Cetin M.H., Increasing the Wear Resistance of Railway Switches with Boron Coating and Analysis of Tribological Performance by ANOVA Method. *Wear*, 2022, 488–489, art. 204132.

[55] Campos I., Ramírez G., VillaVelázquez C., Figueroa U., Rodríguez G., Study of Microcracks Morphology Produced by Vickers Indentation on AISI 1045 Borided Steels. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 475(1–2), s. 285–292.

.[56] Sen U., Sen S., The Fracture Toughness of Borides Formed on Boronized Cold Work Tool Steels. *Materials Characterization*, 2003, 50(4–5), s. 261–267.

[57] Rodríguez-Castro G., Campos-Silva I., Chávez-Gutiérrez E., Martínez-Trinidad J., Hernández-Sánchez E., Torres-Hernández A., Mechanical Properties of FeB and Fe_2B

Layers Estimated by Berkovich Nanoindentation on Tool Borided Steel. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 215, s. 291–299.

[58] Kulka M., Makuch N., Piasecki A., Nanomechanical Characterization and Fracture Toughness of FeB and Fe_2B Iron Borides Produced by Gas Boriding of Armco Iron. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325, s. 515–532.

[59] Taktak S., Some Mechanical Properties of Borided AISI H13 and 304 Steels. *Materials & Design*, 2007, 28(6), s. 1836–1843.

[60] Oliveira C.K.N., Casteletti L.C., Lombardi Neto A., Totten G.E., Heck S.C., Production and Characterization of Boride Layers on AISI D2 Tool Steel. *Vacuum*, 2010, 84(6), s. 792–796.

[61] Sen S., Özbek I., Sen U., Bindal C., Mechanical Behavior of Borides Formed on Borided Cold Work Tool Steel. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 135(2–3), s. 173–177.

[62] Meneses-Amador A., Jiménez-Tinoco L.F., Reséndiz-Calderon C.D., Mouftiez A., Rodríguez-Castro G.A., Campos-Silva I., Numerical Evaluation of Scratch Tests on Boride Layers. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 284, s. 276–283.

[63] Martini C., Palombarini G., Poli G., Prandstraller D., Sliding and Abrasive Wear Behaviour of Boride Coatings. *Wear*, 2004, 256(7–8), s. 608–613.

[64] Gutierrez-Noda L., Cuao-Moreu C.A., Perez-Acosta O., Lorenzo-Bonet E., Zambrano-Robledo P., Hernandez-Rodriguez M.A.L., The Effect of a Boride Diffusion Layer on the Tribological Properties of AISI M2 Steel. *Wear*, 2019, 434–435, art. 202998.

[65] Zhang D., Li Y., Du X., Fan H., Gao F., Microstructure and Tribological Performance of Boride Layers on Ductile Cast Iron under Dry Sliding Conditions. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 134, art. 106080.

[66] Kulka M., Makuch N., Pertek A., Małdziński L., Simulation of the Growth Kinetics of Boride Layers Formed on Fe during Gas Boriding in H_2–BCl_3 Atmosphere. *Journal of Solid-State Chemistry*, 2013, 199, s. 196–203.

[67] Keddam M., Simulation of the Growth Kinetics of the (FeB/Fe_2B) Bilayer Obtained on a Borided Stainless Steel. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6), s. 2004–2010.

[68] Pertek A., Kapcińska-Popowska D., Bartkowska A., Wpływ borowania dyfuzyjnego na mikrostrukturę i wybrane właściwości stali konstrukcyjnej. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2013, 58(1), s. 147–150.

[69] Agarwal A., Dahotre N.B., Synthesis of Boride Coating on Steel Using High Energy Density Processes: Comparative Study of Evolution of Microstructure. *Materials Characterization*, 1999, 42(1), s. 31–44.

[70] Balusamy T., Sankara Narayanan T.S.N., Ravichandran K., Park I.S., Lee M.H., Pack Boronizing of AISI H11 Tool Steel: Role of Surface Mechanical Attrition Treatment. *Vacuum*, 2013, 97, s. 36–43.

[71] Bourithis L., Papaefthymiou S., Papadimitriou G.D**.**, *Plasma Transferred Arc Boriding of a Low Carbon Steel: Microstructure and Wear Properties*, Applied Surface Science**,** 2002**,** 200(1–4), pp. 203–218.

[72] Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovsky M.G., Teplykh A.Yu., Burov V.G., Veselov S.V., Non-Vacuum Electron-Beam Boriding of Low-Carbon Steel. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(24), s. 5048–5054.

[73] D'Ans P., Dille J., Degrez M., Thermal Fatigue Resistance of Plasma Sprayed Yttria-Stabilised Zirconia onto Borided Hot Work Tool Steel Bonded with a NiCrAlY Coating: Experiments and Modelling. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(11), s. 3378–3386.

[74] García-León R.A., Martínez-Trinidad J., Campos-Silva I., Figueroa-López U., Guevara-Morales A., Wear Maps of Borided AISI 316L Steel under Ball-on-Flat Dry Sliding Conditions. *Materials Letters*, 2021, 284, art. 128902.

[75] Er U., Par B., Wear of Plowshare Components in SAE 950C Steel Surface Hardened by Powder Boriding. *Wear*, 2006, 261(2), s. 251–255.

[76] Jiang J., Wang Y., Zhong Q., Zhou Q., Zhang L., Preparation of Fe_2B Boride Coating on Low-Carbon Steel Surfaces and Its Evaluation of Hardness and Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(2–3), s. 473–478.

[77] Özbek I., Bindal C., Mechanical Properties of Boronized AISI W4 Steel. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 154(1), s. 14–20.

[78] Krelling A.P., da Costa C.E., Milan J.C.G., Almeida E.A.S., Micro-Abrasive Wear Mechanisms of Borided AISI 1020 Steel. *Tribology International*, 2017, 115, s. 333–342.

[79] Krelling A.P., Teixeira F., da Costa C.E., Almeida E.A.S., Zappelino B., Milan J.C.G., Microabrasive Wear Behavior of Borided Steel Abraded by SiO_2 Particles. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(1), s. 766–776.

[80] Xu C.H., Xi J.K., Gao W., Improving the Mechanical Properties of Boronized Layers by Superplastic Boronizing. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 65, s. 94–98.

[81] Yan P.X., Zhang X.M., Xu J.W., Wu Z.G., Song Q.M., High-Temperature Behavior of the Boride Layer of 45# Carbon Steel. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 71, s. 107–110.

[82] Campos I., Islas M., González E., Ponce P., Ramírez G., Use of Fuzzy Logic for Modeling the Growth of Fe_2B Boride Layers during Boronizing. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6), s. 3477–3483.

[83] Yang H.P., Wu X.C., Min Y.A., Wu T.R., Gui J.Z., Plasma Boriding of High Strength Alloy Steel with Nanostructured Surface Layer at Low Temperature Assisted by Air Blast Shot Peening. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228, s. S504–S508.

[84] Chrzanowska-Giżyńska J., Denis P., Woźniacka S., Kurpaska Ł., *Mechanical Properties and Thermal Stability of Tungsten Boride Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering*, Ceramics International, 2018, 44(16), pp. 19603–19611.

[85] Shi Z., Yin H., Xu Z., Zhang T., Yang G., Zheng Q., Rao R.S., Yang J., Gao F., Wu M., Qu X., Microscopic Theory of Hardness and Optimized Hardness Model of MX_1B and $M_2X_2B_2$ (M = W, Mo; X = Fe, Co, Ni) Transition-Metal Ternary Borides by First-Principles Calculations and Experimental Verification. *Intermetallics*, 2019, 106, s. 87–98.

[86] Habibolahzadeh A., Haftlang F., *Duplex Surface Treatment of AISI 1045 Steel via Pack Boriding and Plasma Nitriding: Characterization and Tribological Studies*, Journal of Tribology, 2018, 140(2), Art. 021602

[87] Almeida E.A. dos S., Milan J.C.G., Costa H.L., Krelling A.P., Costa C.E. da, Sliding Wear of Borided Sintered AISI M2 Steel Coated with AlTiN/CrN Multilayer. *Wear*, 2018. 410–411, pp. 11–24.

[88] Karakaş M.S., Tribocorrosion Behavior of Surface-Modified AISI D2 Steel. *Surface and Coatings Technology*, 2020. 394, Art. 125884.

[89] Piasecki A., Kulka M., Kotkowiak M., Wear Resistance Improvement of 100CrMnSi6-4 Bearing Steel by Laser Boriding Using CaF_2 Self-Lubricating Addition. *Tribology International*, 2016, 97, s. 173–191.

[90] Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A., Wear Resistance Improvement of Austenitic 316L Steel by Laser Alloying with Boron. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 291, s. 292–313.

[91] Drajewicz M., Przybyło A., Jopek J., Góral M., Kościelniak B., Ochal K., Kubaszek T., Gurak A., Dychton K., Woźniak M., Kwaśniewski P., Kawecki A., Głuchowski W., Łagoda M.,The Diffusion Coatings for Industrial Tool Application. *Manufacturing Technology*, 2022, 22(5), s. 530–541.

[92] Campos I., Torres R., Bautista O., Ramírez G., Zúñiga L., Effect of Boron Paste Thickness on the Growth Kinetics of Polyphase Boride Coatings during the Boriding Process. *Applied Surface Science*, 2006, 252, s. 2396–2403.

[93] Siepak J., Dyfuzyjne borowanie stali w proszkach. *Rocznik Naukowo-Dydaktyczny*, 1988, 121(4), s. 79–100.

[94] BorTec GmbH. Boriding vs. Nitriding: Key Differences in Steel Surface Treatment [online]. Dostęp: https://bortec-group.com/glossary/boriding-vs-nitriding/ [dostęp: 01.08.2026].

[95] Cruz M.R., Stia M.H., Feugeas J., Tribology on Steels with Duplex Treatments: A Review. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 2005, 20(1), s. 39–48.

[96] Sidelev D.V., Voronina E.D., Kashkarov E.B., Duplex Treatment of AISI 420 Steel by RF-ICP Nitriding and CrAlN Coating Deposition: The Role of Nitriding Duration. *Coatings*, 2022, 12(11), art. 1709.

[97] Lin N., Liu Q., Zou J., Guo J., Li D., Yuan S., Ma Y., Wang Z.., Tang B., Surface Texturing–Plasma Nitriding Duplex Treatment for Improving Tribological Performance of AISI 316 Stainless Steel. *Materials*, 2016, 9(11), art. 875.

[98] Michalski J., Tacikowski J., Wach P., Lunarska E., Baum H., Formation of Single-Phase Layer of γ′-Nitride in Controlled Gas Nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*, 2005, 47(11–12), s. 516–519.

[99] Christiansen T., Somers M.A.J., Characterisation of Low Temperature Surface Hardened Stainless Steel. 2006. nr 9, s. 6–13

[100] Michalski J., Wach P., Burdyński K., Wykorzystanie koncepcji potencjału maksymalnego w projektowaniu procesów regulowanego azotowania gazowego. Inżynieria Materiałowa, 2015, 36(5), s. 263–267.

[101] Mokrzycka M., Przybyło A., Góral M., Drajewicz M., Kwaśniewski P., Głuchowski W., Pytel M., The Influence of Plasma Nitriding Process Conditions on the Microstructure of Coatings Obtained on the Substrate of Selected Tool Steels. *Advances in Mechanical and Materials Engineering*, 2024, 41, s. 5–16.

[102] Karakan M., Alsaran A., Celik A., Effects of Various Gas Mixtures on Plasma Nitriding Behavior of AISI 5140 Steel. *Materials Characterization*, 2003, 49, s. 241–246.

[103] Xu Z., Xiong F., *Plasma Surface Metallurgy: With Double Glow Discharge Technology–Xu-Tech Process*. Springer Nature, Singapore, 2017.

[104] Spies H.-J., Dalke A., Case Structure and Properties of Nitrided Steel. W: Hashmi S. (red.), *Comprehensive Materials Processing*. Vol. 12: *Surface and Interface Engineering*. Elsevier, Oxford, 2014, s. 438–488.

[105] Skonieski A.F.O., dos Santos G.R., Hirsch T.K., Rocha A. da S., Metallurgical Response of an AISI 4140 Steel to Different Plasma Nitriding Gas Mixtures. *Materials Research*, 2013, 16(4), s. 884–890.

[106] Góral M., Mokrzycka M., Przybyło A., Drajewicz M., Kwaśniewski P., Głuchowski W., The Influence of Plasma Nitriding on the Microstructure of X153CrMoV12 and X165CrV12 Steels. *Metalurgija*, 2024, 63(1), s. 69–72.

[107] Ozbaysal K., Inal O.T., Romig A.D., Ion-Nitriding Behavior of Several Tool Steels. *Materials Science and Engineering*, 1986, 78, s. 179–191.

[108] da Silva Rocha A., Strohaecker T., Tomala V., Hirsch T., Microstructure and Residual Stresses of Plasma-Nitrided M2 Tool Steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 115, s. 24–31.

[109] Głowacki S., Majchrzak A., Majchrzak W., Wpływ proporcji składników atmosfery azotującej na strukturę warstwy azotowanej jonowo. *Obróbka Plastyczna Metali*, 2005, 2, s. 15–22.

[110] Pessin M.A., Tier M.D., Strohaecker T.R., Bloyce A., Sun Y., Bell T., The Effects of Plasma Nitriding Process Parameters on the Wear Characteristics of AISI M2 Tool Steel. *Tribology Letters*, 2000, 8, s. 223–228.

[111] Karamiş M.B., Yıldızlı K., Aydın G.C., Sliding/Rolling Wear Performance of Plasma-Nitrided H11 Hot Working Steel. Tribology International**,** 2012**,** 51, s. 18–24**.**

[112] Mubarak Ali M.A., Hamzah E., Toff M.R.M.**,** *Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques for Hard Coating Applications*, Jurnal Mekanikal**,** 2005**,** 20, s. 42–51**.**

[113] Höck K., Spies H.-J., Larisch B., Leonhardt G., Buecken B., Wear Resistance of Prenitrided Hard-Coated Steels for Tools and Machine Components. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 88, s. 44–49.

[114] Krella A., Czyzniewski A., Influence of the Substrate Hardness on the Cavitation Erosion Resistance of TiN Coating. *Wear*, 2007. 263(1–6), s. 395–401**.**

[115] Miao C., Zheng C., Liang O., Xie Y.-H., Chemical Vapor Deposition of Graphene. w:] Mikhailov S. (ed.)**,** *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, IntechOpen**,** Rijeka**,** 2011**,** rozdz. 4, s. 97–114**.**

[116] Jin N., Yang Y., Luo X., Xia Z., Development of CVD Ti-Containing Films. *Progress in Materials Science*, 2013, 58, s. 1490–1533.

[117] Rebenne H.E., Bhat D.G., Review of CVD TiN Coatings for Wear-Resistant Applications: Deposition Processes, Properties and Performance. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 63(1–2), s. 1–13.

[118] Dekker J.P., van der Put P.J., Schoonman J., Veringa H.J., A Kinetic Study of Titanium Nitride Chemical Vapor Deposition Using Nitrogen, Hydrogen, and Titanium Tetrachloride. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(3), s. 787–794.

[119] Su J., Boichot R., Geandier G., Tromas C., Mercier F., Guillon O., Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride Thin Films: A Review. *Coatings*, 2019, 9(10), art. 621.

[120] Pierson H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications*. 2nd ed., William Andrew Publishing, Norwich, NY, 1999.

[121] Wagner J**.**, *Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride Based Hard Coatings*, rozprawa doktorska (Dr. mont.)**,** Montanuniversität Leoben, Leoben, 2007.

[122] Bunshah R.F. (red.), *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 2001.

[123] Ohring M., *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2002.

[124] Almeida P.R.Q., Serra P.L.C., Silva F.C., Sampaio W.R.V., Monção R.M., Brito M.C.S., Sousa E.M., Borges W.F.A., Ramirez O.M.P., Melo H.G., Schön C.G., Costa T.H.C., Sousa R.R.M., Effects of Plasma Nitriding and Duplex Treatments on the Corrosion Resistance of UNS S32760 Stainless Steel. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 2025, 18(1), s. 15–28.

[125] Małkiewicz T., *Metaloznawstwo stopów żelaza*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa–Kraków, 1971.

[126] Blicharski M., *Inżynieria materiałowa. Stal*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2021.

[127] Multistal. Charakterystyka stali NMV, NZ3, NC6, NC10, NC11LV, WCL, SW7M [online]. Dostęp: 09.04.2026. Dostępne na: https://multistal.pl/oferta/wszystkie-produkty/.

[128] Skład chemiczny stali według norm PN-EN ISO 4957:2018-09, *Stale narzędziowe*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2018.

[129] Głowacki S., Majchrzak A., Majchrzak W., Zależność grubości warstwy azotowanej jonowo od proporcji składników atmosfery azotującej. *Obróbka Plastyczna*, 2005, 1, s. 37–46.

[130] Atik E., Yunker U., Meriç C., The Effects of Conventional Heat Treatment and Boronizing on Abrasive Wear and Corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 Steels. *Tribology International*, 2003, 36, s. 155–161.

[131] PN-EN ISO 4957:2018. *Stale narzędziowe*.

[132] BanSteel. *1.2063 (145Cr6). Material Data Sheet* [online]. Dostęp: 14.07.2026. Dostępne na: https://www.bansteel.cz/prilohy/Dokumenty/1/1300103060_material-w.nr.-1.2063-_145cr6_.pdf

[133] Multistal & Lohmann Sp. z o.o. *Stal narzędziowa do pracy na zimno 1.2201 (X165CrV12, NC10). Karta materiałowa* [online]. Dostęp: 14.07.2026. Dostępne na: https://multistal.pl/oferta/stal-narzedziowa-do-pracy-na-zimno/1-2201-x165crv12-nc10/

[134] Bull S. J., Berasetegui E., An overview of the potential of scratch testing for coating adhesion assessment, Tribology International, 39 (2006), 99–114.

[135] ASTM C1624-22, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, ASTM International.

Wykaz rysunków

Rys. 1.1. Schematyczne przedstawienie mechanizmów zużycia tribologicznego narzędzi w warunkach eksploatacji przemysłowej. Opracowanie własne na podstawie [1, 2] …..…...13

Rys. 1.2. Schemat gradientowego rozkładu właściwości mechanicznych w materiale po modyfikacji warstwy wierzchniej. Rozkład twardości powierzchniowej i twardości w funkcji odległości od powierzchni wraz z promieniem strefy plastycznej [9] ……...…14

Rys. 1.3. Schemat ilustrujący różnice między warstwą dyfuzyjną (gradient stężenia pierwiastków w materiale) a powłokami osadzanymi metodami PVD i CVD (wyraźnie wydzielona warstwa na materiale bazowym). Opracowanie własne na podstawie [16-18] …….15

Rys. 1.4. Schemat ideowy układu typu DUPLEX: podłoże – warstwa dyfuzyjna – powłoka ochronna. Opracowanie własne na podstawie [18, 20] ……..……..16

Rys. 2.1. Schemat kluczowych właściwości użytkowych narzędzi technologicznych kształtowanych poprzez inżynierię warstwy wierzchniej. Opracowanie własne na podstawie [2, 10, 21-23] ……..……18

Rys. 2.2. Schemat mechanizmu dyfuzji pierwiastków w warstwie wierzchniej stali narzędziowej. Opracowanie własne na podstawie [29-31] …….……20

Rys. 2.3. Schemat wpływ obróbki cieplno-chemicznej na mechanizmy zużycia tribologicznego stali narzędziowych. Opracowanie własne na podstawie [35-38] ……...22

Rys. 2.4. Schemat ideowy procesu borowania dyfuzyjnego stali narzędziowej [9] ….……24

Rys. 2.5. Fragment układu równowagi fazowej Fe-B [48] …….……..……25

Rys. 2.6. Schematyczna mikrostruktura warstwy borkowej typu Fe_2B/FeB na podłożu stalowym [48] ….…….……...……27

Rys. 2.7. Wpływ zawartości wybranych pierwiastków stopowych w stopie żelaza na grubość warstwy borowanej FeB + Fe2B [58] ……29

Rys. 2.8. Schemat porównawczy metod borowania dyfuzyjnego: pastowej, proszkowej i gazowe. Opracowanie własne na podstawie [9] …….……32

Rys. 2.9. Schemat ideowy układu typu DUPLEX: podłoże stalowe – warstwa dyfuzyjna – powłoka PVD. Opracowanie własne na podstawie [39] ……..……36

Rys. 2.10. Profil twardości w funkcji głębokości dla stali AISI 316 poddanej azotowaniu. Azotowanie prowadzono przez 22 h w temperaturze 718 K przy potencjałach azotowania KN = 2.49 bar -1.2 [98] ……..……39

Rys. 2.11. Schemat procesu azotowania jarzeniowego w komorze próżniowej [11] ……..42
Rys. 2.12. Schemat porównawczy technologii a**)** rozpylania magnetronowego b) Arc-PVD Opracowanie na podstawie: [112] ……..……..44
Rys. 2.13. Mikrostruktura powłoki TiAlN osadzonej metodą PVD a) schemat ideowy, b) obraz SEM. Opracowanie własne na podstawie [114] ……45
Rys. 2.14. Schemat ideowy układu CVD z reaktorem rurowym. Przepływ gazów kontrolowany jest przez MFC, a proces osadzania zachodzi w ogrzewanym reaktorze. Gazy wylotowe usuwane są przez pompę próżniową [115] ……..48
Rys. 2.15. Schemat ideowy reakcji chemicznych prowadzących do osadzania powłoki TiN metodą CVD. Opracowanie własne na podstawie [120] …….……...…50
Rys. 2.16. Mikrostruktura powłoki TiN osadzonej metodą CVD na podłożu stalowym:
a) schemat ideowy, b) obraz SEM. Opracowanie własne na podstawie [116] …….……51
Rys. 3.1. Heatmapa porównawcza właściwości warstw wierzchnich stali narzędziowych po azotowaniu, borowaniu oraz obróbce typu duplex z powłoką TiN osadzaną metodami PVD/CVD. Przedstawione wartości mają charakter przybliżony i zostały opracowane na podstawie danych literaturowych [13, 42, 117, 119] …….55
Rys. 3.2. Schemat ideowy efektu synergii w układach typu DUPLEX. Opracowanie własne na podstawie [39] ……56
Rys. 3.3. Schemat postępowania badawczego zastosowanego w realizacji pracy ……..…..60
Rys. 4.1. Schemat próbek badawczych stosowanych w badaniach laboratoryjnych ……..64
Rys. 4.2. Schemat procesu borowania dyfuzyjnego realizowanego metodą: a**)** proszkową, b) pastową. Opracowanie własne na podstawie [9] ……..…...……65
Rys. 4.3. Stanowisko do azotowania jarzeniowego *Źródło: fotografia własna* ……...….66
Rys. 4.4. Widok ogólny systemu CVD model Bernex BPX 325S firmy Ion Bond *Źródło: fotografia własna* ……67
Rys. 4.5. Przykład zrzutu ekranu komputera sterującego systemem Bernex BPX 325 S firmy Ion Bond …….68
Rys. 4.6. Piec retortowy będący na wyposażeniu systemu BPX Pro 325s *Źródło: fotografia własna* …….....69
Rys. 4.7. Sposób umieszczenia próbek na sitkach grafitowych (próbki po zakończeniu procesu) *Źródło: fotografia własna*……..……..……..…..……70
Rys. 4.8. Ułożona kolumna z próbkami przed zamknięciem retort *Źródło: fotografia własna*..70
Rys. 4.9. Sposób ułożenia kalibr w urządzeniu do azotowania jarzeniowego *Źródło: fotografia własna* …….73

Rys.5.1. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 145Cr6 (NC6). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 °C 4 h [91] …..…79
Rys.5.2. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali X165CrV12 (NC10). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b):
1000°C, 4 h [91] ……..80
Rys. 5.3. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali X153CrMoV12 (NC11LV). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b): 1000 °C 4 h [91] …….81
Rys. 5.4. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 90MnCrV8 (NMV). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b):
1000 °C 4 h [91] ……...82
Rys. 5.5. Przekrój warstwy borkowej wytworzonej na podłożu stali 60WCrV8 (NZ3). Borowanie w paście EKABOR-PASTE (a) oraz w proszku EKABOR-2 (b):
1000 °C 4 h [91] ……...……83
Rys. 5.6. Mikrostruktura warstw borkowych na podłożu stali narzędziowych niskochromowych gatunków 145Cr6(NC6), 90MnCrV8(NMV) i 60WCrV8(NZ3) po 2,4 i 6 godzinach borowania metodą proszkową w temperaturze 1000°C ……..……86
Rys. 5.7. Wyniki analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej warstw borkowych na podłożu stali niskochromowych a) 145Cr6(NC6), b) 90MnCrV8(NMV) i
c) 60WCrV8(NZ3) uzyskanych metodą kontaktowo-gazową po 2,4 i 6 godzinach procesu w temperaturze 1000°C ……..87
Rys.5.8. Mikrostruktura warstw borkowych na podłożu stali narzędziowych wysokokochromowych gatunków X165CrV12 (NC 10) i X153CrMoV12 (NC11 LV) po 2,4 i 6 godzinach borowania metodą proszkową w temperaturze 1000°C ……89
Rys. 5.9. Wyniki analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej warstw borkowych na podłożu stali wysokokochromowych gatunków X165CrV12 (NC 10) i X153CrMoV12 (NC11 LV) uzyskanych metodą kontaktowo-gazową po 2,4 i 6 godzinach procesu w temperaturze 1000 °C …….……...90
Rys. 5.10 Kinetyka procesu borowania proszkowego różnych stali narzędziowych …….…...91
Rys.5.11. Sposób umieszczania elementów do borowania w kontenerze (a) oraz ich zasypywania (b) *Źródło: fotografia własna.*……..……..…….…….93
Rys. 5.12. Warstwa borkowa na powierzchni roboczej narzędzia po procesie borowania *Źródło: fotografia własna* …….…….……..94

Rys. 5.13. Przykładowa mikrostruktura w losowych miejscach warstwy borowanej na powierzchni kalibry po obróbce cieplnej ……..…….……96
Rys. 5.14. Mikrostruktura oraz stężenie względne wybranych pierwiastków na przekroju warstwy borowanej na powierzchni kalibry po obróbce cieplnej ……97
Rys. 5.15. Lokalizacja punktów mikroanalizy rentgenowskiej EDS (Spectrum 7 i Spectrum 8) oraz odpowiadające im widma rentgenowskie uzyskane na przekroju warstwy borkowej wytworzonej na powierzchni roboczej kalibra po procesie borowania i obróbce cieplnej ..99
Rys. 5.16. Miejsce wykonywania pomiarów twardości za pomocą mikrotwardościomierza warstwy borkowej ……....100
Rys. 5.17. Fotografie dwóch obszarów rysy na powierzchni warstwy borkowej ……..102
Rys. 5.18. Wyniki próby zarysowania warstwy borkowej a) wsp. tarcia, siła tarcia, siła normalna, b) emisja akustyczna, c) głębokość rysy ……..103
Rys. 5.19. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 145Cr6 (NC6) po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101] ……105
Rys. 5.20. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali X165Cr12 (NC10), po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101] …….107
Rys. 5.21. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali X153CrMoV12 (NC11CL), po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101] …….109
Rys. 5.22. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 90MnCrV8 (NMV), po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101] …….111
Rys. 5.23. Mikrostruktura przekroju poprzecznego oraz rozkład wybranych pierwiastków (Fe, Cr, N) w warstwie azotowanej utworzonej na podłożu stali 60WCrV8 (NZ3), po 2 h, 4 h i 6 h azotowania jarzeniowego [101] ……..113
Rys. 5.24. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 60WCrV8 (NZ3) po azotowaniu jarzeniowym ……. .115
Rys. 5.25. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 90MnCrV8 (NMV) po azotowaniu jarzeniowym ……115
Rys. 5.26. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali 145Cr6 (NC6), po azotowaniu jarzeniowym …….116

Rys. 5.27. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali X165CrV12 (NC10) po azotowaniu jarzeniowym [106] ……..……116
Rys. 5.28. Wyniki analizy składu fazowego XRD uzyskany na powierzchni stali X153CrMoV12 (NC11LV) po azotowaniu jarzeniowym [106] ……...117
Rys. 5.29. Mikrostruktura powłoki Duplex na powierzchni roboczej kalibry oraz wyniki analizy stężenia względnego pierwiastków w badanych obszarach ……..119
Rys. 5.30. Miejsce wykonywania pomiarów mikrotwardości powłoki PVD na przekroju poprzecznym kalibra …….120
Rys. 5.31. Zdjęcia rysy zarejestrowanej w trakcie próby zarysowania na kalibrze z powłoką PVD ……..……121
Rys. 5.32. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia, siły tarcia oraz siły normalnej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania ……122
Rys. 5.33. Wyniki pomiarów emisji akustycznej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania ciągadła z powłoką TiAlN ……122
Rys. 5.34. Wyniki pomiarów głębokości penetracji wgłębnika zarejestrowane w trakcie próby zarysowania kalibry z powłoką PVD ……123
Rys. 5.35. Mikrostruktura powłoki TiN osadzonej metodą CVD na próbce laboratoryjnej na stalach gatunku a) NC6, b) NMV, c) NC11LV …….125
Rys.5.36. Wybrane wyniki analizy stężenia względnego na przekroju warstwy TiN uzyskanej na próbce laboratoryjnej ze stali NC6, NMV, NC11LV ……..…….127
Rys. 5.37. Wygląd elementów prowadzących-kalibr po procesie osadzania warstwy TiN metodą CVD …….129
Rys. 5.38. Przykładowa mikrostruktura w losowych miejscach powłoki TiN na powierzchni kalibry a) z widocznymi mikropęknięciami b) obszar bez pęknięć ……..130
Rys. 5.39. Stężenie względne wybranych pierwiastków na przekroju TiN na powierzchni kalibry …….……..132
Rys. 5.40. Obraz SEM przekroju powłoki TiN z zaznaczonym mikroobszarem analizy oraz wynik mikroanalizy rentgenowskiej EDS (Spectrum 6) ……..133
Rys. 5.41. Fragment rysy powstałej w trakcie próby zarysowania ……..134
Rys. 5.42. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia, siły tarcia oraz siły normalnej zarejestrowane w trakcie próby zarysowania na powierzchni kalibry z warstwą TiN …135
Rys. 5.43. Wyniki głębokości penetracji wgębnika zarejestrowane w trakcie próby zarysowania kalibry z naniesioną powłoką TiN……135

Wykaz tabel

Tabela 1. Zestawienie właściwości fizycznych, strukturalnych i technologicznych powłok TiN osadzanych metodami CVD i PVD. Opracowanie własne na podstawie [117, 119, 120-123] ……..…53
Tabela 2. Skład chemiczny stali według norm PN/EN-ISO: PN-86/H-85023, PN-EN 10083-3, PN-EN ISO 4957, PN-86/H-8502 …….……..63
Tabela 3. Parametry procesów azotowania jarzeniowego …….……..66
Tabela 4. Parametry próby zarysowania ……..……78
Tabela 5. Wyniki pomiarów grubości warstwy borkowej w losowo wybranych miejscach na powierzchni kalibra po obróbce cieplnej ……...……96
Tabela 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości warstwy borkowej ……..……100
Tabela 7. Wyniki pomiarów mikrotwardości powłoki PVD na kalicbrze ……...……..120
Tabela. 8. Wyniki pomiaru grubości w losowych miejscach powłoki TiN na powierzchni kalibry …….…….131
Tabela 9. Zestawienie średnich wartości mikrotwardości oraz parametrów rozrzutu wyników dla analizowanych obszarów pomiarowych ……136