

OPEN ACCESS LIBRARY



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

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

Volume 1 (19) 2013

Klaudiusz Gołombek

Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi



OPEN ACCESS LIBRARY

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

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

Volume 1 (19) 2013

Editor-in-Chief

Prof. Leszek A. Dobrzański – Poland

Editorial Board

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

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

Patronage



World Academy of Materials and Manufacturing Engineering



Association of Computational Materials Science and Surface Engineering



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

Abstracting services

Journal is cited by Abstracting Services such as:



The Directory of Open Access Journals

Reading Direct

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

www.openaccesslibrary.com

Journal Registration

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

Publisher



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

Bank account: Stowarzyszenie Komputerowej Nauki o Materiałach i Inżynierii Powierzchni

Bank name: ING Bank Śląski

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

Account number/IBAN CODE: PL 76105012981000002300809767

Swift code: INGBPLPW

Gliwice

© 2013 International OCSCO World Press. All rights reserved

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

Klaudiusz Gołombek

**Struktura i własności
formowanych wtryskowo
materiałów narzędziowych
z powłokami
nanokrystalicznymi**



Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi

OPINIODAWCY:

Prof. dr hab. inż. Jerzy Ratajski
(Politechnika Koszalińska – Koszalin)

Prof. dr inż. Mirko Soković
(Uniwerytet w Lublanie – Lublana)

Dr hab. inż. Waldemar Kwaśny, Prof. Pol. Śl.
(Politechnika Śląska – Gliwice)

REDAKCJA TECHNICZNA:

Dr inż. Ludwina Żukowska
(Politechnika Śląska – Gliwice)

Koszty druku książki pokryto w ramach Rektorskiego Grantu Habilitacyjnego wykonanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej.

Badania wykonano z wykorzystaniem urządzeń badawczych i technologicznych pozyskanych w ramach projektów: MERMFLEG w Regionalnym Programie Operacyjnym Województwa Śląskiego, LANAMATE w Programie Operacyjnym – Infrastruktura i Środowisko oraz BIO-FARMA w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

ISSN 2083-5191

ISBN 978-83-63553-14-2

EAN 9788363553142



Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	7
Wykaz ważniejszych oznaczeń	9
1. Wprowadzenie	11
2. Opis stanu zagadnienia	15
2.1. Materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe	15
2.2. Technologia formowania wtryskowego proszku	22
2.3. Współczesne znaczenie powłok nanostrukturalnych	30
3. Teza, cel i zakres pracy	36
3.1. Geneza pracy	36
3.2. Teza i cel pracy	38
3.3. Zakres pracy	40
3.4. Materiał i metodyka badań	42
4. Wyniki badań oraz ich dyskusja	54
4.1. Wyniki badań własności mieszaniny polimerowo-proszkowej	54
4.2. Wyniki badań degradacji lepiszcza	61
4.3. Wyniki badań struktury i własności materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych formowanych wtryskowo i spiekanych	67
4.4. Struktura powłok	78
4.5. Skład chemiczny i fazowy powłok	98
4.6. Własności mechaniczne powłok	107
4.7. Własności eksploatacyjne narzędzi	113
4.8. Projektowanie przeciwzuzyciowych powłok	117
5. Podsumowanie i wnioski	119
Literatura	126

Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi

Klaudiusz Gołombek

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska

Adres korespondencyjny e-mail: klaudiusz.golombek@polsl.pl

Streszczenie

Cel: *Celem monografii jest opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej i faz węglkowych z zastosowaniem polimerowego lepiszcza w celu formowania wtryskowego proszku oraz opracowanie technologii modyfikacji warstwy wierzchniej wytworzonych narzędzi, w oparciu o analizę struktury i własności uzyskanych powłok metodą katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami.*

Projekt/metodologia/podejście: *W ramach zrealizowanej pracy wykonano badania obejmujące w pierwszym etapie: opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych z wykorzystaniem formowania wtryskowego proszku (PIM), badania własności reologicznych gęstwy polimerowo-proszkowej w zależności od rodzaju i udziału objętościowego polimerowego lepiszcza, badania wpływu rodzaju lepiszcza, jego temperatury i atmosfery degradacji na strukturę i własności formowanych wtryskowo materiałów, badania struktury i własności po spiekaniu gotowych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych; w drugim etapie: metodą katodowego odparowania łukowego naniesiono nanokrystaliczne, nanokompozytowe przeciwzużyciowe powłoki azotkowe na bazie chromu, aluminium, tytanu i krzemu, wykonano badania struktury i własności powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe o wymaganych własnościach: wysokiej przyczepności, mikrotwardości, wysokiej odporności na zużycie ściernie, korozyjne i dyfuzyjne w warunkach pracy wysokowydajnych narzędzi stosowanych w obróbce skrawaniem.*

Osiągnięcia: *Opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych o pożądanej strukturze oraz własnościach użytkowych, zarówno w strefie rdzenia narzędzia, jak i w jego warstwie powierzchniowej, dzięki wykorzystaniu hybrydowej technologii, łączącej metodę formowania wtryskowego i konsolidacji proszku z technologią modyfikacji warstwy wierzchniej stanowią osiągnięcie niniejszej pracy. Aplikacja formowania wtryskowego proszku z użyciem lepiszczy polimerowych jako technologii wysoko opłacalnej, o dużej wydajności, przy ponoszonych relatywnie niskich kosztach wytwarzania, umożliwiła otrzymywanie materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych o zróżnicowanej kompozycji faz węglkowych i materiału osnowy. Na wytworzone materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe naniesiono nanokrystaliczne, nanokompozytowe, przeciwzużyciowe powłoki typu CrAlSiN*

i AlTiSiN, o założonym układzie warstw i prawidłowo ukształtowanej strukturze oraz własnościach w strefie powierzchniowej, jak i w strefach przejściowych między poszczególnymi warstwami powłoki, a także między podłożem a warstwą przyrdzeniową, co umożliwiło zapewnienie licznych pożądaných cech narzędziom skrawającym, gwarantując im m.in. wzrost trwałości eksploatacyjnej.

Ograniczenia badań/zastosowań: W monografii przedstawiono wyniki badań dotyczących wybranych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych z naniesionymi powłokami azotkowymi na bazie chromu, aluminium, tytanu oraz krzemu wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego.

Praktyczne zastosowania: Projektowanie i wytwarzanie narzędzi o pożądaných własnościach warstwy wierzchniej i rdzenia jest możliwe dzięki wykorzystaniu potencjału hybrydowych technologii, jakie stwarzają nowoczesne technologie formowania wtryskowego proszku oraz modyfikowane technologie nanoszenia powłok, co pozwala na wyraźne podwyższenie ich własności użytkowych. Wytwarzanie narzędzi z powłoką przeciwdrobnociową umożliwia zwiększenie wydajności produkcji przez wzrost okresu trwałości ostrza, przy jednoczesnym zmniejszeniu jej energochłonności i materiałochłonności, związanym z obniżeniem kosztów wytwarzania materiałów inżynierskich w wyniku obróbki ubytkowej. Zastosowanie przeciwdrobnociowych powłok, nanoszonych na materiały narzędziowe, wpływa pozytywnie na aspekty ekonomiczne i ekologiczne ich stosowania, umożliwiając m.in. redukcję kosztów produkcji w wyniku wzrostu wydajności obróbki skrawaniem, uzyskanie wysokiej jakości obrobionej powierzchni, a także wyeliminowanie cieczy chłodząco-smarujących.

Oryginalność/wartość: Oryginalnym osiągnięciem Autora jest opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej i faz węglkowych z zastosowaniem polimerowego lepiszcza w celu formowania wtryskowego proszku oraz opracowanie technologii modyfikacji warstwy wierzchniej wytworzonych narzędzi, w oparciu o analizę struktury i własności uzyskanych powłok metodą katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami. Wyniki badań własnych dowodzą tego, że o znaczącym wzroście trwałości eksploatacyjnej narzędzia skrawającego decyduje synergiczne oddziaływanie naprężanległych nanokrystalicznych, nanokompozytowych warstw zewnętrznych powłoki, zapewniających m.in. wysoką twardość i odporność na ścieranie oraz odporność na rozprzestrzenianie się mikropęknięć powierzchniowych, zapobiegających wyszczerbieniu się narzędzia, ułożonych na warstwie gradientowej, o zmieniającym się stężeniu aluminium i chromu lub aluminium i tytanu, rekompensującej naprężenia między warstwami w strefie przylegania oraz warstwy przyrdzeniowej, zapewniającej redukcję naprężeń, a tym samym bardzo dobre przyleganie powłoki do podłoża, pomimo relatywnie niskiej twardości, z podłożem wytwarzanym z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych metodą formowania wtryskowego proszku, umożliwiającą zapewnienie pożądanego, złożonego kształtu narzędzia.

Słowa kluczowe: Materiały narzędziowe; Węglik spiekane; Inżynieria powierzchni; PVD; Warstwy nanokrystaliczne; Formowanie wtryskowe proszku; Spiekanie

Cytowania tej monografii powinny być podane w następujący sposób:

K. Gołombek, *Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi*, Open Access Library, Volume 1 (19) (2013) 1-136.

Structure and properties of injection moulding tool materials with nanocrystalline coatings

Klaudiusz Gołombek

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

Corresponding e-mail address: klaudiusz.golombek@polsl.pl

Abstract

Goal: *The objective of the monograph is to elaborate the fabrication technology of ceramic-metal tool materials on the basis of cobalt or cobalt-nickel matrix and carbide phases with the application of polymer binder for the formation of injection powder, and to elaborate the modification technology of the surface layer of the fabricated tools, basing on the analysis of the structure and properties of the obtained coatings, using the method of cathodic arc evaporation with lateral rotating cathodes.*

Project/methodology/approach: *Within the scope of the completed works the following research studies have been done, at the first stage: the elaboration of the fabrication technology of ceramic-metal tool materials with the use of powder injection moulding (PIM), testing the rheological properties of polymer-powder slurry, depending on the kind and volumetric share of polymer binder, testing the impact of binder type, its temperature and degradation atmosphere on the structure and properties of injection moulding materials, testing the structure and properties of readymade ceramic-metal tool materials after sintering; at the second stage: using the cathodic arc evaporation method, nanocrystalline, nanocomposite, wear resistant nitride coatings were deposited on the basis of chromium, aluminium, titanium and silicon, analyses were carried out on the structure and properties of coatings deposited on ceramic-metal tool materials having the following required properties: high adhesion, microhardness, high resistance to abrasive, corrosive, diffusion wear in work conditions of high-efficiency tools applied in machining.*

Achievements: *The main accomplishment of the present work involves the elaboration of the fabrication technology of tool materials of desirable structure and usability properties, both in the core zone of the tool and in its surface layer, using a hybrid technology which combines the injection moulding method and powder consolidation with the technology of surface layer modification. The application of powder injection moulding with the use of polymer binders, being highly cost-effective and efficient, with relatively low fabrication costs, has yielded the acquisition of ceramic-metal tool materials of diversified composition of carbide phases and matrix material. On the fabricated ceramic-metal tool materials, nanocrystalline, nanocomposite wear resistant coatings of the type CrAlSiN and AlTiSiN were deposited. The coatings had a preset system of layers and appropriately shaped structure and properties*

in the surface zone as well as in the interface zones between particular layers of the coating, and also between the substrate and core-adjacent layer, whereby it was possible to furnish cutting tools with numerous desirable qualities, ensuring among others better operating durability.

Limitations of research/applications: *The monograph presents the results of research studies involving the selected ceramic-metal tool materials with the deposited nitride coatings on the basis of chromium, aluminium, titanium and silicon fabricated with the use of the cathodic arc evaporation method.*

Practical applications: *Designing and fabrication of tools having desirable properties of surface layer and core is feasible thanks to the application of the potential of hybrid technologies offered by modern powder injection moulding technologies and modified coating deposition technologies, which can considerably enhance their usability properties. The fabrication of tools with wear resistant coatings can considerably increase production efficiency by prolonging operation life of cutting tools with simultaneous reduction of energy consumption or material consumption connected with the reduction of production costs of engineering materials in effect of machining. The application of wear resistant coatings deposited on tool materials has a positive impact in terms of economic and ecological aspects of their operation, allowing among others to reduce costs effected by better efficiency of machining, acquisition of high-quality machined surfaces and also elimination of cutting-tool lubricants.*

Originality/value: *The Author's innovative achievement involves the elaboration of the fabrication technology of ceramic-metal tool materials on the basis of cobalt or cobalt-nickel matrix and carbide phases with the application of polymer binder for the formation of injection powder, and the elaboration of modification technology of the surface layer of the fabricated tools, basing on the analysis of the structure and properties of the obtained coatings, using the method of cathodic arc evaporation with lateral rotating cathodes. The Author's carried out research studies have demonstrated that a considerable rise of operating durability of a cutting tool is conditioned by synergic impact of alternating nanocrystalline, nanocomposite external layers of a coating, ensuring, among others, high hardness and resistance to abrasion as well as the resistance to the propagation of surface micro-cracks, preventing tool chipping, located on a gradient layer of changing concentration of aluminium and chromium or aluminium and titanium, compensating stresses between the layers in the adhesion zone and of core-adjacent layer, ensuring the reduction of stresses and hence very good adhesion of the coating to substrate in spite of relatively low hardness, with the substrate being fabricated from ceramic-metal tool materials, using the powder injection moulding method, ensuring a desirable, complex shape of the tool.*

Keywords: *Tool materials; Cemented carbides; Surface engineering; PVD; Nanocrystalline layers; Powder injection moulding; Sintering*

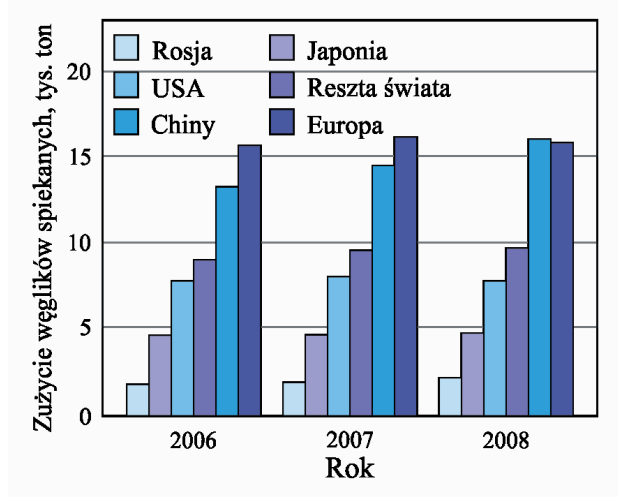
Reference to this monograph should be given in the following way:

K. Gołombek, Structure and properties of injection moulding tool materials with nanocrystalline coatings, Open Access Library, Volume 1 (19) (2013) 1-136 (in Polish).

1. Wprowadzenie

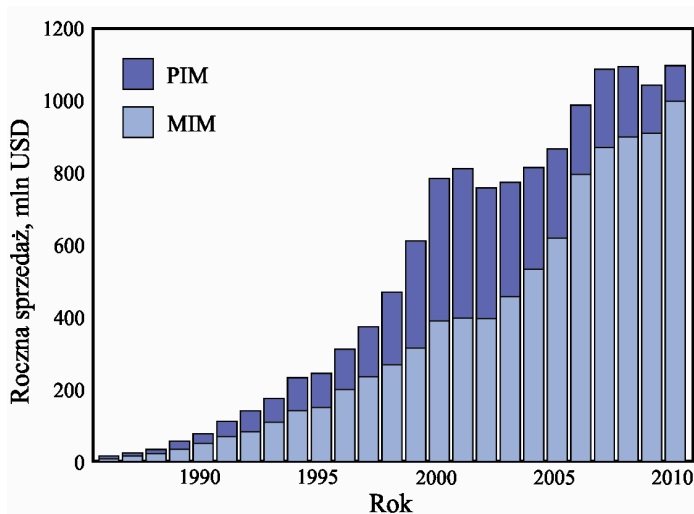
W ośrodkach naukowo-badawczych oraz centrach badawczych koncernów produkujących narzędzia skrawające realizowane są ciągle badania związane z opracowaniem i wytworzeniem uniwersalnego materiału narzędziowego, charakteryzującego się wysoką ciągliwością, odpornością na obciążenia dynamiczne oraz wysoką twardością i odpornością na zużycie ścierne. Realizacja zapotrzebowania rynku na uniwersalne narzędzia przeznaczone do obróbki ubytkowej możliwa jest dzięki ciągłemu rozwojowi inżynierii materiałowej i technologii wytwarzania produktów, m.in. wykorzystaniu innowacyjnych technologii, wytwarzaniu nowych materiałów inżynierskich bądź ulepszaniu już istniejących oraz możliwościom, jakie pojawiają się w związku z wykorzystaniem hybrydowych technologii, łączących metody metalurgii proszków z technologiami inżynierii powierzchni [1-9]. Wytworzenie narzędzia z naniesioną powłoką przeciwzużyciową wyraźnie umożliwia zwiększenie wydajności produkcji przez wzrost okresu trwałości ostrza, przy jednoczesnym zmniejszeniu jej energochłonności i materiałochłonności, związanym z obniżeniem kosztów wytwarzania materiałów inżynierskich w wyniku obróbki ubytkowej. Nawet wysokie koszty badań nowoczesnych materiałów narzędziowych oraz koszty związane z ich wytwarzaniem nie stanowią przeszkody dla rozwoju tych kierunków badań. Niezmienne zainteresowanie rynku światowego, a przede wszystkim duży wzrost konsumpcji węglików spiekanych na rynku azjatyckim potwierdza zapotrzebowanie przemysłu na narzędzia wytwarzane na bazie węglików spiekanych (rysunek 1.1). Wskaźnik wzrostu światowego rynku węglików spiekanych i supertwardych materiałów narzędziowych w latach 2007-2012 wyniósł 7,5% rocznie, a prognoza wzrostu na dalsze lata wynosi 11,3%. Przewiduje się, że globalny rynek węglików spiekanych i supertwardych materiałów może osiągnąć wartość 20,2 miliarda dolarów w 2018 roku, dzięki rozwojowi przemysłu i produkcji w krajach rozwijających się oraz zapotrzebowaniu na wysoko wydajne narzędzia do obróbki skrawaniem [10].

Jednym z nowoczesnych kierunków badań jest wykorzystanie techniki formowania wtryskowego proszku w celu wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych. Techniki formowania i spiekania proszków stwarzają szerokie możliwości doboru składu chemicznego produkowanych kompozytów narzędziowych.



Rysunek 1.1. Skala konsumpcji węglików spiekanych z podziałem na regiony świata [11]

Dynamiczny rozwój technik formowania wtryskowego gęstwy polimerowo-proszkowej umożliwia wytwarzanie stosunkowo niewielkich elementów o skomplikowanych kształtach i rozwiniętej powierzchni oraz produktów niewymagających obróbki plastycznej lub ubytkowej. Wyniki badań struktury i własności stali szybko tnących dowodzą, że ich wytwarzanie metodą formowania wtryskowego wysokociśnieniowego lub formowania niskociśnieniowego zapewnia uzyskanie pożądanej struktury i wymaganych własności mechanicznych, porównywalnych do stali szybko tnących, wytwarzanych klasyczną metalurgią proszków, przy czym eliminuje ono operacje obróbki plastycznej i ubytkowej, obniżając tym samym koszty z nimi związane. Dodatkowo, stosowana technika wytwarzania wtryskowego proszku, a w szczególności usuwanie lepiszcza oraz spiekanie wykonywane w atmosferach ochronnych, umożliwia wykorzystanie pieców bez konieczności stosowania próżni, co również zmniejsza koszty wytwarzania narzędzi. Wykorzystanie nowoczesnych technologii formowania proszków na bazie lepiszczy polimerowych, w szczególności formowania wtryskowego do opracowania materiałów narzędziowych o osnowie metalowej kobaltowo-niklowej wzmocnianych fazami węglowymi, stwarza obiecujące perspektywy wytwarzania funkcjonalnych materiałów narzędziowych. Sprzedaż produktów wytwarzanych techniką formowania wtryskowego proszku na przestrzeni ostatnich dwudziestu pięciu lat ciągle wykazuje tendencje wzrostowe i potwierdza duże zainteresowanie sektora przemysłowego tymi metodami (rysunek 1.2).



Rysunek 1.2. Światowa sprzedaż elementów wytworzonych metodą formowania wtryskowego proszku metalowego (MIM) oraz metalowego i ceramicznego łącznie (PIM) [12, 13]

Postęp w dziedzinie wytwarzania i zwiększania trwałości materiałów narzędziowych, znajdujących swoje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, dokonuje się również przez upowszechnianie się technik nanoszenia cienkich, twardych powłok, zapobiegających przedwczesnemu zużyciu się powierzchni narzędzi. Problematyka badawcza, dotycząca wytwarzania na materiałach narzędziowych powłok o wysokich własnościach mechanicznych oraz dużej odporności na zużycie ściernie stanowi istotny kierunek rozwoju inżynierii powierzchni. Uzyskanie wyraźnie lepszych własności eksploatacyjnych przez powszechnie stosowane materiały, w tym również spiekane materiały narzędziowe, bardzo często osiągnięte jest przez nanoszenie powłok na ich powierzchniach metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej. Wyraźny problem badawczy stanowi dobór materiału na powłoki oraz techniki nanoszenia. Wynika to z faktu, że wiele oczekiwanych własności od "idealnej" powłoki, możliwych do uzyskania, wyklucza się wzajemnie. Warstwy konstytuowanej powłoki powinny zapewniać, zależnie od swojego umiejscowienia, pożądane cechy, a tworząc strefy przejściowe, gwarantować oczekiwane własności, mające wpływ na jakość powłoki. Warstwa znajdująca się najbliżej podłoża musi wykazywać dobrą przyczepność do materiału, podczas gdy warstwa zewnętrzna powinna zapewniać wymaganą twardość, wytrzymałość, własności trybologiczne i antykorozyjne. Na własności mechaniczne oraz eksploatacyjne powłok można wpływać przez odpowiedni dobór rodzaju i składu chemicznego warstwy wierzchniej oraz

przez optymalizację warunków jej nanoszenia. Szeroki wybór technologii nanoszenia powłok oraz możliwość dowolnego ich konstituowania na różnych materiałach inżynierskich rozszerza potencjał aplikacyjny wielu produktów [14-19]. Zastosowanie przeciwzuzyciowych powłok nanoszonych na materiały inżynierskie, wpływa pozytywnie na aspekty ekonomiczne i ekologiczne ich stosowania, umożliwiając m.in. redukcję kosztów produkcji w wyniku wzrostu wydajności obróbki skrawaniem i stosowaniem wyższych prędkości skrawania i posuwu, wydłużenia okresów wymiany ściepionego narzędzia, uzyskania wysokiej jakości obrobionej powierzchni, a także wyeliminowania cieczy chłodząco-smarujących. Wartość globalnego rynku zastosowań technologii PVD wykazuje niezmiennie tendencje wzrostowe, a wartość tego rynku w roku 2010 wyniosła 9,0 miliardów USD i wzrosła do 9,9 mld USD w 2011 roku, natomiast prognozowany wzrost w roku 2016 może osiągnąć nawet 15 mld USD przy założonej średniej rocznej stopie wzrostu w wysokości (CAGR) 8,5% w okresie 2011-2016. Wartość urządzeń wykorzystywanych w metodach PVD wzrośnie przy założonej średniej rocznej stopie wzrostu (CAGR) na poziomie 7,9% z 7,1 mld USD w roku 2011 do 10,4 mld USD w 2016 roku. Rozpatrując jedynie wartość materiałów nanoszonych metodami PVD kalkuluje się ją na poziomie 1,6 mld USD w 2011 roku i szacuje się dalszy jej wzrost do 2,7 mld USD w 2016 roku, przy założeniu CAGR 11,3% [20].

Zastosowanie formowania proszków na bazie lepszycy polimerowych, w szczególności formowania wtryskowego lub wytłaczania, stało się przedmiotem badań w wielu ośrodkach badawczo-naukowych i uniwersyteckich. Od wielu lat inżynieria powierzchni i materiały narzędziowe są przedmiotem zainteresowania autora, a prowadzone badania w macierzystej Jednostce skupiają się na technologiach modyfikacji warstw wierzchnich m.in. w procesach fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz na wytwarzaniu różnych materiałów inżynierskich, w tym również narzędzi [21-42].

W monografii przedstawiono charakterystykę materiałów narzędziowych ceramiczno-węglkowych, przeznaczonych na narzędzia do obróbki skrawaniem, dokonano opisu metody wytwarzania materiałów narzędziowych z wykorzystaniem technologii formowania wtryskowego proszku oraz scharakteryzowano nanokrystaliczne powłoki, wytwarzane metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej.

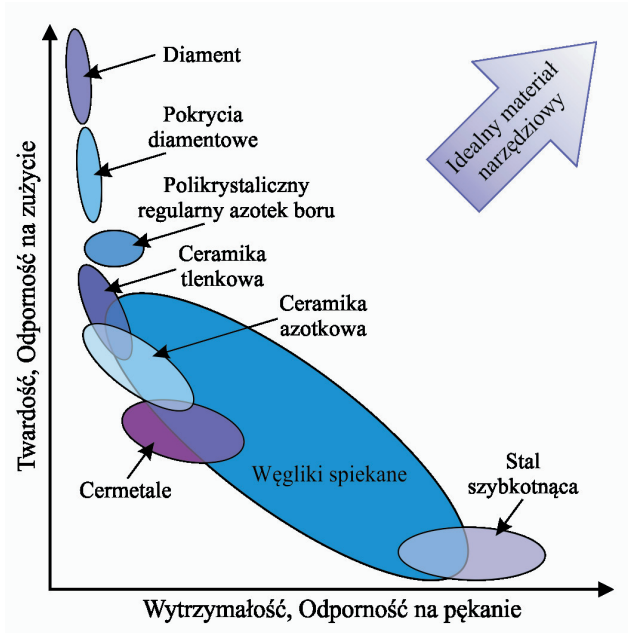
2. Opis stanu zagadnienia

2.1. Materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe

Wzrastające zapotrzebowanie rynku na nowe materiały i innowacyjne technologie determinuje poszukiwanie kompleksowych rozwiązań, mających na celu projektowanie i wytwarzanie materiałów inżynierskich o coraz lepszych właściwościach użytkowych. W ostatnich dziesięcioleciach w rozwoju technologii obróbki ubytkowej, zwłaszcza w zakresie wzrostu wydajności obróbki, zasadnicze znaczenie odgrywiają wysokowydajne narzędzia skrawające. Wzrostu szybkości obróbki skrawaniem oraz wydłużania okresu trwałości eksploatacyjnej narzędzi należy upatrywać w wykorzystaniu materiałów narzędziowych o bardzo wysokich właściwościach, odpornych na ścieranie i o dużej wytrzymałości. Dlatego też większość prac badawczych, podejmujących tematykę zwiększenia właściwości użytkowych narzędzi skrawających, przebiega w kilku, dających się wyodrębnić kierunkach: poszukiwaniu nowych materiałów inżynierskich i udoskonalaniu obecnie dostępnych, nanoszeniu powłok na narzędzia oraz optymalizacji i unifikacji konstrukcji i geometrii narzędzi. Materiał narzędziowy, o uniwersalnym zastosowaniu, dający się określić jako "idealny", powinien łączyć w sobie często przeciwstawne właściwości, takie jak: wysoką odporność na zużycie w temperaturze podwyższonej, z dużą wytrzymałością i wymaganą ciągliwością. Niemniej jednak, pomimo intensywnego rozwoju technik wytwarzania i inżynierii materiałowej, wciąż odległą perspektywę stanowi wytworzenie uniwersalnego materiału narzędziowego, spełniającego wszystkie kryteria wymagane przez odbiorców, co powoduje, że na rynku znalazły zastosowanie materiały narzędziowe dedykowane do różnych zastosowań (rysunek 2.1).

Spośród wszystkich dających się usystematyzować grup materiałów narzędziowych największe znaczenie w obróbce ubytkowej odgrywiają kompozytowe materiały narzędziowe o osnowie metalowej wzmocnione fazami węglিকowymi, zwane węglিকami spiekanyimi [1, 3-5, 11, 43-52]. Liczne oczekiwane właściwości węglিকów spiekanych oraz stosunkowo niska cena w porównaniu do innych materiałów narzędziowych sprawiły, że węgliki spiekane są najbardziej popularnymi materiałami w tej grupie.

Węgliki spiekane stosowane są głównie na narzędzia wykorzystywane w technologii obróbki ubytkowej. Charakteryzują się pożądanymi, zróżnicowanymi właściwościami, które dzięki odpowiedniemu projektowaniu i wytwarzaniu dostosowane są do wymagań i potrzeb



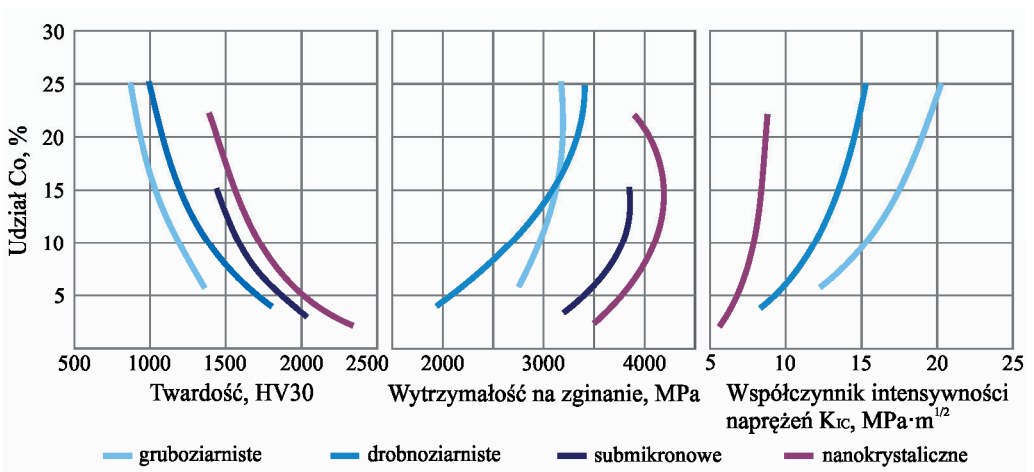
Rysunek 2.1. Porównanie różnych grup materiałów narzędziowych [44]

współczesnego przemysłu. Pomimo szerokiego wykorzystania w obróbce skrawaniem metali i ich stopów, węgliki spiekane znalazły również zastosowanie w przemyśle wydobywczym (ostrza narzędzi górniczych), na narzędzia do obróbki plastycznej, do obróbki drewna oraz polimerów. Materiały te wykorzystuje się również jako elementy konstrukcyjne i kształtki charakteryzujące się własnościami oczekiwanymi przez przemysł petrochemiczny, samochodowy, lotniczy, zbrojeniowy lub sportowy.

Od blisko stu lat obserwuje się ciągły rozwój technologii wytwarzania węglików spiekanych. Wprowadzone w latach 20-tych XX wieku przez koncern Kruppa, w grupie spiekanych materiałów narzędziowych, węgliki spiekane mają jak dotąd najdłuższą historię. Początki wykorzystania węglików wolframu datuje się na 1896 rok [11, 43]. Francuski badacz Henri Moissan dokonał w laboratorium w School of Pharmacy Uniwersytetu w Paryżu syntezy dwóch faz węgliku wolframu WC i W₂C. Pierwsze spiekane węgliki wolframu zastosowano w 1914 roku na narzędzia do obróbki kamienia i ciągadła do ciągnięcia drutu. Przełomowa koncepcja wytwarzania materiałów narzędziowych na bazie węgliku wolframu, opracowana w 1923 roku przez Karla Schrötera, zakładająca zastosowanie kobaltu jako metalu wiążącego

twarde fazy WC, jest wyjątkowo interesująca pod względem technologicznym, szczególnie jeśli chodzi o proces spiekania. Spiekanie z udziałem fazy ciekłej węglików metali trudno topliwych z osnową kobaltową lub kobaltowo-niklową umożliwia stosowanie niższej temperatury w stosunku do spiekania ceramiki narzędziowej w fazie stałej. W kolejnych latach opatentowanie dwóch wynalazków: unikatowego składu twardego kompozytu, czyli połączenia węgliku wolframu WC z osnową metaliczną na bazie metali Fe, Ni i Co w udziale masowym 10-20% oraz sposobu produkcji węglików spiekanych, przy zastosowaniu metalurgii proszków (PM), czyli prasowania i spiekania mieszaniny proszków węgliku wolframu i proszków metalowego spoiwa, doprowadziło do wprowadzenia na rynek przez koncern Krupp A.G. węglików spiekanych pod nazwą „Widia” (niem. "Wie Diamant" oznacza "jak diament") na narzędzia skrawające. Przez następne dziesięciolecia rozwój tradycyjnych kompozytów WC-Co związany był ze wzbogacaniem składu dodatkowymi węglnikami, np. tantalu, tytanu, niobu, wanadu, wykorzystaniem innych niż kobalt składników wiążących, np. niklu, żelaza, molibdenu lub ich stopów, a także z rozwojem technologii ich wytwarzania i modyfikacji powierzchni przez nanoszenie powłok oraz zastosowaniem proszków węglików ultradroboziarnistych i nanostrukturalnych [11, 43, 53-67]. Zarówno na początku XX wieku, jak i obecnie obserwowany jest ciągły wzrost w światowym zużyciu węglików spiekanych: od 10 ton na początku lat trzydziestych ubiegłego wieku, 100 ton w roku 1935, 1000 ton w latach czterdziestych, przez 10 000 ton na początku lat sześćdziesiątych i do prawie 60 tysięcy ton obecnie [43]. Chiński rynek to jeden z czołowych konsumentów węglików spiekanych, o wyraźnym stałym wzroście produkcji: z 7540 ton w 1995 do 16500 ton w 2009 roku. Wartość światowego rynku przemysłowej produkcji węglików spiekanych szacuje się na ponad 10 mld euro, a udział masowy węglików spiekanych wśród wszystkich grup twardych i supertwardych materiałów osiągnął w roku 2009 poziom ok. 20%, przy czym udział wiórów wytworzonych dzięki węglikom spiekany w różnych operacjach obróbki ubytkowej dochodzi aż do 85-90%. Duże zainteresowanie przemysłu węglnikami spiekany i wykorzystywaniem ich w obróbce ubytkowej różnych materiałów umożliwia uzyskanie znacznych efektów ekonomicznych, dzięki zwiększeniu wydajności obróbki skrawaniem. Ponadto stały wzrost zainteresowania wykorzystaniem różnych gatunków węglików spiekanych wynika głównie z powodu uzyskania unikatowego połączenia pożądanych własności, w tym wysokiej odporności na ścieranie, odporności na uderzenia mechaniczne, wytrzymałości na ściskanie, wysokiej sprężystości, odporności na

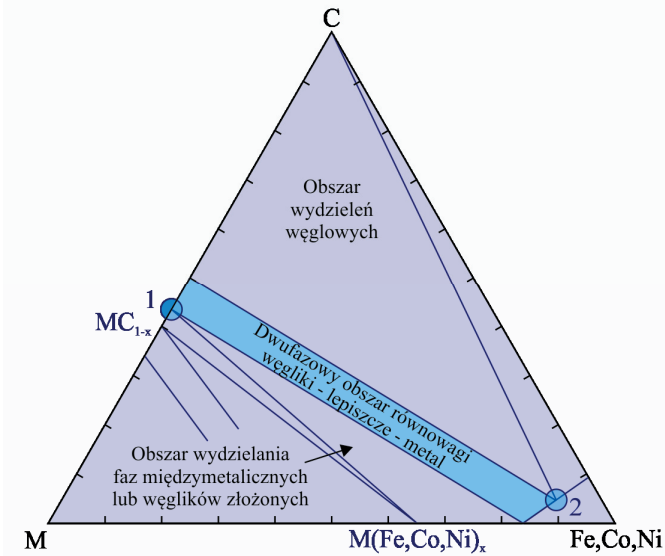
szok termiczny i korozję. Powoduje to rozszerzenie zakresu ich użyteczności, związanej z zapotrzebowaniem współczesnego przemysłu na uniwersalne narzędzia. Decydujący wpływ na szerokie zastosowanie węglików spiekanych spowodowany jest ich strukturą oraz kombinacją wielu pożądaných własności, takich jak twardość i wytrzymałość cechujących węgliki metali trudno topliwych. Korelacja struktura–własności wiąże się m.in. z porowatością, rozmiarem i rozmieszczeniem porów, obecnością wolnego węgla lub niepożądanęj fazy η w strukturze, udziałem objętościowym fazy osnowy i wielkości ziarn węglików metali trudno topliwych oraz możliwej segregacji i dyspersji faz w osnowie [11, 43]. Własności węglików spiekanych nie są wyłącznie uzależnione od składu chemicznego i fazowego węglików, ale także od kształtu i wielkości ziarn oraz udziału objętościowego w strukturze fazy wiążącej (rysunek 2.2) [67-72]. Własności węglików wolframu, takie jak wysoka twardość i związana z nią odporność na ścieranie, wysoka wartość współczynnika sprężystości wzdłużnej, bardzo dobra przewodność cieplna, a także bardzo dobra zwilżalność przez kobalt i nikiel (metale wiążące), decydują o szczególnych cechach użytkowych narzędzi skrawających na bazie WC i metalicznej osnowy, umożliwiając obróbkę w trudnych warunkach pracy. Twardość, wytrzymałość na zginanie i odporność na pęknięcie uważane są za najważniejsze własności charakteryzujące węgliki spiekane. W aplikacjach, gdzie konieczne jest uzyskanie wysokiej odporności na ścieranie powierzchni narzędzia, twardość jest dobrą miarą tej własności.



Rysunek 2.2. Wpływ udziału fazy wiążącej na podstawowe własności mechaniczne węglików spiekanych [72]

Niezwykle istotne jest spiekanie węglików przebiegające z udziałem fazy ciekłej, dlatego ziarna WC powinny cechować się podatnością do rozpuszczania się w metalowej osnowie. Występowanie fazy ciekłej w układach wieloskładnikowych (takich jak WC-Co) powoduje, że struktura materiałów otrzymywanych metodą spiekania z udziałem fazy ciekłej charakteryzuje się niepożądanym rozrostem ziarn. Proces zwany starzeniem Ostwalda (lub także "dojrzewaniem Ostwalda", z ang. "Ostwald ripening") spowodowany jest różnicami w rozpuszczalności faz i zależy od wielkości ziarn [73-76]. Ziarna proszków węglików mogą wykazywać zróżnicowanie wielkości, a tym samym różnicę krzywizn powierzchni dla ziarn mniejszych i większych. Niestabilność ziarn o mniejszej średnicy, w porównaniu z ziarnami większymi, może powodować ich rozpuszczenie się aż do całkowitego zaniku, powodując tym samym wzrost stabilnych dużych ziarn. Efekt ten występuje w układach metastabilnych, w którym nie powstają nowe ziarna w wyniku nukleacji. Niepożądany proces rozrostu ziarn sprzyja podwyższeniu stężenia węgla w spiekany materiał, prowadząc do obniżenia stężenia wolframu rozpuszczonego w fazie wiążącej, a tym samym wpływa na własności mechaniczne, takie jak twardość i ciągliwość fazy wiążącej. Aby zapobiec niekontrolowanemu wzrostowi ziarn w węglkach spiekanych, stosuje się inhibitory rozrostu ziarn węglika wolframu np. VC, TaC, NbC, Cr₃C₂. Najbardziej skutecznym inhibitorem wzrostu ziarna jest VC [3, 4, 56, 57, 133, 134], jednak jego udział w WC-Co jest zazwyczaj ograniczony ze względu na możliwość wydzielenia się kruchych węglików (V, W) C w materiałach typu WC-Co. Ponadto VC jest również najbardziej skutecznym inhibitorem wzrostu ziarna w węglkach z udziałem niklu, jako fazy wiążącej.

Metalem wykorzystywanym jako osnowa w węglkach spiekanych jest najczęściej kobalt. Zastosowanie w osnowie znajduje również nikiel, żelazo, molibden lub ich stopy [3, 4, 11, 63, 78-80, 84]. Metale te powinny tworzyć fazę ciekłą w temperaturze spiekania i przede wszystkim charakteryzować się dobrą zdolnością do zwilżania ziarn węglików, decydując o bezpośrednim kontakcie między ciałem stałym a cieczą, co sprzyja powstawaniu homogenicznego połączenia. W stanie ciekłym kobalt lub inne metale wiążące powinny również wykazywać zdolność do znacznego rozpuszczania fazy węglikowej w temperaturze spiekania i wydzielenia jej w czasie krzepnięcia. Wiedza o wykresach równowagi fazowej węglików i różnych metali wiążących (np. Me-C-Fe,Co,Ni) staje się przydatna i właściwa do wstępnego projektowania kompozytowych materiałów narzędziowych i doboru odpowiedniego



Rysunek 2.3. Diagram fazowy węglików spiekanych [81]

cyklu warunków spiekania, np. zmiana składu fazy wiążącej przez dodatek niklu zmniejsza zawartość węgla niezbędnego do utrzymania stopu w obszarze wolnym od niepożądanego fazy η [43, 80-83, 85]. Dlatego też znajomość wykresów równowagi fazowej węglików spiekanych umożliwia optymalizację ich składu fazowego po spiekaniu i odpowiedniego doboru warunków obróbki cieplnej, zapewniając tym samym prawidłową równowagę w istnieniu faz węglkowych i metalowej fazy wiążącej, bez udziału niepożądanych faz międzymetalicznych (rysunek 2.3, niebieski obszar). Temperatura spiekania powyżej temperatury eutektycznej dla materiałów narzędziowych złożonych z węglków i fazy wiążącej (np. Co, Ni, Fe) oraz stosunkowo wysokie stężenie węgla w roztworze przyczyniają się do uzyskania pożądanej struktury.

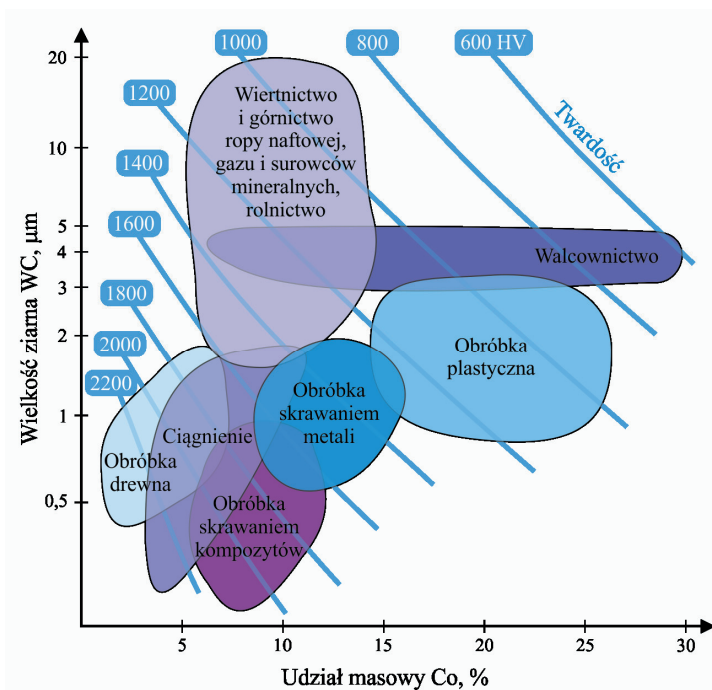
W projektowaniu i doborze narzędzi z węglków spiekanych ważne jest również wykorzystanie map zastosowań (rysunek 2.4), opartych na zależności między wielkością ziarn węglków a udziałem fazy wiążącej.

Współcześnie do wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych wykorzystuje się kombinację pojedynczych węglków (np. WC, TiC, TaC, VC) zmieszanych z węglkami podwójnymi lub potrójnymi, np. (Ti,W)C, (Ti,Ta,W)C, (Ti,Ta,Nb)C, oraz z materiałem wiążącym, w przeciwieństwie do wcześniejszych rozwiązań, gdzie stosowano tylko pojedyncze węgliki np. WC, TiC. Jednym z kierunków badań w obszarze węglków spiekanych jest

optymalizacja składu chemicznego fazy wiążącej, polegająca na częściowym lub całkowitym zastąpieniu kobaltu w wyniku stosowania tańszych i mniej kancerogennych pierwiastków (wykorzystanie stopów układu nikiel-kobalt, żelazo-nikiel-kobalt, nikiel-żelazo oraz molibdenu i chromu) [3, 4, 11, 63, 78-80, 84, 86-88], o porównywalnych lub nawet lepszych własnościach. Kompozyty narzędziowe z osnową zawierającą nikiel lub nikiel-żelazo oraz chrom są wprowadzone do sprzedaży przez najważniejszych producentów narzędzi, np. Kennametal, Sandvik Coromant, a na rynku krajowym również przez firmę Baildonit. Obiecujące wyniki (porównywalne lub nawet lepsze własności) w zakresie własności technologicznych węglików spiekanych z udziałem faz wiążących, bazujących na niklu, żelazie, chromie lub ich mieszaninach potwierdzają zasadność zainteresowania tym kierunkiem badań.

Rozwój materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych jest determinowany między innymi przez dostawy surowców, czynniki ekonomiczne oraz rosnące zapotrzebowanie rynku na specjalne materiały o zdefiniowanych i zoptymalizowanych własnościach [43].

Poza czynnikami technologicznymi i ekonomicznymi, związanymi m.in. ze wzrastającą ceną głównych składników węglików spiekanych, tj. kobaltu i wolframu oraz poszukiwaniem



Rysunek 2.4. Mapa zastosowań węglików spiekanych w zależności od wielkości ziarna WC i udziału fazy wiążącej [11, 72]

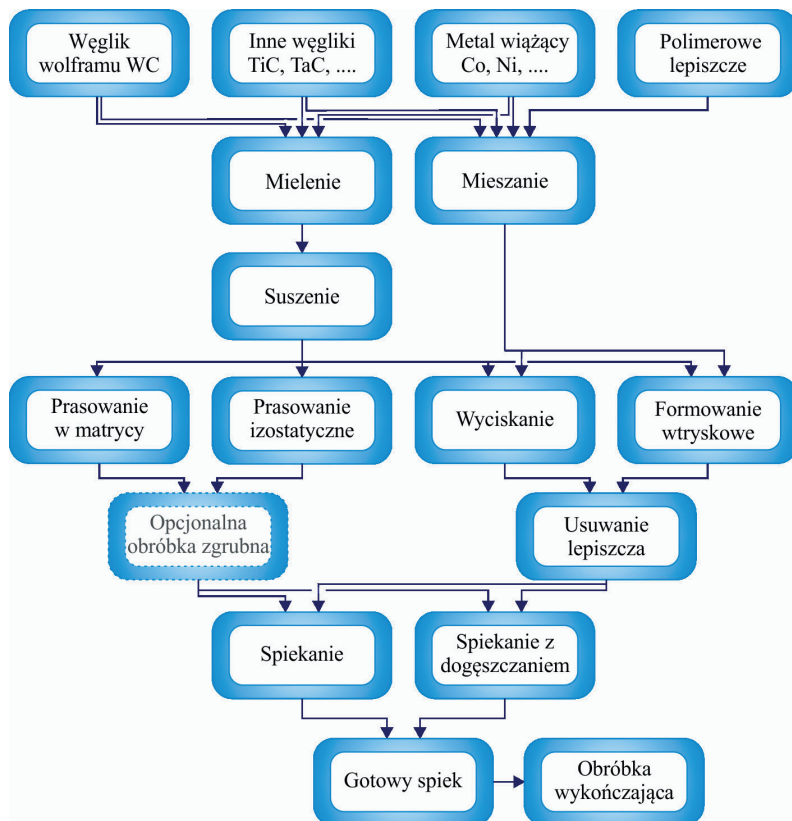
ich tańszych zamienników, istotnym czynnikiem jest stwierdzona kancerogenność kobaltu i węglików, a przede wszystkim niebezpieczne dla zdrowia połączenie WC-Co, które wywołuje alergie i choroby śródmiąższowe płuc w wyniku długotrwałego wdychania cząstek metali [89].

Produkowane obecnie materiały narzędziowe najczęściej poddaje się obróbce powierzchniowej, polegającej na nanoszeniu przeciwzużyciowych powłok z wykorzystaniem metod PVD i CVD. Ponadto do produkcji węglików spiekanych, oprócz powszechnie stosowanej metalurgii proszków, wykorzystuje się również inne technologie, np. spiekanie pod ciśnieniem z ogrzewaniem indukcyjnym, wyciskanie prętów i tulejek z proszków z dodatkiem plastyfikatorów oraz odlewanie w zawieszynie.

2.2. Technologia formowania wtryskowego proszku

Szybko rozwijająca się technika i technologia stwarza konieczność stałego podnoszenia wymagań stawianych materiałom inżynierskim, w tym również materiałom narzędziowym w zakresie własności eksploatacyjnych. Nowoczesne materiały narzędziowe, ze względu na charakter ich pracy oraz złożoność mechanizmów zużycia, na które są narażone powierzchnie robocze narzędzi, powinny charakteryzować się m.in. wysoką twardością i odpornością na zmęczenie mechaniczne oraz cieplne, odpornością na zużycie w warunkach pracy m.in. w wysokiej temperaturze, dobrą stabilnością krawędzi skrawających, a także dużą wytrzymałością na zginanie, ściskanie i rozciąganie.

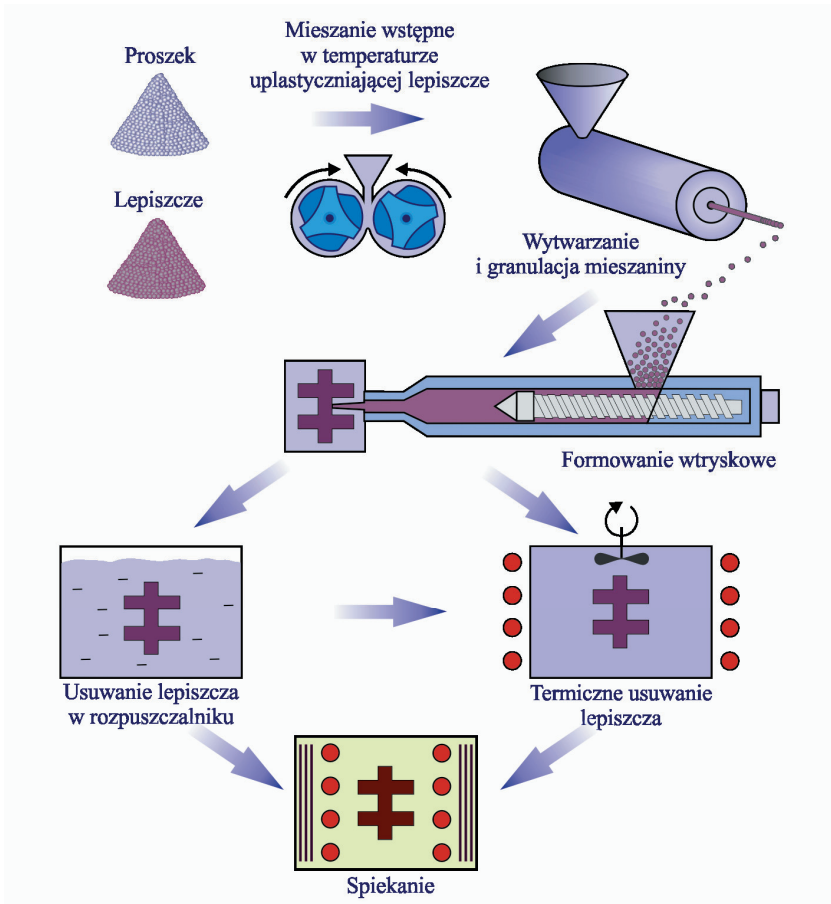
Metalurgia proszków znajduje szerokie zastosowanie w produkcji spiekanych materiałów narzędziowych (rysunek 2.5), takich jak stale szybko tnące, węglkostale, węgliki spiekane, cermetale i spieki ceramiczne, niemożliwych do wytworzenia innymi sposobami. Obserwowany dynamiczny rozwój tej metody wytwarzania wynika z faktu, że spełnia ona zapotrzebowanie przemysłu na nowe tworzywa konstrukcyjne i narzędzia oraz na innowacyjne technologie wytwarzania produktów o kształcie i wymiarach maksymalnie zbliżonych do oczekiwanych. Nowoczesne technologie umożliwiają kształtowanie produktów z proszków metali, ceramiki i polimerów, o wymaganych własnościach mechanicznych, fizycznych i eksploatacyjnych gotowych produktów, a dowolność w projektowaniu składników mieszanek proszkowych pozwala na wytwarzanie zróżnicowanych, nowych materiałów inżynierskich. Istotnym ograniczeniem w stosowaniu klasycznej metalurgii proszków jest niestety to, że nie umożliwia ona wytwarzania narzędzi o skomplikowanych kształtach.



Rysunek 2.5. Metody wytwarzania materiałów narzędziowych metodą metalurgii proszków

Natomiast techniki formowania wtryskowego proszku umożliwiają wytwarzanie stosunkowo małych elementów o skomplikowanych kształtach i rozwiniętej powierzchni. Metody kształtowania plastycznych mieszanin polimerowo-proszkowych, przez formowanie wtryskowe lub wytłaczanie, zbliżone są do technologii formowania polimerów termoplastycznych. Powder Injection Moulding (PIM) [12, 13, 90-103], czyli formowanie wtryskowe proszku to proces technologiczny, w którym mieszanka polimeru oraz proszków materiałów nieorganicznych jest podawana do cylindra wyposażonego w ślimak, który, obracając się, przemieszcza podgrzewaną mieszkę do końcowej części ślimaka. W przeciwnym końcu cylindra tworzy się ciśnienie, wypychające ślimak z powrotem do cylindra, aż do osiągnięcia wymaganej objętości materiału podawanego, po czym następuje wtryskiwanie gęstwy polimerowo-proszkowej do formy kształtującej. Krucha kształtka poddawana jest dalszej obróbce, czyli nagrzewaniu z małą szybkością, a następnie długiemu wygrzewaniu w celu

częściowej lub zupełnej depolimeryzacji. Kolejnym etapem jest spiekanie, a odpowiedni dobór warunków procesu spiekania pozwala na uzyskanie gęstości materiału zbliżonej do gęstości teoretycznej oraz osiągnięcie wymaganej twardości, trwałości i udarności wytwarzanych tą metodą produktów. Wytworzony produkt po spiekaniu jest elementem właściwie "gotowym" i nie wymaga dalszej obróbki końcowej, np. szlifowania. Schemat formowania wtryskowego proszku przedstawiono na rysunku 2.6 [91, 93].



Rysunek 2.6. Schemat formowania wtryskowego proszku [91, 93]

Niezwykle istotnym w formowaniu wtryskowym proszku jest przygotowanie wymaganego składu mieszaniny: proszku nieorganicznego (metalicznego i/lub ceramicznego) z odpowiednio dobranym lepiszczem. Jednorodna mieszanina powinna charakteryzować się wymaganymi własnościami reologicznymi i umożliwiać wtrysk do matrycy. W celu nadania niezbędnej

niskiej lepkości wtryskiwanej mieszance, umożliwiając jej transport i formowanie oraz całkowite wypełnienie matrycy, stosuje się lepiszcza złożone z kilku składników.

Głównym składnikiem lepiszcza są polimery, np. polipropylen, polietylen, parafina lub wodne roztwory metylocelulozy, a także składniki pomocnicze, np. kwas stearynowy, działający jako środek powierzchniowo czynny, wspomagający formowanie i polepszający zwilżalność nieorganicznego proszku przez główny składnik. Odpowiedni udział metalicznego lub ceramicznego proszku w stosunku do lepiszcza zależy między innymi od powierzchni właściwej i kształtu cząstek nieorganicznego proszku oraz własności lepiszcza [93, 98, 105-110].

W technologii formowania wtryskowego ważne jest usuwanie lepiszcza (określane także jako degradacja, odparafinowanie lub depolimeryzacja) i końcowe spiekanie [88, 111-121]. W metodzie formowania wtryskowego stosuje się najczęściej dwie lub nawet więcej technik degradacji wieloskładnikowego lepiszcza. Najczęściej stosuje się degradację cieplną do usuwania składników głównych, służących jako lepiszcze, tj. polimerów odpowiedzialnych za utrzymywanie założonego kształtu kompozytu do wysokiej temperatury.

Temperatura degradacji cieplnej głównego składnika lepiszcza – polimeru, np. polipropylenu powinna być możliwie jak najwyższa, natomiast składniki pomocnicze, np. parafina, powinny być usuwane w niższej temperaturze, w wyniku degradacji rozpuszczalnikowej lub katalitycznej (tablica 2.1) [88, 90, 95, 122]. Końcowym etapem jest proces spiekania, który, zapewniając właściwe połączenie między cząstkami, decyduje o wysokich własnościach użytkowych produktu. Spiekanie proszków formowanych wtryskowo może przebiegać w temperaturze 1200-1600°C z udziałem fazy ciekłej lub w fazie stałej [45, 88, 117, 123-127]. Podczas spiekania następuje usunięcie porów, czemu towarzyszy wzrost gęstości kształtki w wyniku ścisłego przylegania między cząstkami, powodując skurcz i zmniejszenie wymiarów zazwyczaj od 14 do 20%. W związku z tym kształtka przed spiekaniem musi być przewymiarowana, aby skompensować skurcz, jaki występuje po spiekaniu [127-129]. Produkty wytwarzane w technologii wtryskowej proszku po spiekaniu cechują się gęstością w zakresie od 95% do 99,5% gęstości teoretycznej, zapewniając tym samym lepsze własności mechaniczne i korozyjne w porównaniu do własności produktów wytwarzanych metodą klasycznego prasowania i spiekania. Rozwój technologii formowania wtryskowego proszku ściśle związany jest z technologią przetwórstwa polimerów.

Tablica 2.1. Porównanie głównych technik usuwania lepiszcza [88]

Techniki usuwania lepiszcza	Cechy charakterystyczne	Zalety	Wady
ciepłna	Powolne nagrzewanie kształtki do temperatury topnienia lub degradacji z ciągłym przepływem gazu w celu usunięcia lepiszcza.	Proces jednoetapowy, bez konieczności obróbki produktu między degradacją a spiekaniem (możliwe jest usunięcie wilgoci). Niski koszt instalacji. Stosowane do szerokiej gamy lepiszczy.	Miękkie (poddające się) lepiszcze powoduje wypaczanie kształtki. Słaba kontrola wymiarowa i stosunkowo powolny proces (do 60 h). W przypadku stosowania knota ("wick") problem z jego oddzieleniem.
rozpuszczalnikowa	Kształtkę umieszcza się w rozpuszczalniku w stanie gazowym lub płynnym w celu usunięcia lepiszcza przez rozpuszczanie.	Składniki pozostają odporne na reakcje chemiczne. Niska temperatura degradacji minimalizuje wady i zniekształcenia. Szybsze niż termiczne usuwanie lepiszcza (ok. 6 h).	Niebezpieczne rozpuszczalniki mogą powodować zagrożenia środowiskowe. Kosztowna aparatura. Wymagane suszenie przed spiekaniem, jeśli stosowany jest płynny rozpuszczalnik.
katalityczna	Podgrzana kształtka umieszczona jest w atmosferze zawierającej katalizator stosowany do depolimeryzacji lepiszcza i usunięciu monomerów. Lepiszczce przechodzi ze stanu stałego w gaz.	Szybki proces (4-6h), który pozytywnie wpływa na elementy o grubym i cienkim przekroju. Pozwala na bardzo dobre zachowanie kształtu.	Możliwe jest zagrożenie środowiska naturalnego kwasami i produktami ich rozkładu. Wymagana jest utylizacja produktów gazowych w celu uniknięcia zagrożenia zdrowia i środowiska.

W kilka lat po pojawieniu się na rynku w latach dwudziestych ubiegłego wieku pierwszych polimerów termoplastycznych: polietylenu i polipropylenu, zastosowano do ich formowania wtryskarki tłokowe, a już w 1930 roku w USA i Niemczech podjęto próby wykorzystania technologii wtryskiwania do produkcji elementów ceramicznych świec zapłonowych. Na początku 1960 roku, wykorzystując technologię formowania wtryskowego proszku, formowano naczynia stołowe. Jednak do lat siedemdziesiątych nie obserwowano szybkiego rozwoju technologii formowania wtryskowego proszku, a opóźnienie w czasie między próbami z 1930 roku i produkcją w latach siedemdziesiątych związane było z brakiem możliwości wdrożenia systemów kontrolnych w tej technologii wytwarzania. Dopiero wraz z rozwojem mikroprocesorów w wyraźny sposób poprawiły się zdolności produkcyjne firm wytwarzających produkty technologią formowania wtryskowego proszku [13]. Pierwsze publikacje naukowe i patenty, dotyczące formowania wtryskowego proszku, datowane są na lata czterdzieste ubiegłego wieku i dotyczą głównie formowania ceramiki. Pierwszy patent z zakresu formowania metali pt.: "Method of injection molding powder metal parts" został zgłoszony w 1976 roku przez

Ronalda Riversa [13]. W kolejnych latach obserwowano wyraźny wzrost zainteresowania różnych gałęzi przemysłu wykorzystaniem formowania wtryskowego proszków metali oraz licznych rozwiązań patentowych w tym zakresie. Wieloaspektowe wymagania klientów i odbiorców stawiane produktom o specjalnych własnościach mogą być realizowane obecnie dzięki zastosowaniu technologii formowania wtryskowego ceramiki lub metali. Szacuje się, że około 80% zdolności produkcyjnej technologii formowania wtryskowego proszku jest związana z formowaniem wtryskowym metali. Rosnące zainteresowanie produktami wytwarzanymi technologią formowania wtryskowego ceramiki lub metali można odnotować w różnych gałęziach przemysłu, np. w produkcji broni palnej, komputerów, telefonów komórkowych, elementów samochodowych lub narzędzi. Według danych statystycznych z roku 2010 31% udział w branży PIM należy do firm amerykańskich, 28% europejskich, 37% azjatyckich, a reszta świata to 4%, o łącznej wartości sprzedaży wynoszącej 1,1 miliarda USD w 2010 roku. Szacuje się roczny wskaźnik wzrostu w wysokości 13,9%, a prognoza sprzedaży to 1,9 miliardów USD w roku 2014. Niestety technologia formowania wtryskowego proszku nie jest w Polsce szeroko spopularyzowana i stosowana. W kraju wytwarza się głównie elementy ceramiczne wykorzystywane w przemyśle elektronicznym, włókienniczym, na elementy maszyn i urządzeń, dysze do urządzeń spawalniczych i rolnictwa, a także metalowe elementy, np. ze stali odpornych na korozję [98, 105]. Niewątpliwie barierą mogą być koszty inwestycyjne związane z uruchomieniem tej technologii.

Pomimo stosunkowo niewielkiego, czteroprocentowego udziału w globalnym rynku produktów otrzymywanych przy użyciu technologii formowania wtryskowego proszku, wytwarzanie nowoczesnych materiałów narzędziowych, zwłaszcza stali, węglików spiekanych i cermetali cieszy się dużym zainteresowaniem [12, 13, 90-92, 95, 96, 98, 103, 130-149]. Proste kształty narzędzi z węglików spiekanych, jakie uzyskuje się przez formowanie w matrycach jednoosiowych, ograniczają ich zastosowanie i często wymuszają konieczność stosowania narzędzi ze stali szybko tnących, mniej odpornych na zużycie ściernie lub też narzędzi składanych. Materiał wsadowy, stosowany do produkcji węglików spiekanych w postaci proszków węglików i osnowy metalicznej, jest relatywnie tani, w porównaniu np. do super-twardych materiałów narzędziowych, stąd nie jest konieczne stosowanie węglików spiekanych jako narzędzi składanych, zwłaszcza w przypadku narzędzi o niewielkich rozmiarach. Zastosowanie technologii formowania wtryskowego proszków faz węglikowych z użyciem lepiszczy polimerowych, jako technologii wysoko opłacalnej, stanowi podstawę do

otrzymywania szerokiej gamy uniwersalnych materiałów narzędziowych z węglików spiekanych o złożonych kształtach, niskiej masie i tym samym pozwala na uzyskiwanie wielu korzyści technologiczno-organizacyjnych:

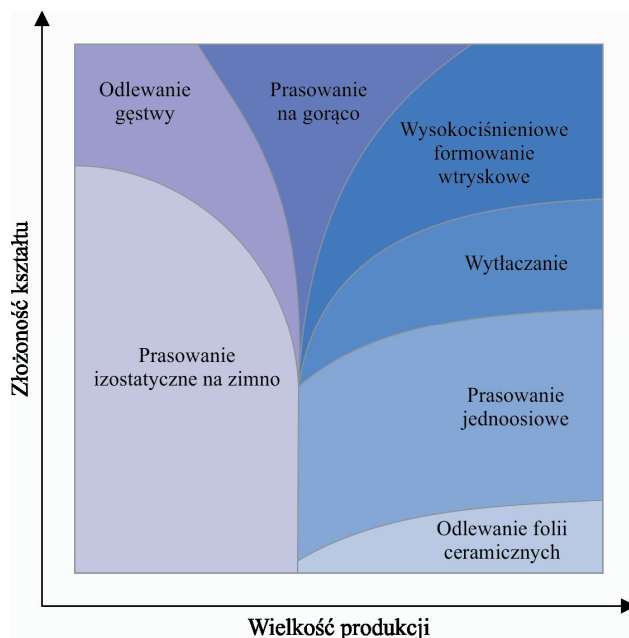
- możliwość otrzymywania produktów kompozytowych o dokładnym odwzorowaniu kształtu i wysokiej jakości powierzchni (near-net-shape),
- adaptację technologii do masowej skali produkcji,
- dowolną zmienność fazy węglikowej i materiału osnowy,
- wysoką wydajność technologii przy relatywnie niskich kosztach wytwarzania.

W tabelicy 2.2 przedstawiono porównanie głównych metod wytwarzania produktów z proszków o kształtach i wymiarach zbliżonych do końcowych.

Tablica 2.2. Porównanie wytwarzania produktów różnymi technologiami [149, 150]

Cecha	Konwencjonalne prasowanie i spiekanie	Formowanie wtryskowe metali	Izostatyczne dogęszczanie na gorąco	Obróbka plastyczna – kucie
Wielkość elementu	średnia	mała	duża	średnia
Stopień złożoności kształtu	wysoki	najwyższy	bardzo wysoki	wysoki
Wskaźnik produkcji	wysoki	dobry	niezadawalający	wysoki
Wielkość produkcji	>5000	>5000	1-1000	>10 000
Dokładność wymiarowa	najwyższa	bardzo dobra	niezadawalająca	bardzo dobra
Gęstość	zadawalająca	bardzo dobra	wysoka	wysoka
Koszt	niski	średni	wysoki	niski

Ewidentne zalety formowania wtryskowego polimerów przemawiają za wytwarzaniem materiałów metalowych, ceramicznych i kompozytowych tą metodą, ponieważ umożliwia ona produkcję elementów "na gotowo". Wykorzystanie technologii formowania wtryskowego proszku do formowania metali oraz ceramiki zapewnia szeroki potencjał aplikacyjny i stwarza możliwości wytwarzania masowego produktów o skomplikowanych kształtach, małej masie i rozbudowanej powierzchni, co w przypadku innych metod wytwarzania materiałów spiekanych jest wyjątkowo trudne lub niemożliwe (rysunek 2.7).



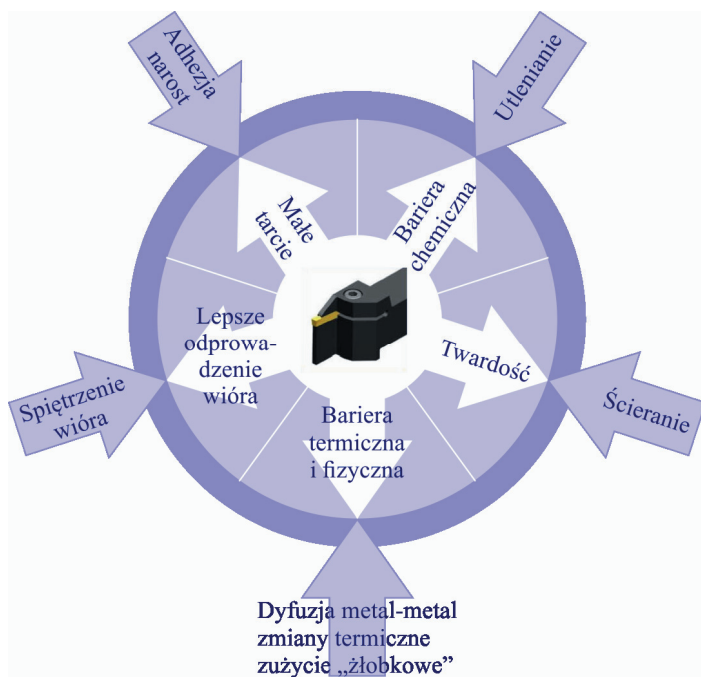
Rysunek 2.7. Obszary zastosowań różnych technologii wytwarzania ceramiki w zależności od skali produkcji i złożoności geometrycznej produktu [151, 152]

Dodatkowym atutem tej metody jest niewątpliwie możliwość pominięcia obróbki plastycznej, ubytkowej lub wykończającej oraz związane z tym korzyści ekonomiczne i ekologiczne. Mimo wielu zalet stosowanie metody formowania wtryskowego proszku może wiązać się z pewnymi problemami, związanymi między innymi z wymogiem precyzyjnego doboru poszczególnych składników głównych i pomocniczych o wymaganych własnościach reologicznych, występowaniem licznych wad w strukturze kształtek w wyniku źle dobranych parametrów wtrysku, usuwaniem lepiszcza, ograniczeniami w gabarytach wytwarzanych produktów lub też ze względu na wysoki koszt matryc.

Reasumując można stwierdzić, że metoda formowania wtryskowego należy do intensywnie rozwijających się metod formowania ceramiki, metali i kompozytów, zapewniając wytwarzanie w skali masowej elementów konstrukcyjnych i narzędzi, cechujących się dużą złożonością, dokładnością i spełniających zapotrzebowanie rynku na produkty wytwarzane "na gotowo". Bezspornie największą zaletą technologii formowania wtryskowego proszku jest możliwość wytworzenia narzędzia skrawającego o złożonej geometrii, w jego ostatecznej formie, jaką założono, zgodnie z wymogami technologii "Near-Net-Shape" bez konieczności obróbki wykończającej, np. szlifowania i ostrzenia przed nanoszeniem powłok [139].

2.3 Współczesne znaczenie powłok nanostrukturalnych

Materiały narzędziowe powinny sprostać bardzo wysokim wymaganiom, aby mogły pracować w trudnych warunkach, takich jak wysoka temperatura, duże naciski jednostkowe, które na powierzchniach roboczych mają często charakter dynamiczny. W celu zapewnienia wysokich własności eksploatacyjnych współczesnym materiałom narzędziowym, warstwa wierzchnia narzędzi powinna spełniać wiele cech: charakteryzować się pożądaną strukturą i składem chemicznym, wysoką twardością, niską wartością współczynnika tarcia oraz odpowiednim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej w stosunku do materiału podłoża, niską chropowatością powierzchni i wykazywać stabilność własności wraz ze wzrostem temperatury pracy (rysunek 2.8). Postęp w dziedzinie zwiększania trwałości materiałów narzędziowych, znajdujących swoje zastosowanie w wysokowydajnych technologiach obróbkowych, dokonuje się głównie przez upowszechnianie technik nanoszenia cienkich, twardych powłok zapobiegających przedwczesnemu zużyciu się powierzchni narzędzi. Nanoszenie przeciwzużyciowych powłok różnymi metodami, m.in. fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej na materiały narzędziowe, jest jednym z najistotniejszych osiągnięć inżynierii powierzchni [7, 8, 16-19, 22, 24, 28, 29, 32, 35-42, 153-167]. Efektywność wykorzystania technik nanoszenia cienkich, twardych powłok, które najczęściej są związkami węgla, azotu, boru, tlenu oraz metali przejściowych, wynika z możliwości zaprojektowania i wykonania systemu trudno topliwych warstw, o pożądanych własnościach, o niskim powinowactwie chemicznym z materiałem obrabianym, zdolnych do przenoszenia znacznych obciążeń. Materiały tworzące różnego typu powłoki można podzielić na trzy grupy różniące się między sobą charakterem wiązań atomowych w nich występujących: o wiązaniach ceramicznych, kowalencyjnych lub jonowych. Materiały tworzące powłoki nie wykazują czystych wiązań, lecz charakteryzują się wiązaniami mieszanymi, o złożonej kombinacji wzajemnych oddziaływań: niemetal–niemetal, niemetal–metal, metal–metal, a specyficzne ich własności uwarunkowane są rodzajem dominującego wiązania atomowego. Żadna z grup materiałów nie zapewnia uzyskania powłok o uniwersalnych własnościach, stąd stale obserwowane są działania w kierunku projektowania odpowiedniego składu chemicznego i układu poszczególnych warstw oraz doboru metody ich nanoszenia, zapewniających wymagane własności użytkowe narzędzi przeznaczonych do konkretnych zastosowań [2, 8, 14-19, 168-187].

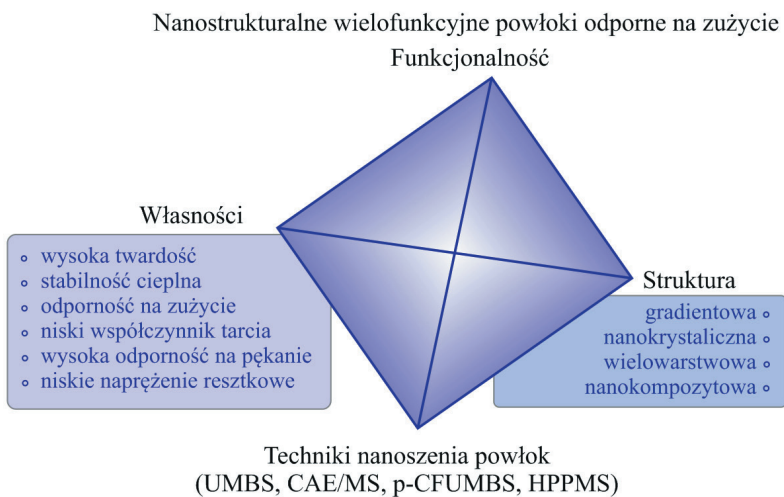


Rysunek 2.8. Efekty stosowania przeciwzużyciowych powłok na narzędziach wg firmy Oerlikon Balzers Coating

Powszechnie stosowane powłoki pierwszej generacji typu TiN, TiC, drugiej generacji oparte na węglikoazotku tytanu Ti(C,N), azotku aluminium i tytanu (Ti, Al)N, azotku chromu CrN i wreszcie trzeciej generacji, wieloskładnikowe i/lub kilkuwarstwowe, bardzo często wykazują niewystarczające własności użytkowe, konieczne do spełnienia ciągle wzrastających wymagań odnośnie do wysokowydajnych narzędzi. Dlatego ciągle poszukuje się powłok o specjalnym układzie warstw, przez dobór składu chemicznego, grubości, jak i techniki nanoszenia, spełniających oczekiwane własności w całym jej przekroju. Rozwiązania problemu zapewnienia przeciwzużyciowym powłokom wielu oczekiwanych własności, nie tylko w strefie kontaktu powłoka–materiał obrabiany, ale także w wewnętrznej strefie powłoki, a przede wszystkim w strefie przejściowej między powłoką i podłożem, upatruje się w zastosowaniu czwartej generacji powłok: nanostrukturalnych i/lub gradientowych [7, 8, 22, 35, 38, 153, 159, 161, 167, 168, 184, 188-213]. Rosnące zainteresowanie w ostatnich latach powłokami gradientowymi oraz w nanoskali wynika z możliwości syntezy materiałów o unikatowych własnościach fizykochemicznych (optycznych, magnetycznych, mechanicznych, chemicznych lub trybologicznych) [7, 8, 154, 180, 184, 213-215]. Projektowanie

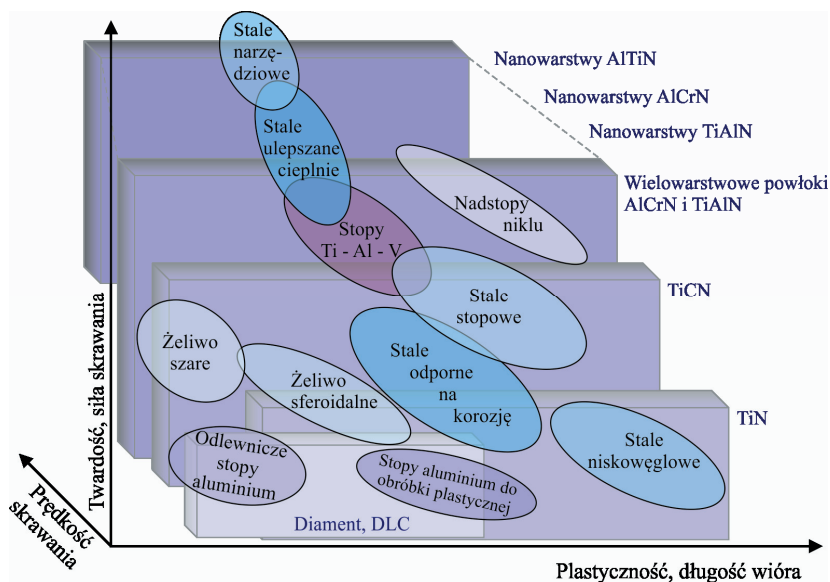
powłok związane jest z wieloma aspektami, które należy wziąć pod uwagę, np. wielkość ziarn, energia jonów, grubość poszczególnych warstw, energia powierzchniowa, tekstura, charakter wzrostu warstw, naprężenia. Czynniki te determinują odpowiedni dobór materiałów, metody nanoszenia i jej warunków do zapewnienia pożądanych własności powłok wytwarzanych do dedykowanych zastosowań. Istotna jest również korelacja między techniką nanoszenia, strukturą, własnościami i funkcjonalnością nanostrukturalnych powłok wytwarzanych różnymi metodami, np. z niezbalansowanym rozpylaniem magnetrionowym (UBMS), hybrydowym systemem katodowego odparowania łukowego (CAE) i rozpylania magnetrionowego (MS), impulsowym zamkniętym niezbalansowanym polem magnetrionowym (p-CFUBMS) oraz impulsowym rozpylaniem magnetrionowym o dużej mocy (HPPMS) (rysunek 2.9).

Bardzo pomocne w przypadku obróbki skrawaniem może być wykorzystanie tzw. map zastosowań różnych powłok, opartych na zależności między prędkością skrawania a twardością i plastycznością (rysunek 2.10). Duże zainteresowanie ośrodków badawczych i przemysłu gradientowymi i nanostrukturalnymi powłokami związane jest z ich ekstremalnie wysokimi własnościami, w tym wyjątkowo wysokimi własnościami mechanicznymi, a zwłaszcza trybologicznymi, jak np. supertwardością, dużą odpornością na zużycie, niskim współczynnikiem tarcia oraz dużą odpornością na zmęczenie i korozję.

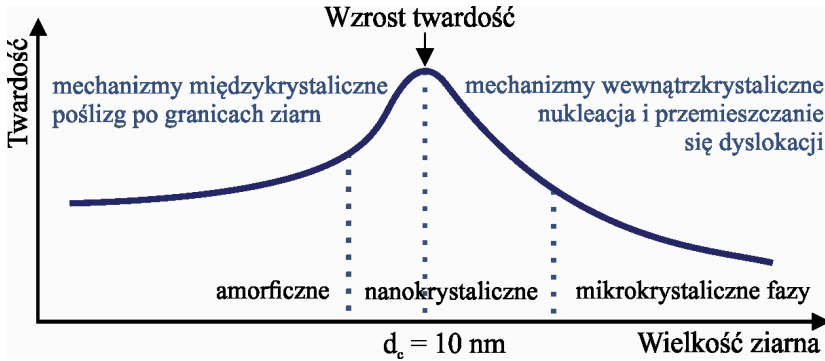


Rysunek 2.9. Korelacja między techniką nanoszenia, strukturą, własnościami i funkcjonalnością nanostrukturalnych powłok [207]

Podobnie jak w przypadku materiałów polikrystalicznych, zgodnie z zależnością Halla-Petcha, wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziarn do skali nanometrycznej można spodziewać się silnego wzrostu wytrzymałości i twardości powłok oraz oczekiwać ich wysokich własności użytkowych (rysunek 2.11). Za zwiększenie twardości powłok odpowiedzialne są mechanizmy, takie jak odkształcenie plastyczne, siły spójności między atomami, makronapężenia ściskające, powstałe w trakcie formowania powłoki oraz rozdrobnienie ziarna. Efekt maksymalnego wzrostu twardości obserwuje się w przypadku zmniejszenia wielkości ziarn do wartości krytycznej około 10 nm, spowodowanej umacniającą rolą granic ziarn, które stanowią bariery dla ruchu dyslokacji. W przypadku dalszego zmniejszenia wielkości ziarn <10 nm następuje jednak spadek twardości materiału, ze względu na występowanie odwrotnej zależności Halla-Petcha. Dominującym mechanizmem odkształcenia w tym przypadku są lokalne procesy przemieszczania (przeskoki) atomów zachodzące wewnątrz granic ziarn, ściśle zdeterminowane wielkością nanoziarn [209, 210, 216-218]. Oznacza to, że możliwe staje się projektowanie własności materiałów, w tym także powłok przez "wybór mechanizmu" odkształcenia, determinowanego wielkością ziarna odniesioną do rozmiaru krytycznego [219]. Zmianę twardości materiału w zależności od dominującego procesu odkształcenia oraz od wielkości ziarn przedstawiono na rysunku 2.11 [209, 211, 212].



Rysunek 2.10. Mapa zastosowań powłok do obróbki ubytkowej różnych materiałów [15]



Rysunek 2.11. Wykres zależności twardości materiałów w funkcji wielkości ziarna [209, 211, 212]

Wytwarzanie nanokompozytowych powłok przebiega zgodnie z dwoma systemami:

- pierwszym, opartym na modelu: nanokrystaliczna faza nc-MeX/twarda faza,
- drugim, opartym na modelu: nanokrystaliczna faza nc-MeX/miękka faza.

Nanokrystaliczne i/lub amorficzne warstwy mogą być tworzone między fazą krystaliczną a amorficzną (nc-/a-), między dwoma fazami krystalicznymi (nc-/nc-) lub wtedy, gdy dwa ziarna tego samego materiału cechują się różnymi kierunkami krystalograficznymi. Mnogość możliwych do opracowania nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok opartych na azotkach metali przejściowych (nc-MeX), np. TiAlN, CrN, VN, ZrN, węglkach, np. TiC, VC, WC, borkach, np. TiB₂, TiB, CrB₂ lub tlenkach Al₂O₃, TiO₂, rozmieszczonych w krystalicznej (nc-) lub w amorficznej osnowie (a-), np. Si₃N₄, C, zapewnia szerokie perspektywy projektowania i wytwarzania zróżnicowanych układów warstw na praktycznie dowolnym podłożu, spełniając tym samym zapotrzebowanie różnych gałęzi przemysłu na produkty o unikatowych właściwościach i przeznaczonych do ściśle określonych zastosowań.

Analiza problemu użyteczności różnych metod PVD nie dowodzi jednoznacznej oceny, która z metod nanoszenia powłok jest zdecydowanie najlepsza. Metody fizycznego osadzania z fazy gazowej, w szczególności zmodyfikowane nowoczesne metody katodowego odparowania łukowego (np. CAE LARC) [2, 14, 15, 22, 24, 39, 41, 162, 167, 190-192, 206, 220-230], umożliwiają nanoszenie na materiały narzędziowe przeciwzuzyciowych powłok złożonych z wielu nanowarstw i o nanometrycznej wielkości ziarn lub kompozytowej strukturze. Od ponad dekady katodowe odparowanie łukowe szeroko stosowane jest do nanoszenia różnych rodzajów przeciwzuzyciowych powłok na narzędziach do obróbki ubytkowej, charakteryzujących się wysoką odpornością na ścieranie i utlenianie w podwyższonej

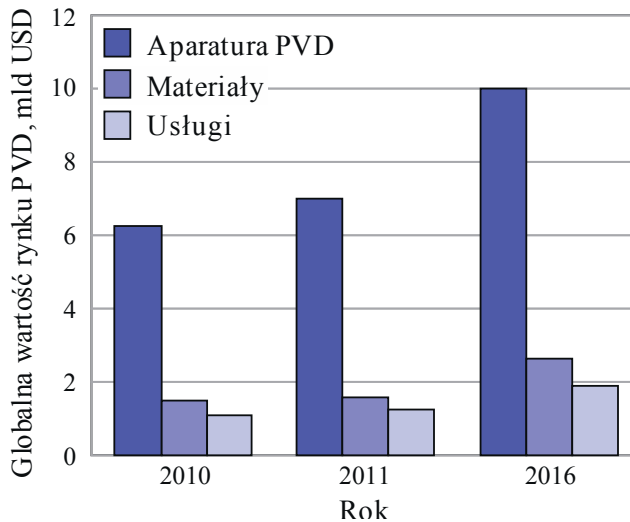
temperaturze lub do zastosowań, gdzie czynnikiem decydującym jest odporność na korozję. Katodowe odparowanie łukowe charakteryzuje się kombinacją wielu pożądaných cech, np. dużą szybkością nanoszenia, wysokim stopniem jonizacji (30-100%) i wysoką energią jonów (20-120 eV), co sprawia, że metoda ta jest wszechstronnie wykorzystywana do modyfikacji warstwy wierzchniej. Ponadto w metodach katodowego odparowania łukowego istnieje możliwość jonowego oczyszczenia podłoża w komorze, jego aktywacja, a także możliwość odparowania w atmosferze mieszaniny gazów reaktywnych oraz tworzenie dyfuzyjnej strefy przejściowej między warstwą i podłożem, zapewniającej silne związanie i wysoką adhezję do podłoża. Silna adhezja warstw do podłoża i poszczególnych międzywarstw do siebie jest warunkiem koniecznym w większości zastosowań trybologicznych. Inną, również ważną zaletą katodowego odparowania łukowego jest stosowanie w jednej komorze kilku katod wykonanych z różnych materiałów, a tym samym konstruowanie złożonych powłok o zróżnicowanym składzie chemicznym.

Koncepcja opracowania i wytworzenia narzędzi o wymaganych własnościach warstwy wierzchniej i rdzenia jest możliwa dzięki wykorzystaniu potencjału hybrydowych technologii, jakie stwarzają nowoczesne technologie formowania wtryskowego proszku oraz modyfikowane technologie nanoszenia powłok, co pozwala na wyraźne podwyższenie ich własności użytkowych. Zastosowanie formowania wtryskowego proszku z użyciem lepiszczy polimerowych, jako technologii wysoko opłacalnej, o wysokiej wydajności przy relatywnie niskich kosztach wytwarzania, stanowi podstawę do otrzymywania szerokiej gamy materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych o dowolnej zmienności faz węglkowych i materiału osnowy, charakteryzujących się dokładnym odwzorowaniem kształtu. Z kolei możliwości konstruowania powłok, wynikające ze wzajemnego oddziaływania między metodą nanoszenia, własnościami i wydajnością wytworzonego układu, pozwalają przez odpowiedni ich dobór tworzyć powłoki charakteryzujące się oczekiwanymi własnościami użytkowymi. Wybór powłok uwarunkowany jest ograniczeniami, jakie stawiają im mechanizmy zużycia cieplnego, mechanicznego lub korozyjnego, decydujące o uszkodzeniu narzędzia.

3. Teza, cel i zakres pracy

3.1. Geneza pracy

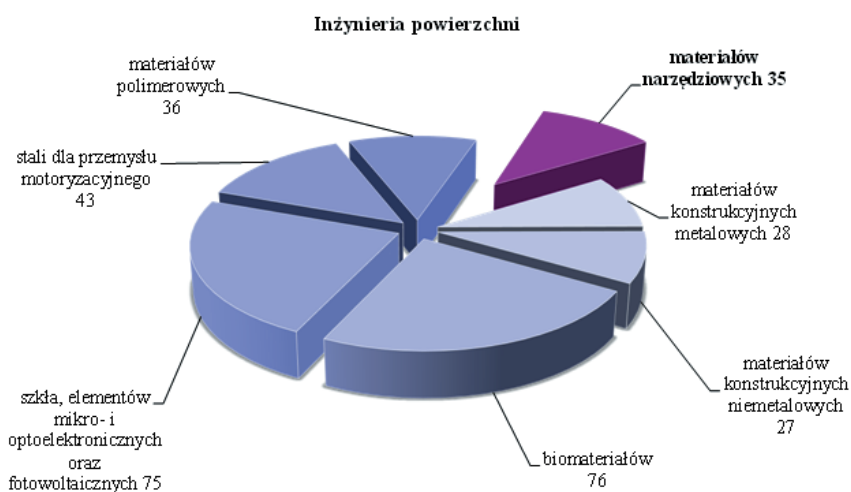
Rozwój współczesnej nauki i techniki umożliwia realizację wymagań, jakie stawia się współczesnym materiałom inżynierskim, w tym również spiekany materiał narzędziowym. Coraz wyższa temperatura pracy, wysokie i złożone obciążenia, eksploatacja w warunkach agresywnych środowisk i zmiennych obciążeń, stwarzają konieczność ulepszenia istniejących lub opracowania nowych materiałów, o wysokich własnościach fizykochemicznych, eksploatacyjnych oraz cechujących się dużą trwałością i łatwością wytwarzania. Osiągnięcie wymaganego wysokiego poziomu własności użytkowych w większości przypadków wiąże się z koniecznością udoskonalenia dostępnych technologii wytwarzania lub opracowania nowych. Nowoczesnym kierunkiem badań jest wykorzystanie techniki formowania wtryskowego proszku w celu wytwarzania spiekanych materiałów narzędziowych. Techniki formowania i spiekania proszków dają szerokie możliwości doboru składu chemicznego produkowanych materiałów narzędziowych. Z drugiej strony postęp w zakresie wytwarzania i zwiększania trwałości eksploatacyjnej elementów konstrukcyjnych i narzędzi, znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach życia, dokonuje się w głównej mierze dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystaniu technik nanoszenia cienkich powłok.



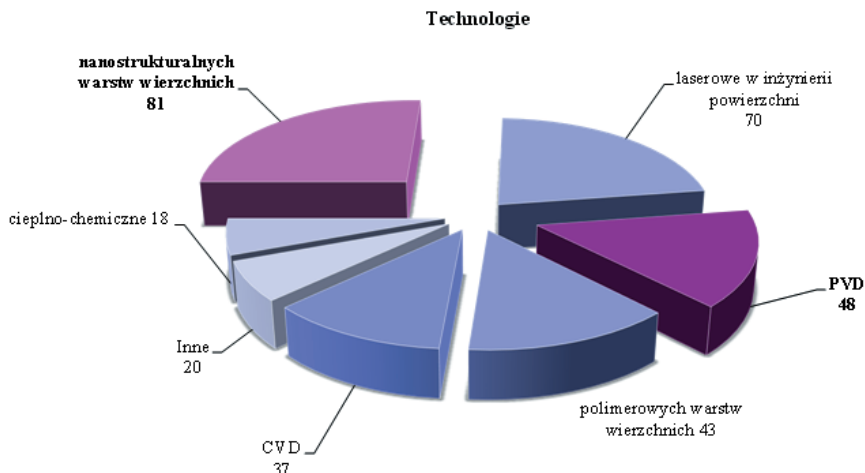
Rysunek 3.1. Globalna wartość rynku PVD w latach 2010-2016 (mld USD) [20]

Szeroki wybór dostępnych obecnie rodzajów powłok oraz technologii ich nanoszenia jest efektem wzrastającego w ostatnich latach zapotrzebowania na nowoczesne metody modyfikacji i ochrony powierzchni materiałów. Światowy rynek zastosowań technologii PVD wykazuje stałą tendencję wzrostową. Przewiduje się wyraźny wzrost wartości globalnego rynku tej technologii w kolejnych latach (rysunek 3.1). Z analizy literaturowej wynika, że stosowanie twardych przeciwzużyciowych nanostrukturalnych powłok, nanoszonych na materiały narzędziowe metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), zalicza się do istotnych dokonań ostatnich lat w zakresie polepszania walorów eksploatacyjnych narzędzi. Nanoszenie nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok na materiałach narzędziowych ceramiczno-metalowych pozwala między innymi osiągnąć wyraźny wzrost ich trwałości i jakości obrabianych nimi powierzchni, obniżyć koszty obróbki i wyeliminować ciecze chłodzące stosowane w obróbce skrawaniem i tym samym zmniejszyć niekorzystny wpływ na środowisko naturalne.

Powszechność wykorzystywania obróbki skrawaniem sprawia, że koniecznym staje się intensyfikacja prac badawczych w obszarze wytwarzania materiałów narzędziowych oraz doboru materiału na narzędzia, technologii nanoszenia powłok odpornych na zużycie, jak również opracowanie i zweryfikowanie w warunkach przemysłowych technologii skrawania na sucho. Jest to nowoczesny kierunek poszukiwań technologicznych, atrakcyjny badawczo, o międzynarodowym zasięgu.



Rysunek 3.2. Wyniki badań heurystycznych (procent opinii eksperckich), dotyczących oceny udziału różnych grup materiałów inżynierskich w obszarze inżynierii powierzchni, których znaczenie powinno wzrastać w ciągu najbliższych 20 lat [18]



Rysunek 3.3. Wyniki badań heurystycznych (procent opinii eksperckich), dotyczących oceny kluczowych technologii w obszarze inżynierii powierzchni, których znaczenie powinno wzrastać w ciągu najbliższych 20 lat [18]

Analizy foresightowe w zakresie rozwoju materiałów inżynierskich, technologii i inżynierii powierzchni wskazują na wzrostowe trendy, zarówno w Polsce, jak i na świecie, w wytwarzaniu powłok w nanoskali (nanokompozytowych, nanokrystalicznych, nanowarstwowych), wykorzystując metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (rysunki 3.2 i 3.3) [2, 16, 18, 232-239].

3.2. Teza i cel pracy

W celu uzyskania narzędzi o wymaganych własnościach użytkowych poszukiwane są materiały narzędziowe, spełniające coraz precyzyjniejsze wymagania. O wyborze materiału na narzędzie decyduje między innymi sposób jego wykorzystania oraz niszczenia. Zatem istotnym jest ustalenie kryteriów zużycia narzędzi oraz określenie korelacji między pożądaną strukturą i własnościami użytkowymi materiałów narzędziowych, przy których kryteria te mogą być spełnione.

Badania własne oraz analiza literatury wykazują, że wytworzenie materiału narzędziowego, spełniającego zapotrzebowanie rynku na narzędzia o wymaganych wysokich własnościach eksploatacyjnych, możliwe jest w kilku obszarach, m.in. dzięki wykorzystaniu innowacyjnych technologii lub modyfikacji dotychczasowych technik wytwarzania, a także w wyniku implementacji innych technologii, wykorzystywanych np. w przemyśle materiałów polimerowych na potrzeby przemysłu narzędziowego – formowania wtryskowego proszku do

produkcji narzędzi skrawających. Perspektywa wytwarzania materiałów narzędziowych o pożądanej strukturze i własnościach użytkowych, zarówno w strefie rdzenia narzędzia, jak i w jego warstwie powierzchniowej, możliwa jest dzięki wykorzystaniu hybrydowych technologii łączących metody formowania wtryskowego i konsolidacji proszków z technologiami modyfikacji warstwy wierzchniej. Szczególnie wykorzystywanie metod PVD do nanoszenia przeciwzużyciowych powłok wpływa na zwiększanie trwałości narzędzi znajdujących swoje przeznaczenie w wysokowydajnej obróbce ubytkowej, dlatego też potrzeba opracowania i wytwarzania materiałów narzędziowych ze zmodyfikowaną warstwą wierzchnią jest jak najbardziej zasadna. Aktualny stan wiedzy w zakresie wykorzystania różnych technik PVD w celu konstytuowania powłok o zadanych własnościach wskazuje na to, że do tej pory nie wykorzystano w pełni potencjału i wszystkich możliwości związanych z opracowaniem i wytwarzaniem przeciwzużyciowych powłok na materiałach narzędziowych. Potwierdzeniem tego faktu może być ciągle rosnące zainteresowanie tą technologią wielu ośrodków naukowo-badawczych oraz przemysłu, a także finansowanie przez Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju projektów badawczych, realizowanych w obszarze inżynierii powierzchni, wpisujących się w bieżące trendy badawcze. Wobec tego zasadnym jest poszukiwanie i pogłębianie wiedzy w obszarze inżynierii powierzchni, które umożliwi opracowanie najkorzystniejszego zestawienia własności podłoża i powłoki, a tym samym zapewni wysokie własności eksploatacyjne narzędzi.

Sformułowano następującą tezę pracy:

O znaczącym wzroście trwałości eksploatacyjnej ostrza narzędzia skrawającego decyduje synergiczne oddziaływanie naprzemianległych nanokompozytowych warstw zewnętrznych powłoki, zapewniających m.in. wysoką twardość i odporność na ścieranie oraz odporność na rozprzestrzenianie się mikropęknięć powierzchniowych, zapobiegających wyszczerbieniu się narzędzia, ułożonych na warstwie gradientowej o zmieniającym się stężeniu aluminium i chromu lub aluminium i tytanu, rekompensującej naprężenia między warstwami w strefie przylegania oraz przyrdzeniowej warstwy, zapewniającej redukcję naprężeń, a tym samym bardzo dobre przyleganie powłoki do podłoża pomimo relatywnie niskiej twardości, z podłożem wytwarzanym z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych metodą formowania wtryskowego proszku, umożliwiającą zapewnienie pożądanego, złożonego kształtu narzędzia.

Zasadniczym celem pracy jest opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej i faz węglkowych z zastosowaniem polimerowego lepiszcza w celu formowania wtryskowego proszku oraz opracowanie metodyki modyfikacji warstwy wierzchniej wytworzonych narzędzi, w oparciu o analizę struktury i własności uzyskanych powłok metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami CAE LARC.

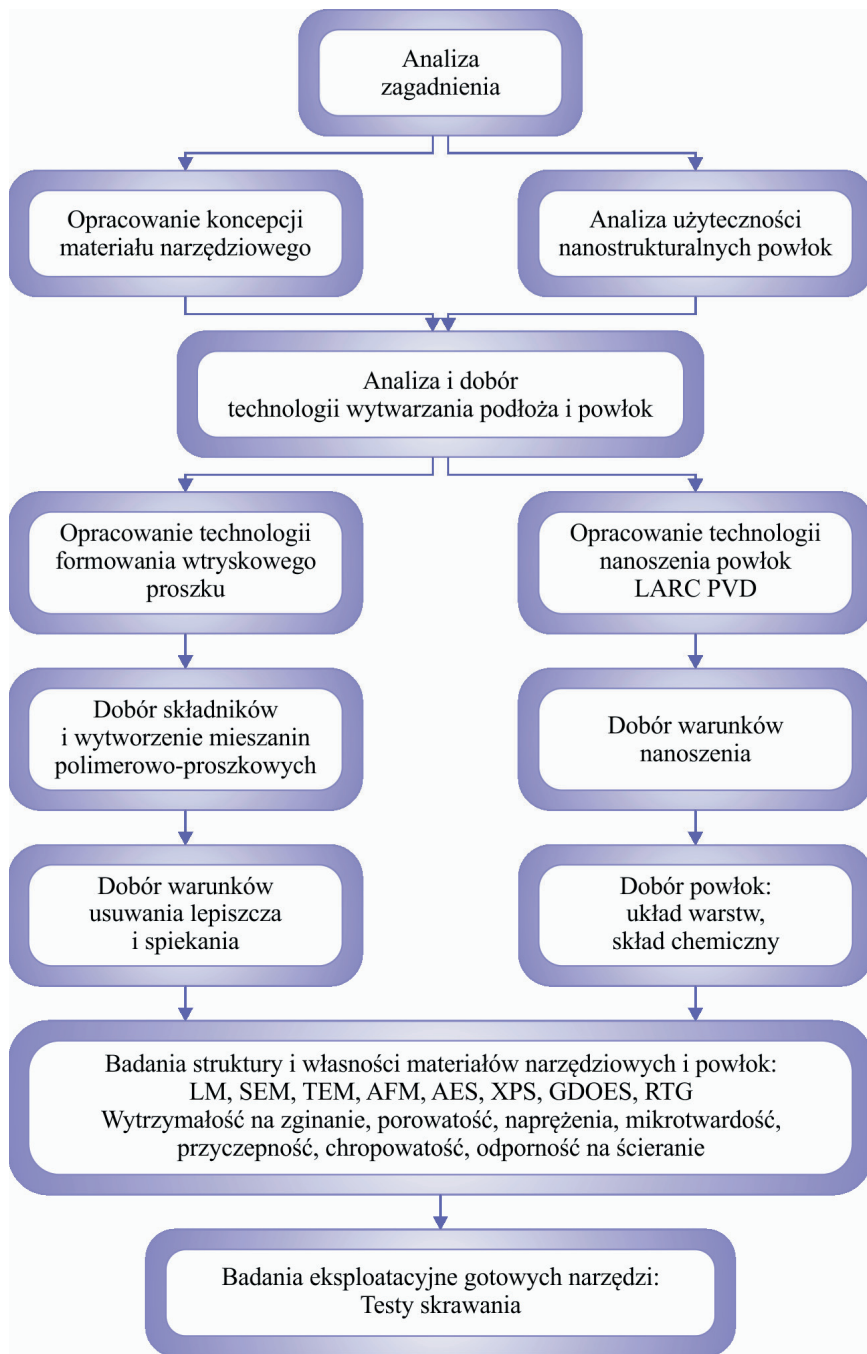
3.3. Zakres pracy

Wykonano badania i analizy, których schemat przedstawiono na rysunku 3.4.

Do wytworzenia materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej, wzmocnianych fazami węglkowymi typu WC, TiC, TaC, NbC, VC zastosowano metodę formowania wtryskowego proszku, umożliwiającą wytwarzanie narzędzi o końcowych kształtach. W drugim etapie na wytworzone materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe naniesiono nanokrystaliczne, nanokompozytowe, przeciwzuzyciowe powłoki typu CrAlSiN oraz AlTiSiN z wykorzystaniem metody CAE LARC.

W ramach zrealizowanej pracy wykonano badania obejmujące:

- opracowanie technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych z wykorzystaniem formowania wtryskowego proszku,
- badania własności reologicznych gęstwy polimerowo-proszkowej w zależności od rodzaju i udziału objętościowego polimerowego lepiszcza,
- badania wpływu rodzaju lepiszcza oraz jego temperatury i atmosfery degradacji na strukturę i własności mechaniczne formowanych wtryskowo materiałów,
- badania struktury i własności wytworzonych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych,
- opracowanie technologii nanoszenia nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok, składających się z funkcjonalnych warstw o oczekiwanych własnościach,
- badania struktury i własności powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe, o oczekiwanych własnościach, m.in. wysokiej odporności na zużycie ściernie, korozyjne i dyfuzyjne, w warunkach pracy wysokowydajnych narzędzi, stosowanych w technologii obróbki skrawaniem.



Rysunek 3.4. Harmonogram przedstawiający zakres zrealizowanych prac badawczych

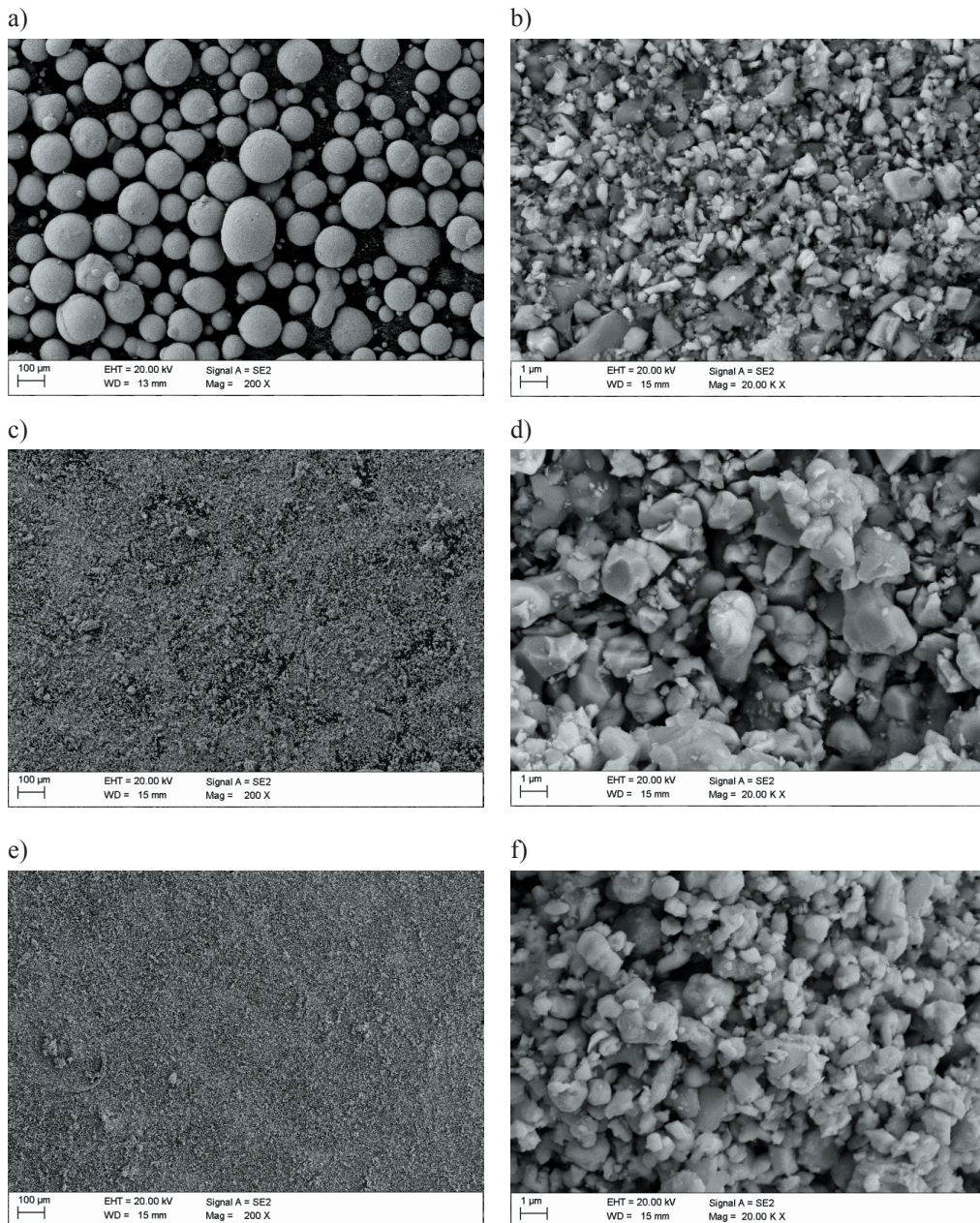
3.4. Materiał i metodyka badań

Do wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych wykorzystano mieszaniny proszków, stanowiące główny składnik wsadu (tablica 3.1). Mieszaniny proszków (oznaczenie: WS1, WS2, WS3) występują w postaci granulatu i charakteryzują się wysoką sypkością, ponieważ przeznaczone są głównie do prasowania kształtek i następnego spiekania. Mieszaniny z dodatkiem środka poślizgowego wykazują wysoką zagęszczalność, wymaganą podczas prasowania w matrycy zamkniętej. Mieszanina wytworzona przez Treibacher Industrie AG (oznaczenie: TC) nie zawiera środka poślizgowego. Udział środków poślizgowych został uwzględniony przy doborze lepiszcza. Mieszaniny w postaci granulatu uniemożliwiają pomiar wielkości ziarna proszku, zatem w tablicy 3.1 przedstawiono jedynie średnią wielkość ziarn proszków, podaną przez producenta. Mieszaninę proszków TC poddano badaniu wielkości ziarna w urządzeniu Malvern Mastersizer 2000, służącym do pomiaru wielkości cząstek, metodą dyfrakcji laserowej. Wartości d_{10} , d_{50} oraz d_{90} wynoszą odpowiednio 1,45 μm , 3,11 μm , i 7,36 μm .

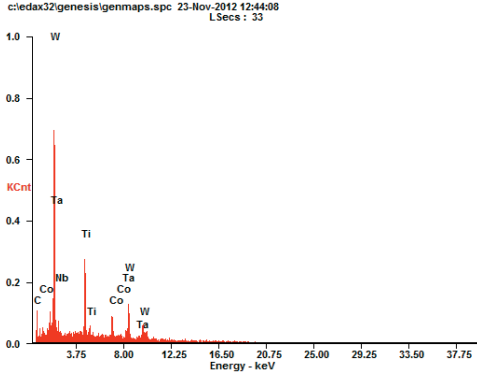
Tablica 3.1. Charakterystyka mieszanin proszków

Oznaczenie	Skład mieszaniny, %							Średnia wielkość ziarna
	WC	TiC	TaC	NbC	VC	Co	Ni	
WS1	57	20	14		–	9	–	1-3 μm
WS2	87	5	–	–	–	8	–	2-4 μm
WS3	69	20			2	5	4	1-2 μm
TC	33	33	25	8	–	1	–	$d_{50}=3,11 \mu\text{m}$

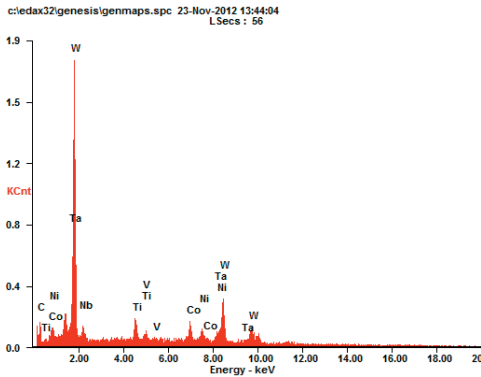
Morfologię proszków WS1, WS2, WS3, w których występuje kobalt, nikiel, jak również pierwiastki tworzące węgliki, tj. W, Ti, Ta, Nb, V i C, oraz analizy składu chemicznego metodą EDS przedstawiono na rysunkach 3.5-3.7. Do wytworzenia podłoża wykorzystano proszki węglików i jako lepiszcze mieszaninę polipropylenu i parafiny. Zbadano również wpływ udziału kwasu stearynowego, jako środka powierzchniowo czynnego (surfactant) na lepkość wsadu.



Rysunek 3.5. Morfologia proszków zastosowanych do wytworzenia materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych typu: WS1 (a, b); WS2 (c, d); WS3 (e, f)



Rysunek 3.6. Widmo EDS oraz wynik ilościowej analizy składu chemicznego z obszaru jak na rys. 3.5b proszku WS1



Rysunek 3.7. Widmo EDS oraz wynik ilościowej analizy składu chemicznego z obszaru jak na rys. 3.5f proszku WS3

Wsad przygotowano w urządzeniu Rheomex CTW100p firmy Haake. Podczas homogenizacji składników umożliwia on rejestrację momentu obrotowego łopatek (rysunek 3.8a). Udział poszczególnych składników lepiszcza oraz proszków przedstawiono w tabelicy 3.2. W celu pokrycia powierzchni węglików kwasem stearynowym (SA) do rozpuszczonego w etanolu kwasu dodano proszki węglików, które mieszano intensywnie przez 30 min, tak by kwas stearynowy równomiernie pokrył powierzchnię węglików. Następnie mieszaninę podgrzano do temperatury 60°C w celu odparowania etanolu. Tak przygotowane proszki węglików pokrytych powłoką kwasu stearynowego mieszano następnie z głównym lepiszczem polipropylenem i parafiną. Badania reologiczne wykonano w temperaturze 170, 180 i 190°C w reometrze kapilarnym Rheoflizer firmy ThermoHaake. W celu przygotowania jednorodnej mieszaniny o niskiej lepkości, umożliwiającej formowanie wtryskowe lub wytłaczanie dodawano kwas

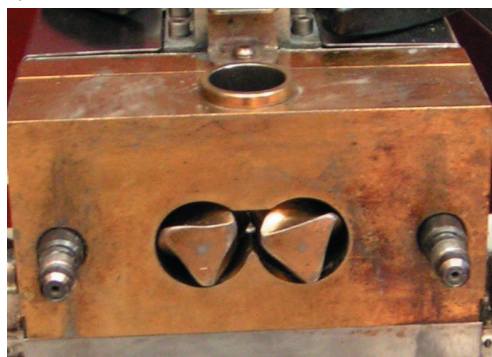
stearynowy do proszków węglików, który pokrywa je cienką warstwą (rysunek 3.9), zwiększając ich zwilżalność podczas mieszania z pozostałymi składnikami lepiszcza i obniżając lepkość gotowego wsadu. Szybkość ścinania wsadu podczas badania mieściła się w zakresie 10-10000 s⁻¹. Długość i szerokość kapilary wynosi odpowiednio 30 i 1 mm. W celu określenia temperatury wytłaczania lub formowania wtryskowego mieszanin polimerowo-proszkowych wyznaczono temperaturę topnienia zastosowanych lepiszczy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej w urządzeniu Perkin Elmer, model Diamond.

Tablica 3.2. Udział poszczególnych składników lepiszcza oraz proszków

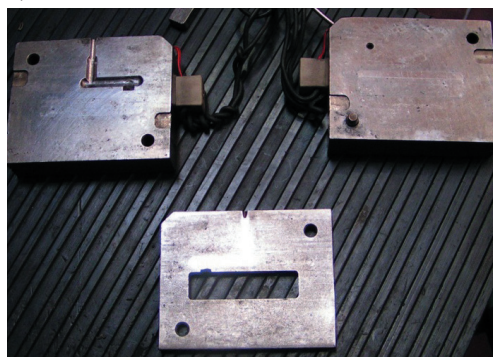
Oznaczenie	Polipropylen, %	Parafina, %	Kwas stearynowy, %
TC60SA4	18	18	4
WS160SA4	18	18	4
WS157SA2	20,5	20,5	2
WS154	23	23	0
WS260SA4	18	18	4
WS354SA4	21	21	4
WS360SA4	18	18	4

Do formowania wtryskowego zastosowano wtryskarkę tłokową AB Machinery, typu AB-400, o składanej i podgrzewanej do temperatury 150°C formie, przedstawionej na rysunku 3.8b. Kształtowniki wytłaczane wytworzono w urządzeniu Rheomex CTW100p z przystawką w postaci wytłaczarki dwuślimakowej.

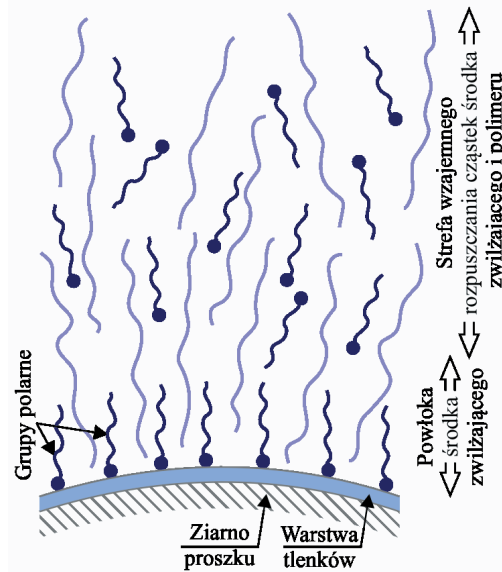
a)



b)



Rysunek 3.8. Aparat Haake Rheomex CTW100p do homogenizacji składników umożliwiający rejestrację momentu obrotowego łopatek (a); składana forma wtryskarki tłokowej AB Machinery, typu AB-400 (b)

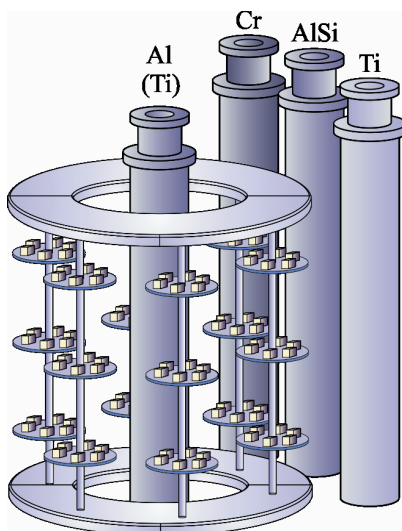


Rysunek 3.9. Schemat powłoki kwasu stearynowego na powierzchni proszku [105]

Następnie próbki spiekano w piecu, w atmosferze przepływającej mieszanki gazów (N_2/H_2) lub argonu, o maksymalnej temperaturze spiekania $1450^\circ C$ lub w próżniowym piecu o maksymalnej temperaturze spiekania $1500^\circ C$. Czas spiekania wyprasek, niezależnie od rodzaju pieca i temperatury spiekania, każdorazowo wynosił 60 min. Szybkość nagrzewania do temperatury spiekania, podobnie jak chłodzenia, wynosiła $3^\circ C/min$.

W celu wytworzenia materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, odpornych na zużycie ściernie, połączono nowoczesne metody formowania proszków i spiekania oraz technikę nakładania powłok PVD. Do nanoszenia nanokrystalicznych powłok typu $CrAlSiN$ i $AlTiSiN$ zastosowano zmodyfikowaną metodę katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami (LARC-Lateral Arc Rotating Cathodes) na urządzeniu firmy PLATIT (rysunek 3.10). W urządzeniu wykorzystywane są obracające się cylindryczne katody, a ich "uniwersalna" konfiguracja oferuje wysoką elastyczność, pozwalając na uzyskiwanie nanowarstwowych, kompozytowych i nanokrystalicznych powłok.

Do wytworzenia powłok typu $CrAlSiN$ i $AlTiSiN$ zastosowano katody: $Al+Si$, Cr oraz $Al+Si$, Ti , a szczególnie układ warstw wchodzących w skład powłok przedstawiono na rysunku 3.11. Warunki nanoszenia powłok: temperatura podłoża $400^\circ C$; atmosfera robocza $100\% N_2$; ciśnienie w komorze 2 Pa. W celu przygotowania powierzchni bezpośrednio przed



Rysunek 3.10. Schemat rozmieszczenia katod w komorze urządzenia firmy PLATIT

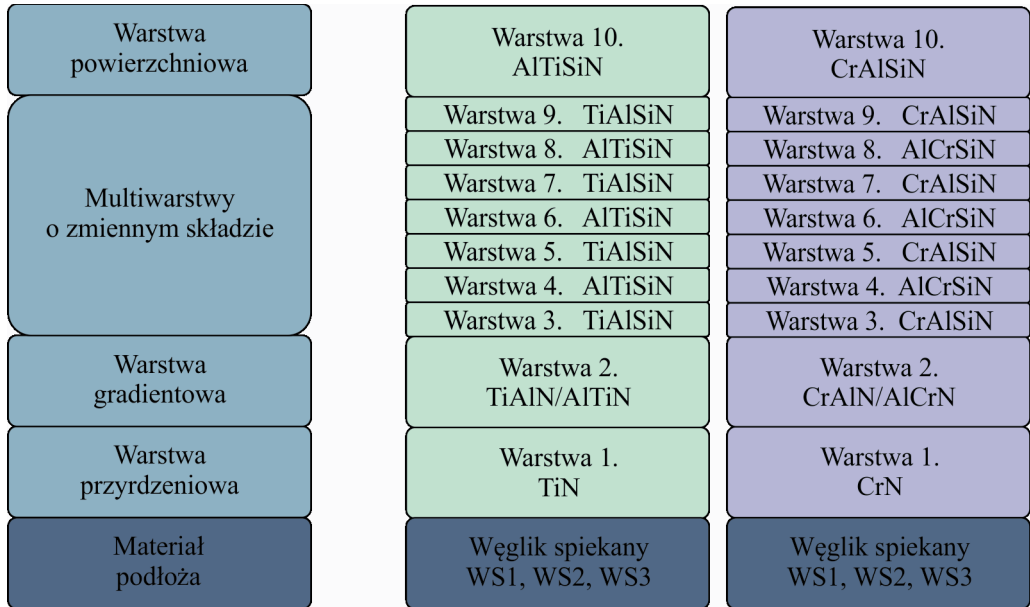
nanoszeniem powłok próbki standardowo oczyszczano chemicznie w kąpielach myjąco-odtłuszczających. Następnie próbki trawiono jonowo w komorze urządzenia w celu aktywacji powierzchni w skali atomowej.

Pomiaru udziału porów w materiałach formowanych wtryskowo i spiekanych dokonano na zglądach nietrawionych metodą analizy obrazu na mikroskopie świetlnym Leica MEF4A, wyposażonym w system komputerowej analizy obrazu Leica QWin. Średni udział porów liczono na podstawie dziesięciu pomiarów dla każdej badanej próbki. Oceny porowatości dokonano zgodnie z wytycznymi normy PN ISO 4505.

Gęstość materiałów narzędziowych określono według normy PN-EN ISO 3369. Pomiarów dokonano przez ważenie próbek w powietrzu, a następnie w cieczy i określeniu gęstości metodą zgodnie ze wzorem (1), obliczając wartość średnią z pięciu pomiarów:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_1}{m_1 - m_2} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (1)$$

gdzie: ρ_1 - gęstość cieczy w powietrzu [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], m_1 - masa próbki w powietrzu [g], m_2 - pozorna masa próbki zanurzonej w cieczy [g].



Rysunek 3.11. Schemat ułożenia poszczególnych warstw wchodzących w skład powłok CrAlSiN oraz AlTiSiN naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe WS1, WS2, WS3

Badania metalograficzne podłoża oraz naniesionych powłok wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A przy maksymalnym powiększeniu 1000x. Powierzchnie zglądów standardowo przygotowano za pomocą urządzeń firmy STRUERS. Zglądy z węglików spiekanych trawiono w odczynniku Murakami o składzie $K_3Fe(CN)_6 + KOH + H_2O$, umożliwiającym ujawnienie struktury. Czas trawienia dobierano doświadczalnie.

Obserwacji morfologii ziarn proszków i struktury materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych oraz naniesionych powłok wykonano w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym ZEISS SUPRA 35, przy napięciu przyspieszającym 10-20 kV, z wykorzystaniem detekcji elektronów odbitych i wtórnych (detektor boczny i wewnętrzno-soczewkowy).

Badania struktury i składu chemicznego wykonano w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI, wyposażonym w system skanowania STEM, detektory skaningowo-transmisyjne BF, DF i HAADF, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, filtr energii elektronów, spektrometr strat energii EELS, spektrometr dyspersji energii EDS. Wartość napięcia przyspieszającego w trakcie pomiarów wynosiła

300 kV, a obserwacje prowadzono w trybie klasycznym (TEM) z rozdzielczością przestrzenną poniżej 0,10 nm oraz w trybie skaningowym (STEM) z rozdzielczością przestrzenną do 0,14 nm. Przygotowanie cienkich folii z podłoża oraz z naniesionych powłok wykonano za pomocą urządzenia FIB Quanta 3D 200i, poceniając do grubości 50-70 nm wstępnie wycięte lamelki. W trakcie badań wykorzystano następujące techniki badawcze:

- obrazowanie w trybie transmisyjnym i skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektorów BF i HAADF,
- badania dyfrakcyjne, w tym dyfrakcję wiązki równoległej SAED oraz mikro- i nano-dyfrakcję,
- mikroanaliza składu chemicznego oraz mapowanie rozkładu pierwiastków przy użyciu spektrometru dyspersji energii (EDS).

W mikroskopie S/TEM TITAN 80-300 wykorzystywano dwa sposoby badań: z wykorzystaniem wiązki równoległej (TEM) oraz wiązki skupionej (STEM). Dzięki zastosowaniu układu trójkondensorowego płynnie zmieniano rozmiar oświetlanej powierzchni preparatu, przy zachowaniu równoległości wiązki. Obrazy dyfrakcyjne uzyskiwano z obszaru o średnicy nie większej niż 200 nm, przy użyciu przesłony selekcyjnej (SAED) lub z obszaru o średnicy kilku lub kilkudziesięciu nanometrów, bez użycia przesłony (nanodyfrakcja).

Rentgenowską jakościową analizę fazową badanych materiałów wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PANalytical w układzie Bragg-Brentano ($\text{Cu K}\alpha$, krok $0,05^\circ$, czas zliczania impulsów 10 s, zakres kątowy 2θ od 30 do 105°), z wykorzystaniem detektora paskowego Xcelerator oraz w geometrii stałego kąta padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej, z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym.

Ocenę tekstury badanych powłok wykonano na aparacie rentgenowskim X'Pert firmy Panalytical. W celu określenia rozkładu normalnych do wybranej płaszczyzny oraz wyznaczenia FRO (funkcji rozkładu orientacji) zmierzono figury biegunowe metodą odbiciową z wykorzystaniem koła Eulera o średnicy 187 mm w zakresie kątów nachylenia próbek od 0 do 75° . Dla analizowanych powłok zmierzono trzy figury biegunowe dla płaszczyzn (111), (200) i (220). Analizę FRO badanych materiałów wykonano z wykorzystaniem procedur dostępnych w oprogramowaniu do analiz z zastosowaniem dyskretnej metody ADC, korzystającej z operatora iteracyjnego, pozwalającej obliczyć FRO ze zmierzonych figur biegunowych wraz z korekcją zaburzeń (tzw. korekcją duchów).

Pomiar naprężeń w dwóch prostopadłych kierunkach badanych powłok wykonano techniką $\sin^2\psi$ w oparciu o program firmowy X'Pert Stress Plus. Kąty nachylenia próbek ψ względem wiązki pierwotnej zmieniały się w zakresie 0 do 70°.

W celu określenia zmiany stężenia chemicznego składników powłok, a szczególnie w obszarach przejściowych między podłożem i poszczególnymi warstwami, wykorzystano spektroskopię elektronów Augera (AES) oraz spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Badania wykonano przy użyciu spektrometru elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. Powierzchnię próbek trawiono skolimowaną wiązką jonów Xe⁺ o energii 4 keV, a uzyskany krater analizowano w skaningowym mikroskopie elektronowym, w celu wyselekcjonowania charakterystycznych obszarów zarówno dla podłoża, jak i powłoki. Dokonano pomiarów widm przeglądowych Augera w zakresie energii kinetycznej od 20 eV do 1800 eV, aby określić chemiczną przynależność poszczególnych obszarów. Zmiany rozkładu stężenia pierwiastków wykonano przy użyciu techniki AES, rejestrując profile liniowe w poprzek krateru, uzyskując w ten sposób informację o zmianach składu chemicznego w obszarach przejściowych. Przy użyciu techniki XPS zarejestrowano widma fotoemisyjne, uzyskane przy użyciu monochromatycznego promieniowania Al K α o energii 1486,8 eV. Następnie dokonano pomiarów widm w zakresie energii wiązania od 0 eV do 1400 eV oraz pomiarów linii rdzeniowych poszczególnych składowych z warstw powierzchniowych i określono skład chemiczny przy użyciu oprogramowania komputerowego.

Badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego inVia Reflex firmy Renishaw wykonano w celu oszacowania typu wiązań w powłokach. Źródłem wzbudzenia w spektrometrze jest światło lasera o długości fali 514,5 nm, a detektorem – chłodzona kamera CCD o rozdzielczości 2 cm⁻¹. Wiązkę laserową skupiano na próbce przez obiektyw 50. Widma zarejestrowano w zakresie przesunięcia ramanowskiego (Raman Shift) od 100 do 4000 cm⁻¹.

Badania topografii powierzchni warstw powłok wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych na mikroskopie sił atomowych (AFM) XE-100 firmy Park System, wykonując skanowanie powierzchni powłok o wymiarach 10x10 μm , 5x5 μm oraz 2x2 μm .

Analizę składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki, tzw. analizę profilową, oraz zmiany stężenia pierwiastków w strefie przejściowej między powłoką i materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego (Glow Discharge Optical Spectroscopy GDOS) GDS-850A firmy Leco

Instruments. W urządzeniu tym wykorzystano spektrometr ciągły równoczesny (simultaneous) w układzie Paschen-Runge z holograficzną siatką dyfrakcyjną o 2400 liniach na milimetr, gdzie źródłem emisji sygnału poddawanego analizie jest lampa typu Grimma.

W trakcie badań przyjęto następujące warunki pracy spektrometru:

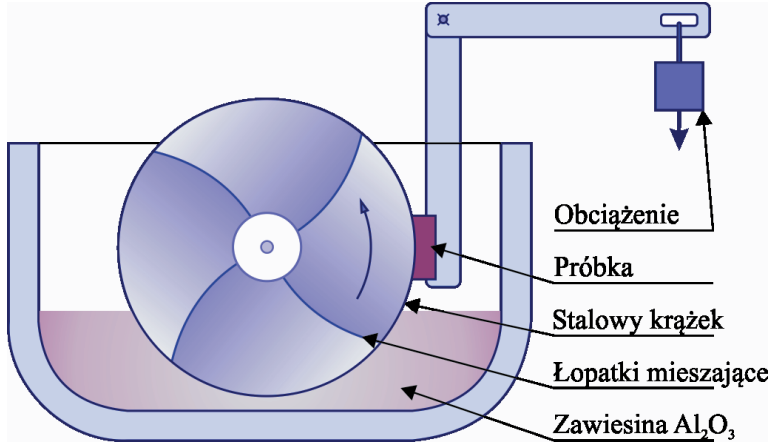
- średnica wewnętrzna lampy: 4 mm,
- napięcie zasilające lampę: 1000 V,
- prąd lampy: 35 mA,
- ciśnienie robocze: 800 Pa.

Badania wytrzymałości na zginanie wykonano na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick+CO.KG typ 1461 oraz Zwick Z100 wyposażonej w przystawkę do trójpunktowego zginania. Badanie wykonano zgodnie z normą PN ISO 3327: "Oznaczanie wytrzymałości na zginanie".

Badania mikrotwardości wytworzonych powłok oraz twardości podłoża wykonano metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu DUH 202 (dynamic ultra micro hardness tester) firmy Shimadzu. Pomiary prowadzono w trybie obciążenie-odciążenie („load-unload”), w którym tester, obciążając wgłębnik z zadaną siłą, utrzymuje obciążenie przez pewien czas, po czym odciąża go. Tak wykonana próba mikrotwardości umożliwia obserwację zmiany odkształcenia plastycznego i sprężystego próbki w trybie obciążania i odciążania, a układ pomiarowy pozwala rejestrować głębokość tworzonego odcisku podczas badania. Ponadto wykonano pomiary twardości na twardościomierzu Future Tech., przy obciążeniach 0,98 N (HV0,1) i 0,49 N (HV 0,05).

Pomiary chropowatości powierzchni podłoża i powłok wykonano na konfokalnym laserowym mikroskopie skaningowym (Confocal Laser Scanning Microscope) LSM 5 firmy ZEISS Exciter. Za wielkość opisującą chropowatość powierzchni przyjęto parametr R_a zgodnie z PN-EN ISO 4287:1999.

Oceny przyczepności powłok do podłoża dokonano metodą zarysowania, tzw. *scratch test*, gdzie diamentowy wgłębnik (Rockwell C) przemieszcza się po powierzchni badanej próbki ze stałą prędkością, przy ciągle wzrastającej sile obciążającej. Badania wykonano, wykorzystując urządzenie Revetest firmy CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A.) oraz stosując następujące warunki próby: zakres siły nacisku 0-200 N, szybkość wzrastającej



Rysunek 3.12. Schemat urządzenia do badania odporności na ścieranie (wg ASTM B611-85-2005)

siły nacisku (dL/dt) 200 N/min, prędkość przesuwu penetratora (dx/dt) 10 mm/min, czułość detektora emisji akustycznej AE 1,0. Najmniejszą siłę, przy której następuje uszkodzenie powłoki, zwaną obciążeniem krytycznym L_c , określono na podstawie wartości emisji akustycznej zarejestrowanej w czasie pomiaru, a powstającej na styku węglnik-badana próbka. Charakter utworzonego uszkodzenia oceniono na podstawie obserwacji na mikroskopie świetlnym stanowiącym wyposażenie urządzenia oraz na mikroskopie metalograficznym LEICA MEF4A.

Badania odporności na zużycie ścierniwa podłoża wykonano w oparciu o normę ASTM B611-85(2005). Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 3.12, w którym w wyniku działania ścierniwa Al_2O_3 wprowadzanego między próbkę a powierzchnię stalowego krążka dochodzi do wytarcia próbki. Następnie określono ubytek masy próbki. Odporność na ścieranie obliczono zgodnie ze wzorem:

$$A=(L/1000D)\times 10^5 \quad (2)$$

gdzie: L - utrata masy [g]; D - gęstość próbki [$g\cdot cm^{-3}$].

Ponadto badania współczynnika tarcia oraz odporności na ścieranie powłok i podłoży określono metodą *ball-on-plate*. Testy wykonano na trybometrze firmy CSM Instruments wyposażonym w profilometr Tylor-Hubson Sutronic 25, w trybie posuwisto-zwrotnym

i sinusoidalnej trajektorii, przy następujących warunkach:

- amplituda: 6 mm,
- maksymalna prędkość liniowa: 4,5 cm/s,
- obciążenie normalne: 10 N,
- częstotliwość: 2,9 Hz,
- przeciwpróbka: kulka WC-Co lub Al_2O_3 o średnicy 6 mm,
- droga tarcia: 500 m,
- temperatura: 25°C.

Charakter zużycia (profil) rejestrowano przy użyciu profilometru Tylor-Hubson Sutronic 25 i obserwowano na mikroskopie stereoskopowym ZEISS Stereo oraz na konfokalnym laserowym mikroskopie skaningowym (Confocal Laser Scanning Microscope) LSM 5 firmy ZEISS Exciter, w którym źródłem światła jest laser diodowy o mocy 25 mW, emitujący promieniowanie o długości fali 405 nm.

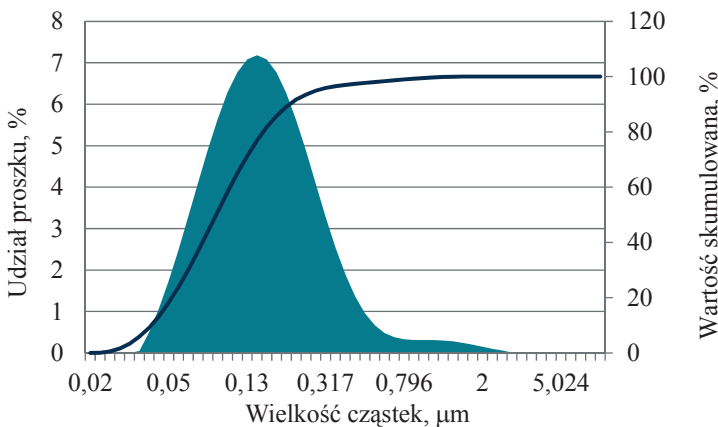
Własności eksploatacyjne narzędzi z naniesionymi powłokami określono na podstawie technologicznych prób skrawania stali typu C45E w stanie ulepszonym cieplnie oraz żeliwa szarego. Testy skrawności wykonano w oparciu o próbę ciągłego toczenia bez użycia obróbkowych cieczy chłodząco-smarujących. W badaniach skrawności przyjęto następujące parametry: posuw $f=0,1$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=1$ mm, szybkość skrawania $v_c=400$ m/min. Trwałość narzędzi określono w oparciu o pomiary szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia, mierząc średnią szerokość pasma zużycia VB , po skrawaniu w określonym przedziale czasu. Próby skrawania przerywano, gdy wartość VB przekraczała założone kryterium dla obróbki wykończającej, tj. $VB=0,2$ mm. Pomiarów VB dokonano z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego. Okres trwałości ostrza oznaczono jako t (w minutach), po którym nastąpiło przekroczenie wartości założonego kryterium VB .

4. Wyniki badań oraz ich dyskusja

4.1. Wyniki badań własności mieszaniny polimerowo-proszkowej

Wyniki badań rozkładu wielkości cząstek mieszaniny proszków TC przedstawiono na rysunku 4.1, a wartości d_{10} , d_{50} oraz d_{90} wynoszą odpowiednio 1,45, 3,11, i 7,36 μm . Wartości d_{10} i d_{90} umożliwiają obliczenie współczynnika S_W wypełnienia kształtki formowanej wtryskowo według zależności $S_W=2,56/\log(d_{90}/d_{10})$. Obliczona wartość S_W wynosi 3,65, co pozwala na formowanie wtryskowe badanego proszku, ponieważ optymalny do formowania wtryskowego jest proszek o współczynniku $S_W=2$, natomiast formowanie proszku o współczynniku $S_W=7$ jest niezalecane, ze względu na bardzo wąską charakterystykę rozkładu wielkości cząstek proszku. Charakterystyka rozkładu wielkości cząstek badanego proszku jest relatywnie szeroka, zatem pory powstające między dużymi cząstkami mogą być wypełnione przez mniejsze. Dla mieszanin proszków WS1, WS2, WS3 nie prowadzono badań rozkładu wielkości cząstek i obliczeń współczynnika S_W , ponieważ są one przygotowane w postaci granulatu i przeznaczone głównie do prasowania.

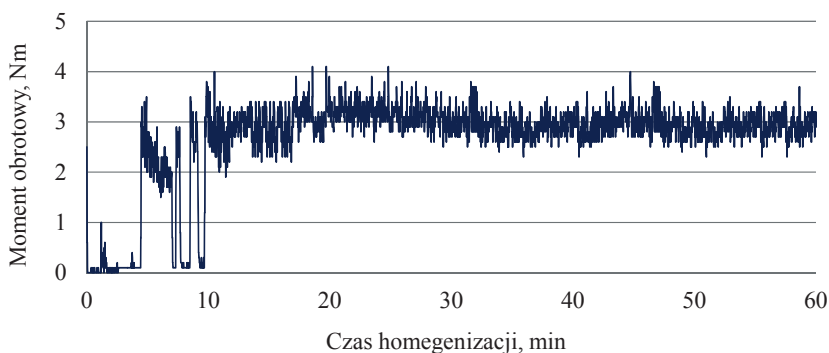
Na podstawie badań momentu obrotowego podczas homogenizacji mieszanin proszków z lepiszczem stwierdzono, że niezależnie od stosowanych proszków, ich maksymalny udział nie powinien przekraczać 60%. Dodatek kwasu stearynowego znacznie zmniejsza badany



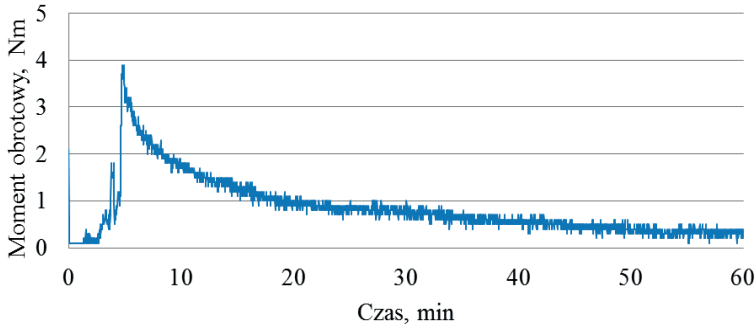
Rysunek 4.1. Rozkład wielkości cząstek mieszaniny proszków TC

moment obrotowy mieszadeł. Na rysunku 4.2 przedstawiono wykres momentu obrotowego mieszadeł podczas przygotowywania mieszaniny zawierającej 64% udziału objętościowego proszku węgliku WS1 oraz po 13% parafiny i polipropylenu. Mieszaninę wytwarzano w temperaturze 170°C.

Charakterystyka krzywej przedstawiającej moment obrotowy w zależności od czasu mieszania wsadu jest niestabilna, co świadczy o zbyt dużym udziale proszku węglików i niejednorodnym rozkładzie w osnowie lepiszcza, mimo długiego czasu homogenizacji mieszaniny. Ponadto krzywa nie wykazuje tendencji spadkowej mimo długiego czasu mieszania, zatem tak wysoki udział proszku nie może być stosowany. W przypadku mieszaniny, w której zastosowano jedynie pięćdziesięcioprocentowy udział węglików, wartość momentu obrotowego mieszadeł spada poniżej 1 Nm już po 20 minutach, co świadczy o niskiej lepkości mieszaniny polimerowo-proszkowej (rysunek 4.3). Krzywa o gładkiej i opadającej charakterystyce świadczy o dużej jednorodności mieszaniny. Zastosowanie pięćdziesięcioprocentowego udziału węglików w wytwarzanym wsadzie wtryskarki lub wylączarki zapewnia jego niską lepkość, lecz może powodować liczne problemy podczas usuwania tak dużego udziału lepiszcza oraz może prowadzić do dystorsji próbek podczas spiekania w wyniku dużego skurczu spieku. Stąd prawidłowo przygotowany wsad powinien charakteryzować się możliwie dużym udziałem proszku i relatywnie niską lepkością, która umożliwi jego formowanie. Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych stwierdzono, że zastosowanie niewielkiego udziału kwasu stearynowego jako środka powierzchniowo czynnego znacznie obniża lepkość wsadu.



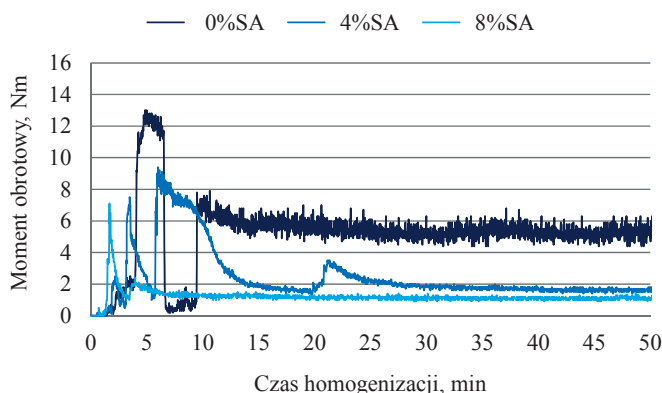
Rysunek 4.2. Moment obrotowy mieszadeł w zależności od czasu przygotowywania mieszaniny lepiszcze-proszek węglików WS1 o udziale objętościowym węglików wynoszącym 64%



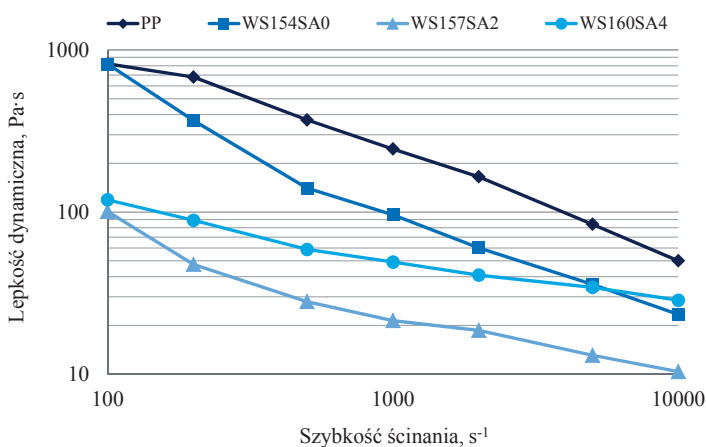
Rysunek 4.3. Moment obrotowy mieszadeł w zależności od czasu przygotowywania mieszaniny lepiszcze-proszek węglików WSI o udziale objętościowym węglików wynoszącym 50%

Na rysunku 4.4 przedstawiono wyniki badań momentu obrotowego mieszadeł homogenizujących gęstwą polimerowo-proszkową w czasie 1 h, zawierającą 60% udziału węglików TC i lepiszcze w postaci mieszaniny parafiny oraz polipropylenu. Zastosowanie kwasu stearynowego, pokrywającego powierzchnię węglików, znacznie obniża wartość momentu obrotowego. Niska wartość momentu obrotowego mieszanin zawierających polipropylen i parafinę koresponduje z ich niską lepkością. Zwiększenie udziału kwasu stearynowego z 4% do 8% jedynie minimalnie obniża moment obrotowy, stąd w dalszych badaniach nie przekraczano 4% udziału kwasu stearynowego. Wyniki badań reologicznych wykazują niską lepkość mieszaniny proszku z polipropylenu i parafiny i to niezależnie od szybkości ścinania. Na znaczne obniżenie lepkości wpływa głównie zastosowanie parafiny, co potwierdzają wyniki badań reologicznych. Parafina dodatkowo umożliwia zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej. Zwiększa to szybkość degradacji cieplnej i skraca czas całego cyklu. Na rysunku 4.5 przedstawiono wpływ udziału węglików pokrywanych i niepokrywanych kwasem stearynowym na lepkość mieszaniny polimerowo-proszkowej. Niezależnie od udziału kwasu stearynowego głównym składnikiem lepiszcza jest polipropylen i parafina o udziale 50/50%. Kwas stearynowy poprawia zwilżalność proszków metalowych i ceramicznych, pokrywając ich utlenioną (polarną) powierzchnię, która adsorbuje część hydrofilową łańcucha w wyniku występujących sił elektrostatycznych między proszkiem i środkiem zwilżającym. Część niepolarna łańcucha powinna się mieszać bez ograniczeń z pozostałymi polimerami występującymi w lepiszczu. Oprócz obniżenia lepkości, kwas stearynowy pełni rolę środka poślizgowego w kontakcie proszku z powierzchnią matrycy lub powierzchnią innej cząstki,

a ponadto zapobiega migracji proszków podczas ścinania z dużą szybkością. Proces migracji proszku do środka kapilary lub niszczenie struktury lepszcza najprawdopodobniej występuje podczas ścinania z dużymi szybkościami mieszanki niezawierającej kwasu stearynowego. Świadczy o tym silny spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania dla mieszanki WS154SA0 oraz czystego polipropylenu. Lepkość dynamiczna mieszanin zawierających kwas stearynowy nie jest zależna w tak dużym stopniu od szybkości ścinania, jak lepkość mieszanki WS154SA0. Mieszanka o najmniejszym udziale proszku i bez dodatku kwasu stearynowego charakteryzuje się najwyższą lepkością.



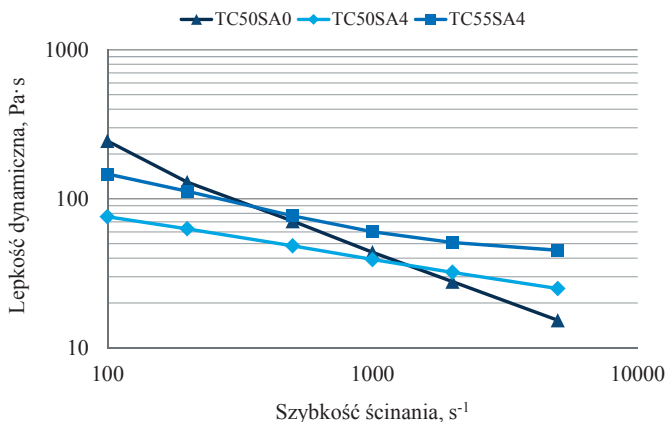
Rysunek 4.4. Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału SA dla mieszanki zawierającej 60% mieszanki węglików TC



Rysunek 4.5. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla mieszanin węglików WS1 i kwasu stearynowego oraz polipropylenu

Dla szybkości ścinania wynoszącej 5000 s^{-1} i 10000 s^{-1} , lepkość mieszaniny WS154SA0 jest odpowiednio równa i niższa od lepkości mieszaniny WS160SA4. Najniższą lepkością niezależnie od szybkości ścinania charakteryzuje się mieszanina WS157SA2. Wyniki badań lepkości przedstawione na rysunku 4.6 dotyczą mieszaniny polimerowo-proszkowej, w której zastosowano proszek węglików TC. Potwierdzają one zależność lepkości od udziału kwasu stearynowego. Ponadto, podobnie jak w przypadku mieszaniny zawierającej proszek WS1, charakterystyka wykresu dla mieszaniny TC50SA0, niezawierającej kwasu stearynowego jest bardziej stroma. Szybkość ścinania mieszanin zawierających kwas stearynowy, tj. TC55SA4 oraz TC60SA4, nie wpływa tak silnie na obniżenie lepkości dynamicznej. Biorąc pod uwagę jedynie wyniki badań reologicznych, można wnioskować, że zastosowanie kwasu stearynowego ma sens jedynie przy niskich szybkościach ścinania. Przy wzroście szybkości ścinania powyżej 2000 s^{-1} , niezależnie od udziału objętościowego proszku węgliku, najniższą lepkością charakteryzuje się mieszanina niezawierająca kwasu stearynowego. Może to mieć jednak związek z niszczeniem struktury lepiszcza przy tak wysokiej szybkości ścinania.

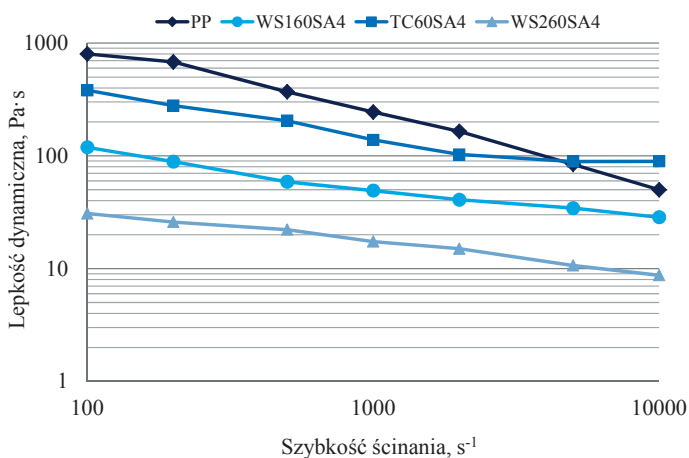
Ustalono, że maksymalny udział węglików niepokrywanych kwasem stearynowym, jaki można zastosować, nie powinien przekraczać 50%, z uwagi na dużą lepkość wsadu. Zastosowanie kwasu stearynowego dla mieszaniny zawierającej 50% węglików znacznie obniża lepkość przy szybkości ścinania 100 s^{-1} i pozwala na zwiększenie udziału objętościowego węglików nawet o 10%, co ma duży wpływ na obniżenie skurczu po spiekaniu. Badania własności technologicznych mieszanin polimerowo-proszkowych zawierających lepiszcze i węgliki,



Rysunek 4.6. Wpływ udziału kwasu stearynowego na własności reologiczne mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej proszki węglików TC, badanej w temperaturze 170°C

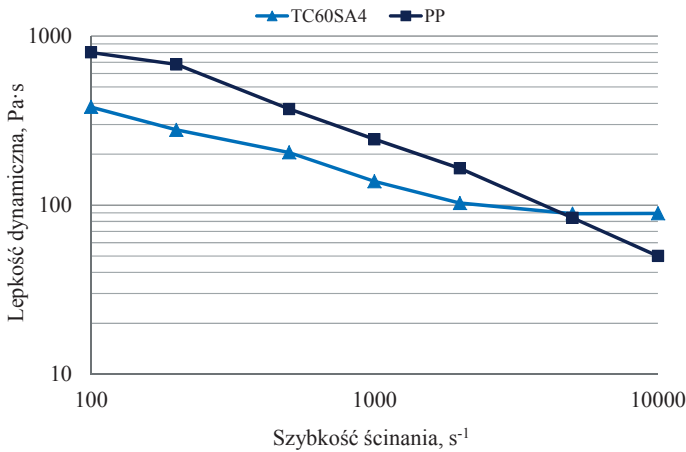
pozwalają określić, jaki maksymalny udział objętościowy proszków w mieszaninie można zastosować do formowania wtryskowego. Z uwagi na zbyt wysoką lepkość mieszaniny, która zawiera 68% proszku, badanie w reometrze kapilarnym jest niemożliwe. Na wykresie przedstawiono trzy mieszaniny polimerowo-proszkowe. Dwie z nich, oprócz głównych składników lepiszcza, zawierają dodatkowo kwas stearynowy. Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że udział kwasu stearynowego, niezależnie od rodzaju zastosowanych węglików, silnie obniża lepkość dynamiczną badanych mieszanin polimerowo-proszkowych, przy niskich szybkościach ścinania. Na rysunku 4.7 przedstawiono wyniki badań lepkości w zależności od rodzaju zastosowanego proszku. Udział lepiszcza, w tym udział kwasu stearynowego, w każdej mieszaninie wynosi 40%.

Najwyższą lepkością charakteryzuje się mieszanina, w której zastosowano proszki TC. Jest to niewątpliwie związane z tym, że mieszaniny proszków WS1, WS2, WS3 przeznaczone do prasowania zawierają około 2% udziału objętościowego środków poślizgowych, najczęściej w postaci parafiny, co dodatkowo obniża lepkość. Mieszaniny przeznaczone do przemysłowej produkcji węglików spiekanych charakteryzują się dużą jednorodnością, a zastosowane w nich środki poślizgowe szczelnie pokrywają powierzchnię węglików. Zatem przygotowanie gęstwy polimerowo-proszkowej, przeznaczonej do formowania wtryskowego jest łatwiejsze, a sama gęstwa charakteryzuje się lepszymi własnościami. Niezależnie od rodzaju mieszaniny lepkość jest zawsze niższa od 1000 Pa·s. Zatem każda z badanych mieszanin może być stosowana do formowania wtryskowego.

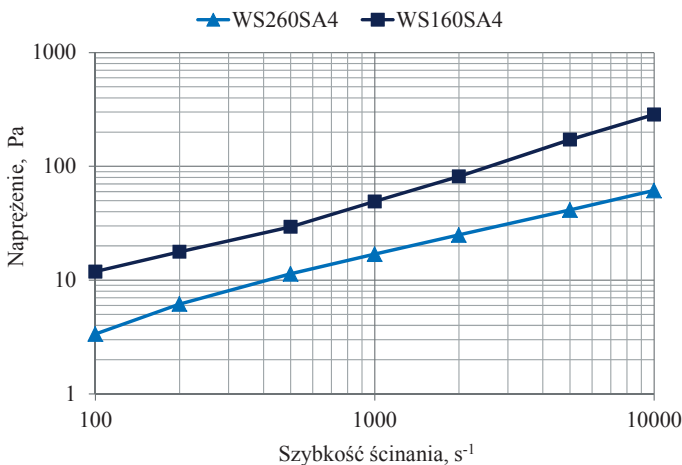


Rysunek 4.7. Wpływ rodzaju mieszaniny węglików na własności reologiczne mieszaniny polimerowo-proszkowej podczas badania w temperaturze 170°C

Porównując wyniki badań lepkości mieszaniny, w której zastosowano węgliki TC z czystym polipropylenem, lepkość polipropylenu, często stosowanego do formowania wtryskowego, jest wyższa w zakresie szybkości ścinania od 100 s^{-1} do 5000 s^{-1} , co potwierdza wcześniejszy wniosek, że mieszanina z węglkami TC nadaje się do formowania wtryskowego lub wytłaczania. Wykresy zależności naprężenia od szybkości ścinania mieszanin WS160SA4 i WS260SA4 przedstawiono na rysunku 4.9. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania następuje wzrost naprężenia. Wyższe naprężenia występują w materiale WS160SA4, co jest związane z jego wyższą lepkością.



Rysunek 4.8. Porównanie lepkości mieszaniny zawierającej węgliki TC z polipropylenem



Rysunek 4.9. Zależność naprężenia od szybkości ścinania mieszanin polimerowo-proszkowych WS160SA4 i WS260SA4 badanych w temperaturze 170°C

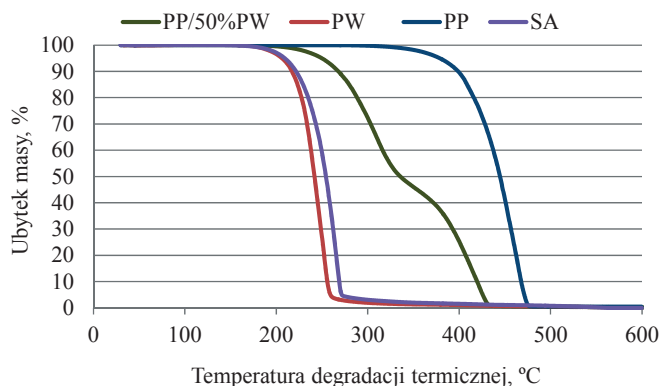
Tablica 4.1. Temperatura topnienia oraz krystalizacji składników lepiszcza

Material	Temperatura topnienia, °C	Temperatura krystalizacji, °C
Parafina (PW)	57	46
Polipropylen (PP)	162	108
Kwas stearynowy (SA)	72	61
PP/PW	$t_1=58; t_2=138$	$t_1=46; t_2=90$

W celu wyznaczenia temperatury wtrysku wykonano badania temperatury topnienia lepiszcza oraz początku temperatury degradacji. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono temperaturę wtrysku, wynoszącą 170°C. Wyniki badań temperatury topnienia i krystalizacji lepiszcza, wyznaczonej metodą kalymetrii różnicowej, przedstawiono w tablicy 4.1.

4.2. Wyniki badań degradacji lepiszcza

W celu ustalenia temperatury początku degradacji cieplnej i doboru jej cyklu, poprzedzającego spiekanie, wykonano badania termogravimetryczne stosowanych polimerów, lepiszczy oraz gotowych mieszanin polimerowo-proszkowych. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.10 oraz w tablicy 4.2. Przyjęto, że udział objętościowy parafiny w stosunku do lepiszcza głównego będzie wynosił 50%. Zwiększenie udziału parafiny obniża własności wytrzymałościowe formowanej kształtki, natomiast wzrost udziału polipropylenu wyklucza stosowanie degradacji rozpuszczalnikowej.



Rysunek 4.10. Krzywe termogravimetryczne składników lepiszczy oraz ich mieszanin

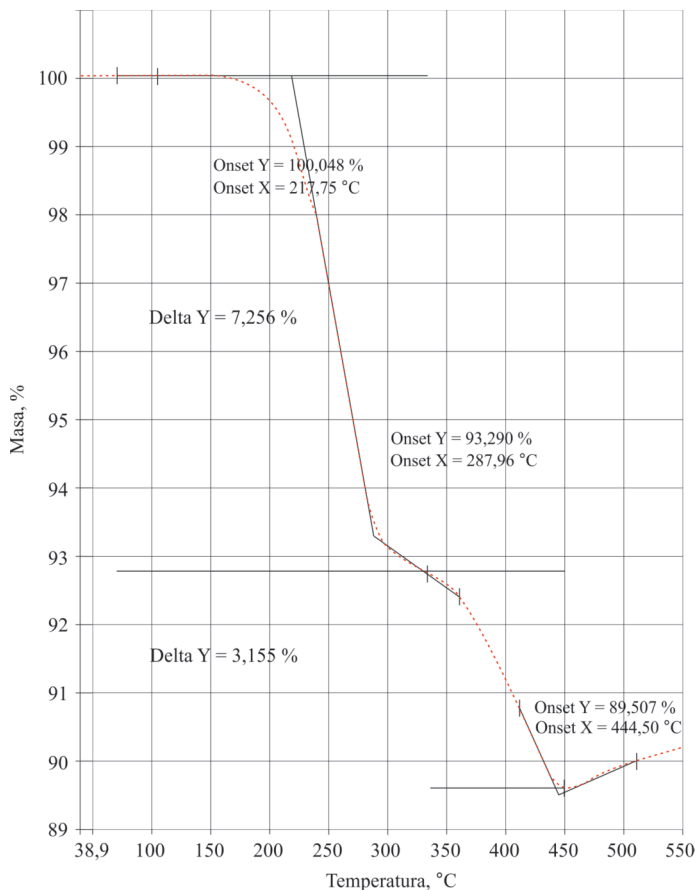
Tablica 4.2. Temperatura początku i końca degradacji cieplnej poszczególnych składników lepiszczy oraz ich mieszanin

Material	Temperatura początku degradacji cieplnej, °C	Temperatura końca degradacji cieplnej, °C
Parafina (PW)	196	272
Polipropylen (PP)	322	481
Kwas stearynowy (SA)	203	282
PP/PW	214	480

Na rysunku 4.11 przedstawiono wyniki badań termogravimetrycznych mieszaniny WS160SA4. Z uwagi na temperaturę początku degradacji termicznej wynoszącą 217°C temperatura wtrysku nie może być wyższa od tej wartości. W przeciwnym razie może wystąpić degradacja termiczna parafiny, jako jednego ze składników lepiszcza. W temperaturze 287°C następuje zmiana szybkości ubytku masy, co świadczy o końcu degradacji parafiny. W temperaturze 444°C lepiszcze ulega całkowitej degradacji termicznej. Na podstawie wyników wykonanych badań termogravimetrycznych można dobrać temperaturę degradacji termicznej. Z uwagi na niskie własności kształtek po całkowitej degradacji termicznej, zachodzi konieczność bezpośredniego spiekania. Urządzenia grzewcze wysokotemperaturowe często nie mogą być przeznaczone do usuwania lepiszcza, z uwagi na produkty degradacji, osadzające się na powierzchni komory grzewczej. Należy wtedy usunąć lepiszcze w innym urządzeniu. Wynikająca z zastosowania innego urządzenia konieczność transportu próbek po degradacji do komory urządzenia wysokotemperaturowego, wymusza zastosowanie niekompletnej degradacji lepiszcza, zapewniającej minimalne własności mechaniczne umożliwiające transport próbek. Analizując krzywą termogravimetryczną, maksymalna temperatura degradacji termicznej powinna wynosić około 420°C. W temperaturze 217°C, w której rozpoczyna się degradacja parafiny, należy zmniejszyć szybkość nagrzewania, ponieważ wzrost ciśnienia gazowych produktów degradacji znajdujących się w porach może doprowadzić do pęknięcia kształtek. Na rysunku 4.12 przedstawiono wyniki badań w skaningowym kalorymetrze różnicowym. Na termogramie widoczne są dwa piki, przedstawiające temperaturę topnienia parafiny oraz temperaturę topnienia polipropylenu, której wartość wynosi odpowiednio 55°C i 147°C. Analizując krzywe DSC i TGA, dobrano temperaturę wtrysku wynoszącą 170°C. Wykonano również badania termogravimetryczne mieszaniny polimerowo-proszkowej WS260SA. Na podstawie wyników badań dobrano cykl

degradacji cieplnej. Szybkość nagrzewania została dobrana eksperymentalnie. Podczas badań termograwimetrycznych szybkość nagrzewania wynosiła $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W wyniku szybkiego nagrzewania w zakresie temperatury degradacji cieplnej lepiszczą mogą powstać wady materiału w postaci pęknięć. Jest to spowodowane wzrostem ciśnienia produktów gazowych, jakie tworzą się w wyniku degradacji cieplnej. Z tego względu, szybkość nagrzewania obniżono do wartości $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, stosując dodatkowo przystanek izotermiczny w temperaturze 200°C , tj. temperaturze bliskiej początku degradacji parafiny.

Drugi przystanek izotermiczny jest zależny od kilku czynników, takich jak wielkość komory grzewczej, szybkość przepływu gazów ochronnych lub konieczność transportu materiału do komory innego urządzenia w celu spiekania. W przypadku, gdy konieczny jest transport próbek, degradacja powinna zakończyć się w temperaturze niższej od temperatury

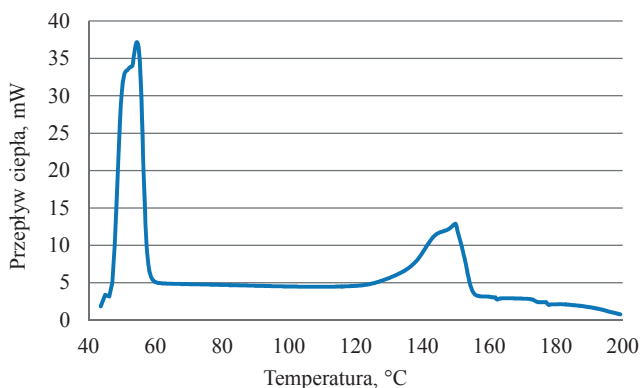


Rysunek 4.11. Krzywa termogravimetryczna dla mieszaniny polimerowo-proszkowej WSIS60SA

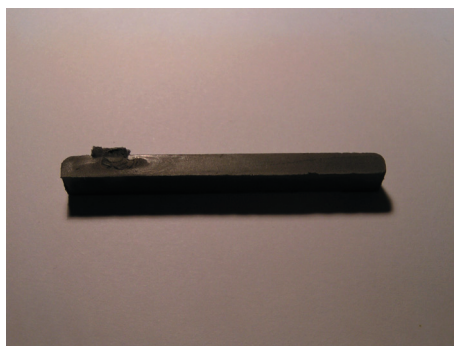
wynikającej z krzywej termogravimetrycznej. Cykl degradacji cieplnej można skrócić, rozpuszczając jeden ze składników lepiszcza, a zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej nie wymaga stosowania przystanku izotermicznego w temperaturze 200°C, odpowiadającej degradacji parafiny. Umożliwia to również zwiększenie szybkości nagrzewania wsadu do temperatury degradacji polipropylenu. Składniki lepiszcza w postaci polipropylenu nie ulegają degradacji rozpuszczalnikowej, a ich rolą jest utrzymanie kształtu formowanych próbek w możliwie maksymalnej temperaturze.

Degradacja termiczna lepiszcza w temperaturze odpowiadającej końcowej temperaturze degradacji polipropylenu, wyznaczonej na krzywej termogravimetrycznej wiąże się z całkowitą degradacją lepiszcza łączącego cząstki proszku, zatem taki cykl grzewczy może się odbywać jedynie w piecu wysokotemperaturowym, umożliwiającym bezpośrednie spiekanie po zakończonej degradacji. W przeciwnym razie przenoszenie próbek z niskotemperaturowych urządzeń grzewczych, przeznaczonych głównie do degradacji cieplnej do komór urządzeń wysokotemperaturowych, jest wyjątkowo trudne i szkodliwe dla wytwarzanych materiałów, z uwagi na ich niską wytrzymałość mechaniczną.

Na rysunku 4.13 przedstawiono próbkę formowaną wtryskowo w matrycy składanej. Temperatura wtrysku wynosiła 170°C, a temperatura matrycy 50°C. Z uwagi na duży udział cząstek stałych próbka charakteryzuje się małym skurczem. Próbka wyłaczana w temperaturze 140°C przedstawiona na rysunku 4.14a odznacza się gładką i zwartą powierzchnią, co świadczy o prawidłowym dobrze warunków wyłaczania. Na rysunku 4.14 przedstawiono materiał WS160SA, wyłaczany w temperaturze wtrysku, tj. 170°C. Powierzchnia próbki cechuje się licznymi porami, powstającymi w wyniku wyłaczania.



Rysunek 4.12. Termogram mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA



Rysunek 4.13. Widok próbki WS260SA formowanej wtryskowo w temperaturze 170°C

a)

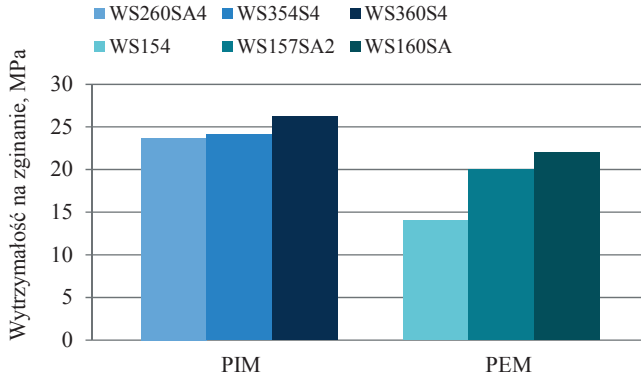


b)

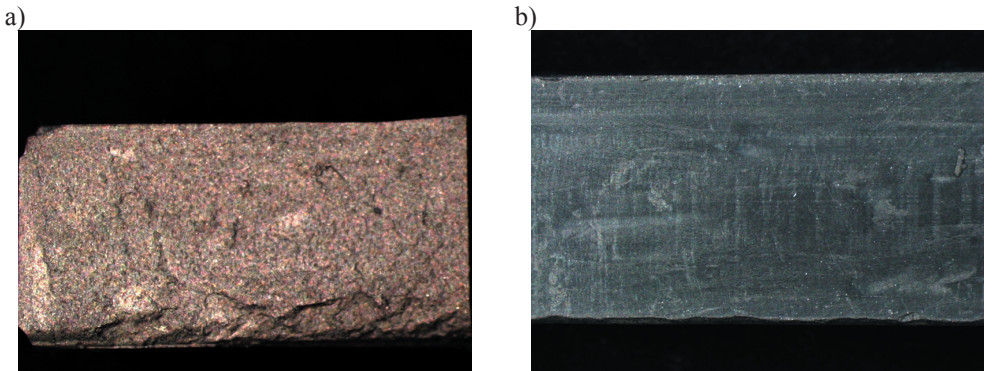


Rysunek 4.14. Obraz powierzchni bocznej profilu wytłaczanego z mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA w temperaturze 140°C (a); obraz powierzchni bocznej profilu wytłaczanego z mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA w temperaturze 170°C (b)

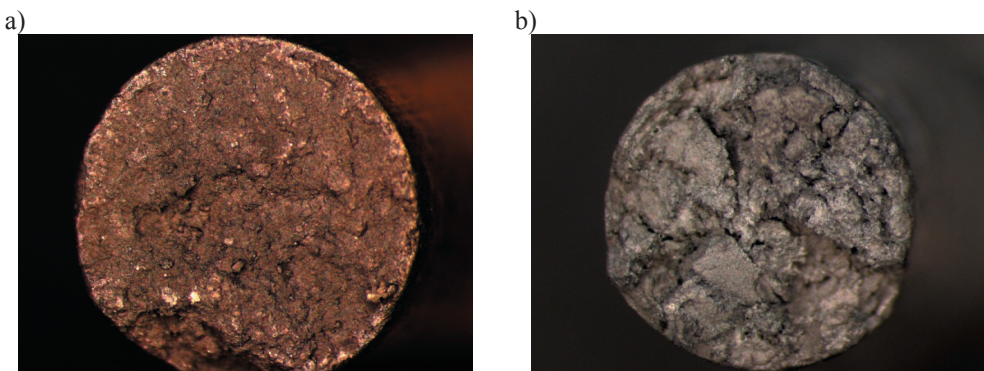
Na rysunku 4.15 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie próbek formowanych wtryskowo oraz wytłaczanych. Materiały formowane wtryskowo charakteryzują się największą wytrzymałością na zginanie z uwagi na wyższe ciśnienie formowania i mniejszy udział porów. Na rysunku 4.16 przedstawiono strukturę przełomu materiału WS2S60SA4. W materiale tym nie stwierdzono występowania pęcherzy gazowych, które mogą się tworzyć podczas formowania wtryskowego i które obniżają wytrzymałość na zginanie. W próbkach wytłaczanych, wzrost wytrzymałości na zginanie jest związany z obecnością kwasu stearynowego, pokrywającego powierzchnię proszku i zwiększającego trwałość połączenia proszek–lepiszcze. Wytrzymałość na zginanie próbek wytłaczanych jest zależna również od warunków wytłaczania. Przełomy próbek wytłaczanych w temperaturze 140°C i 170°C przedstawiono na rysunkach odpowiednio 4.17a i 4.17b.



Rysunek 4.15. Wytężalność na zginanie materiałów formowanych wtryskowo (PIM) lub wytłaczanych (PEM)



Rysunek 4.16. Widok przelomu próbki formowanej wtryskowo z gęstwy polimerowo-proszkowej WS260SA4 (a); WS360SA4 (b)

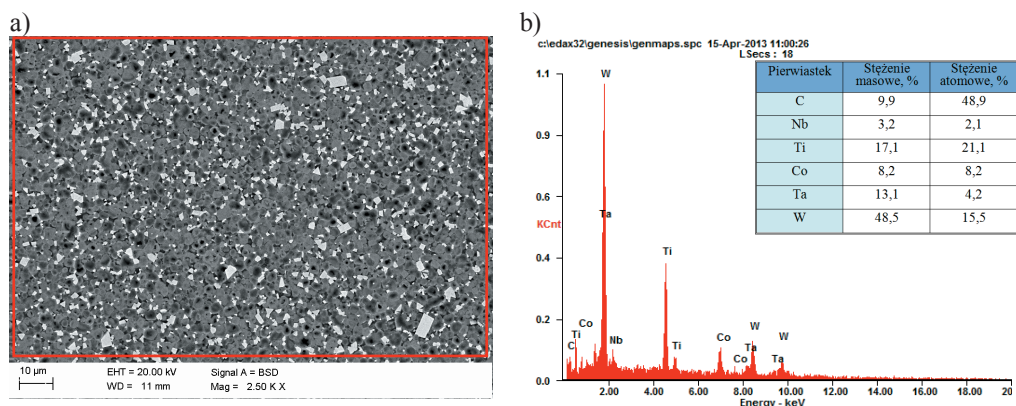


Rysunek 4.17. Obraz przelomu próbki wytłaczanej w temperaturze: 140°C z gęstwy polimerowo-proszkowej WS160SA (a); 170°C z gęstwy polimerowo-proszkowej WS160SA (b)

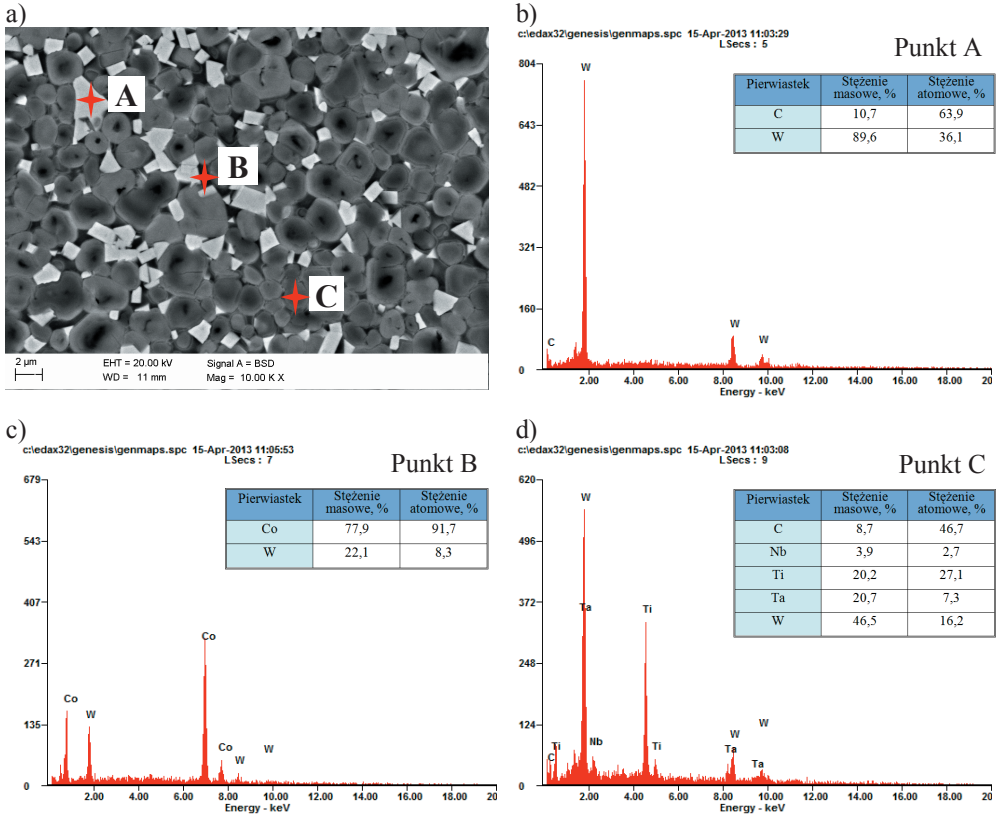
Z analizy wyników badań własności i struktury wytworzonych materiałów wynika, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej, wzmacniane fazami węglিকowymi, wytwarzane metodą formowania wtryskowego proszku, charakteryzują się pożądaną strukturą i lepszymi własnościami niż materiały narzędziowe wytłaczane, zatem tylko materiały formowane wtryskowo wyselekcjonowano do dalszych badań.

4.3. Wyniki badań struktury i własności materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych formowanych wtryskowo i spiekanych

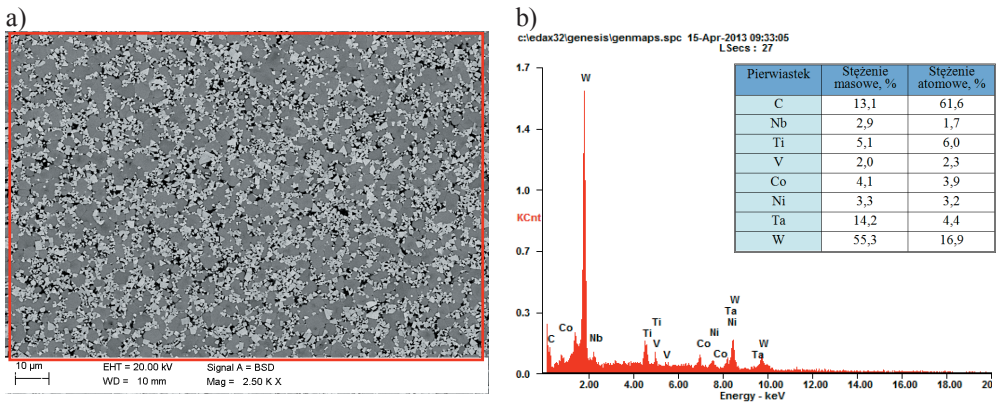
W wyniku obserwacji w elektronowym mikroskopie skaningowym stwierdzono, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się jednorodną strukturą z równomiernie rozłożonymi trudno topliwymi węglিকami w osnowie kobaltowej lub kobaltowo-niklowej bez widocznych wydzieleni wolnego grafitu i niepożądanego fazy η oraz bez widocznej mikroporowatości. Struktura narzędziowych materiałów kompozytowych typu WS1 i WS2 charakteryzuje się drobnymi ziarnami węglিকów, odpowiednio o wielkości w zakresie od 1-3 μm i 2-4 μm , rozmieszczonych w osnowie kobaltowej. W materiale narzędziowym typu WS3 wielkość ziarn węglিকów w osnowie kobaltowo-niklowej wynosi 0,5-2 μm (rysunki 4.18-4.22).



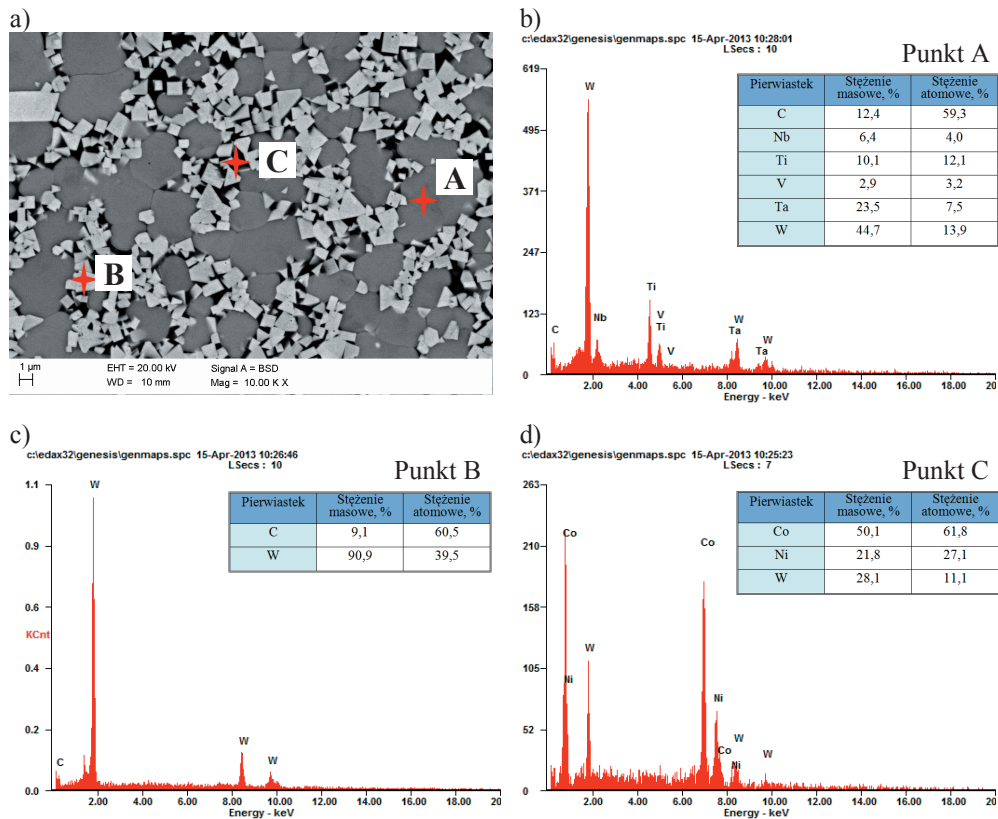
Rysunek 4.18. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS1 (a); widmo EDS z obszaru jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej składu chemicznego (b)



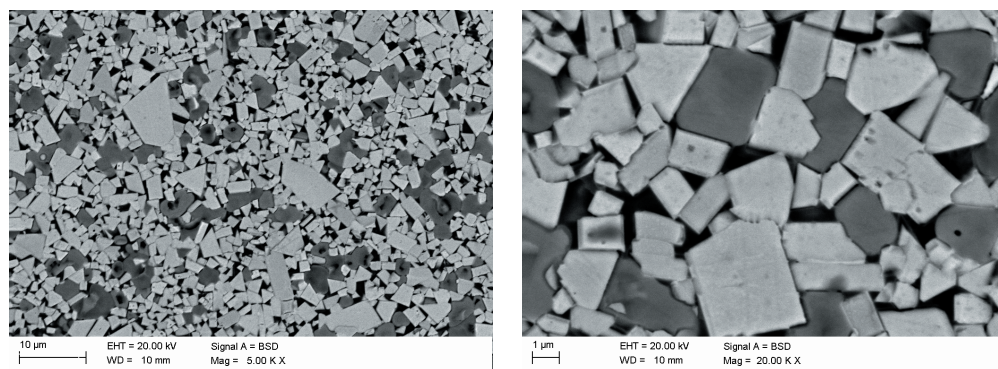
Rysunek 4.19. Struktura podłoża materiału narzędziowego WSI (a); widmo EDS dla obszaru A, B, C jak na rysunku a oraz wyniki analizy ilościowej składu chemicznego (b,c,d)



Rysunek 4.20. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS3 (a); widmo EDS z obszaru jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej (b)



Rysunek 4.21. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS3 (a); widma EDS dla punktów analizy A, B, C jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej stężenia pierwiastków w tych punktach (b,c,d)

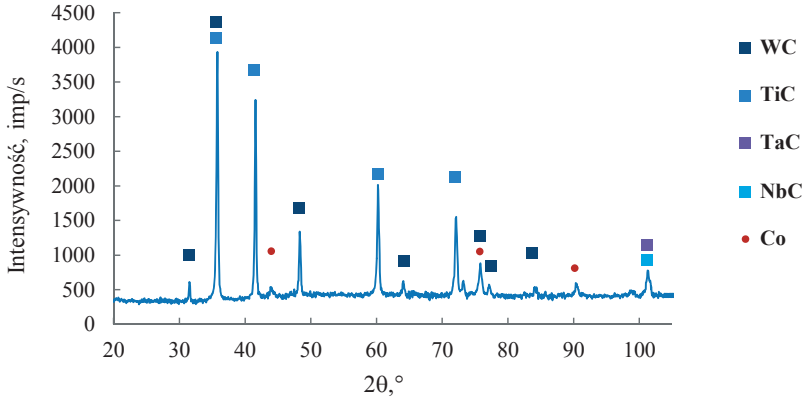


Rysunek 4.22. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS2

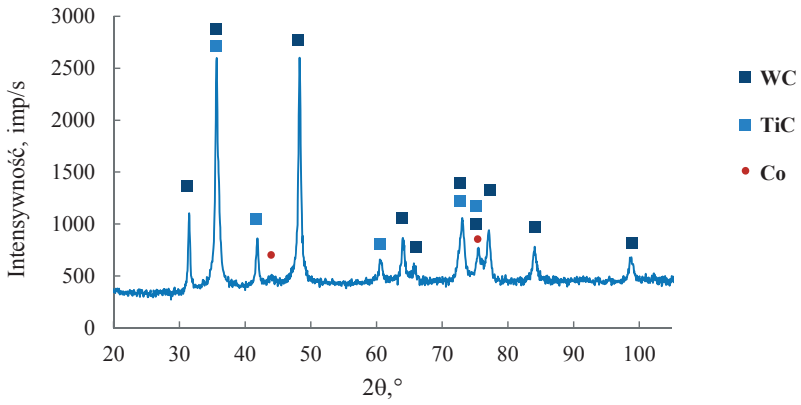
Na podstawie analizy składu chemicznego powierzchni metodą spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS stwierdzono, że w podłożu z materiałów narzędziowych WS1 oraz WS2 występuje odpowiednio W, Ti, Ta, Nb, C, Co oraz W, Ti, C, Co, zaś w materiale WS3 – W, Ti, Ta, Nb, V, C i Co, Ni (rysunki 4.18-4.21).

W wyniku badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej uzyskano dyfraktogramy z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, które przedstawiono na rysunkach 4.23-4.25. Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu komputerowego X'Pert Data, a następnie na podstawie danych zawartych w kartach JCPDS dokonano identyfikacji faz. Badania metodą rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej potwierdzają, że wytworzone materiały narzędziowe WS1 i WS2 składają się z węglików metali trudno topliwych WC, TiC TaC, NbC i osnowy kobaltowej, a w przypadku materiału WS3 stwierdzono występowanie węglików WC, TiC TaC, NbC oraz VC i osnowy kobaltowo-niklowej.

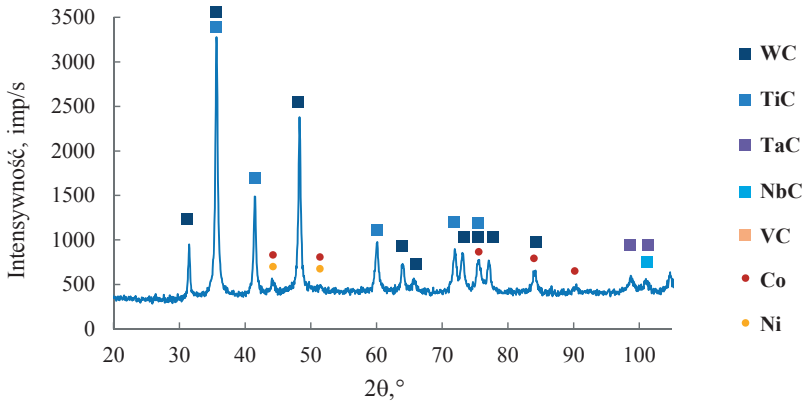
Na podstawie badań cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że strukturę badanych materiałów narzędziowych typu WS1 i WS2, wytwarzanych na bazie węglików metali trudno topliwych z osnową kobaltową, stanowi roztwór stały kobaltu lub kobaltu i niklu γ , wypełniający przestrzeń między cząstkami węglików typu WC, TiC, TaC, NbC oraz VC. Strukturę cienkich folii oraz dyfraktogramy elektronowe przedstawiono na rysunkach 4.26-4.30. Stwierdzono ponadto, że średnia średnica znacznej części cząstek węglikowych jest mniejsza od 2 μm , co jednoznacznie klasyfikuje badane węgliki typu WS1 i WS3 do grupy materiałów drobnoziarnistych. Zaobserwowano również w strukturze węglików metali trudno topliwych liczne wady budowy krystalicznej. Na rysunku 4.31 przedstawiono strukturę materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego WS1 i analizy punktowe składu chemicznego w mikroobszarach wykonane metodą spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, dokonując identyfikacji pierwiastków W, Ta, Nb, wchodzących w skład ziarn węglików oraz fazy wiążącej kobaltu, wypełniającego obszary między węglikowymi cząstkami. Wykonano również analizy rozkładu pierwiastków W, Nb, i Co w zaznaczonym obszarze wzdłuż linii (rysunek 4.32) oraz analizy powierzchniowe zmian rozkładu pierwiastków, potwierdzając, że w materiale narzędziowym ceramiczno-metalowym stanowiącym podłoże, występują węgliki metali trudno topliwych w osnowie kobaltowej.



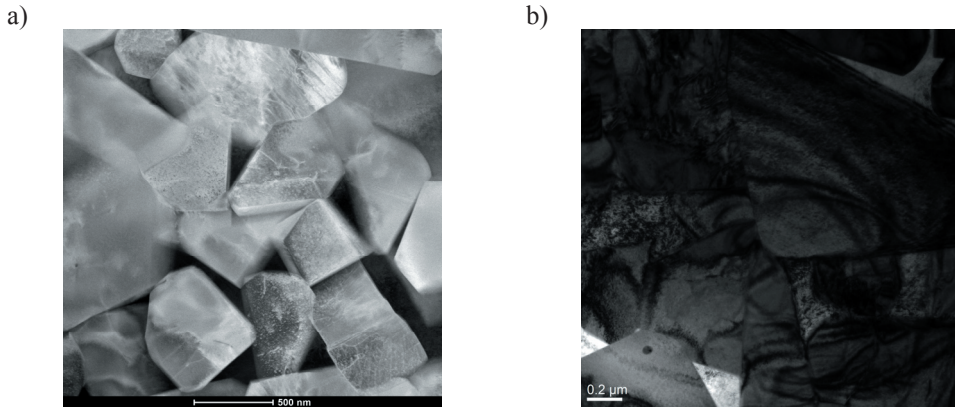
Rysunek 4.23. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS1



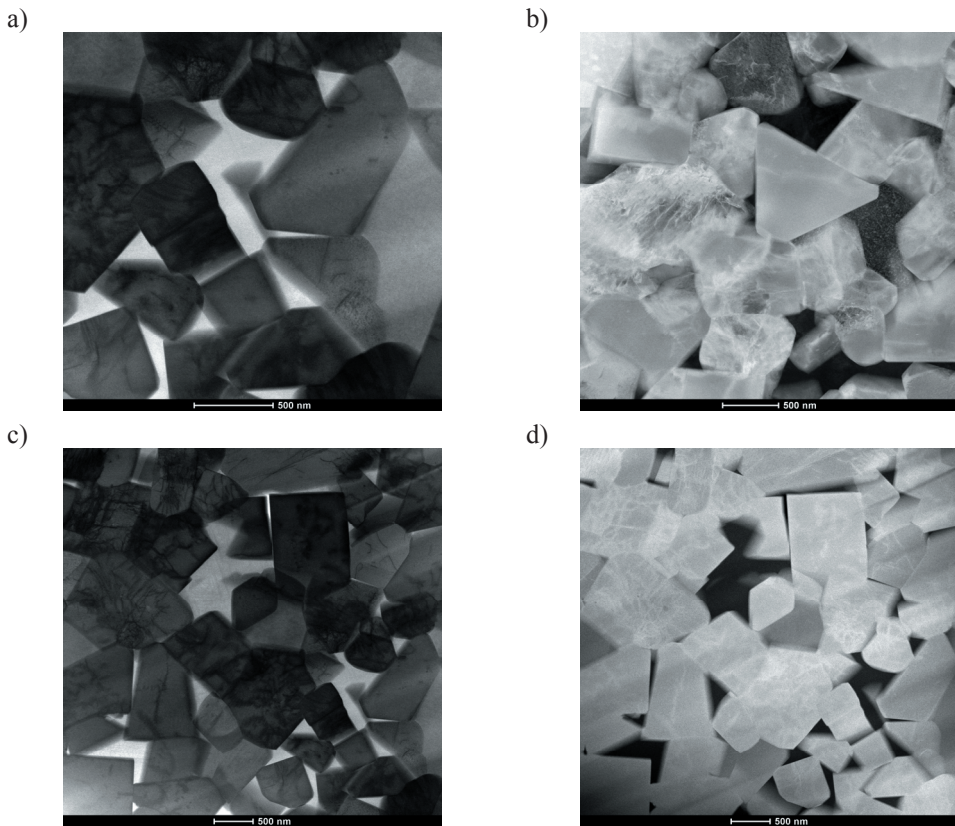
Rysunek 4.24. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS2



Rysunek 4.25. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS3

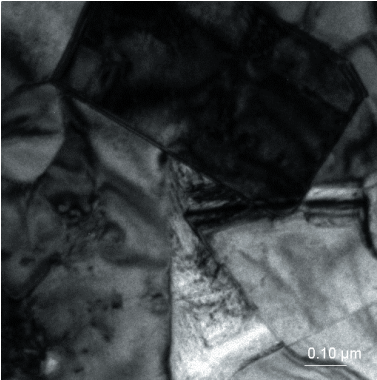


Rysunek 4.26. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS₃; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, detektor HAADF (a); obraz w trybie transmisyjnym (b)

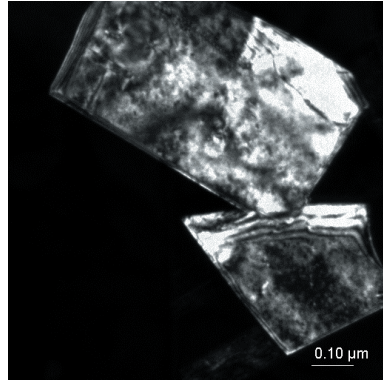


Rysunek 4.27. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS₃; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a, c); obraz z wykorzystaniem detektora HAADF (b, d)

a)

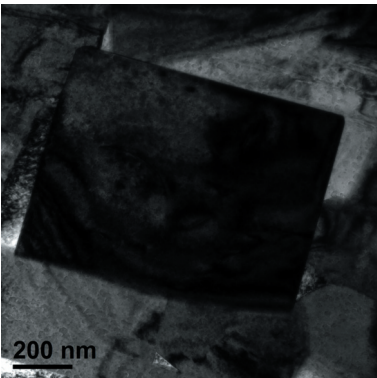


b)

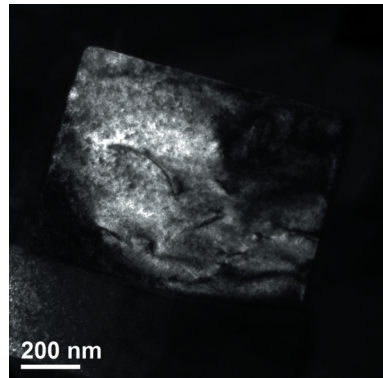


Rysunek 4.28. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz w trybie transmisyjnym (a); obraz w trybie DF (b)

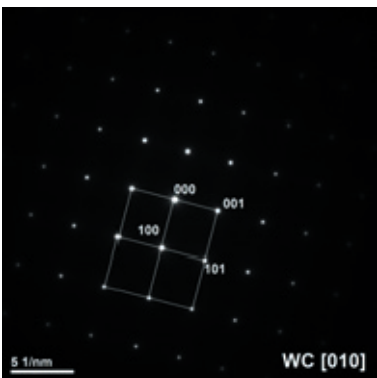
a)



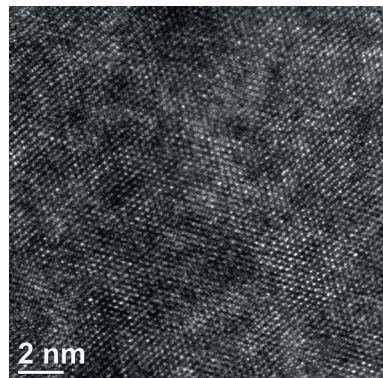
b)



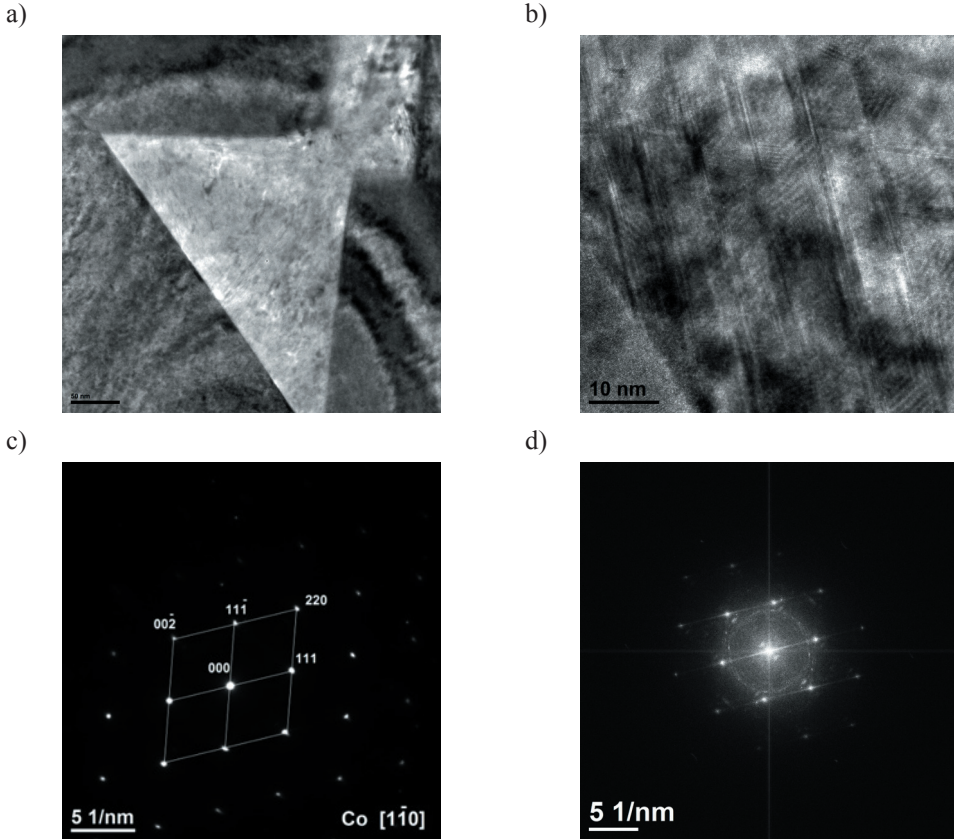
c)



d)



Rysunek 4.29. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz BF w trybie transmisyjnym (a); obraz DF (b); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (c); obraz w trybie HRTEM (d)

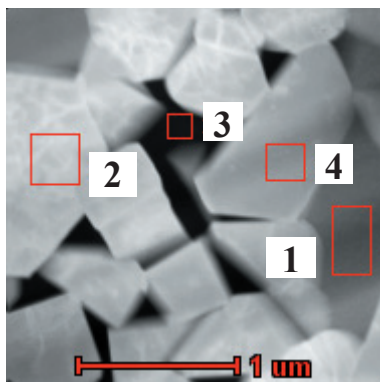


Rysunek 4.30. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz w trybie transmisyjnym (a); obraz w trybie HRTEM (b); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (c); transformata Fouriera FFT z obszaru jak na rysunku a (d)

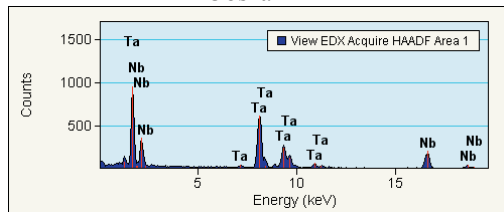
Wyniki badań gęstości, porowatości, wytrzymałości na zginanie oraz odporności na ścieranie przedstawiono w tabelicy 4.3. Na podstawie pomiarów gęstości materiałów narzędziowych po formowaniu wtryskowym i spiekaniu stwierdzono, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe formowane wtryskowo i spiekane cechują się gęstością zbliżoną do gęstości teoretycznej. Badania porowatości wykonane na zglądach próbek wykazują, że wszystkie materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się porównywalną porowatością z materiałami wytwarzanymi klasycznymi metodami metalurgii proszków, co również może świadczyć o ich gęstości bliskiej gęstości teoretycznej.

Materiały narzędziowe formowane wtryskowo po spiekaniu charakteryzują się wytrzymałością na zginanie, wynoszącą maksymalnie 1950 MPa (tabela 4.3). Wytrzymałość na zginanie wszystkich badanych materiałów narzędziowych jest porównywalna z wartością

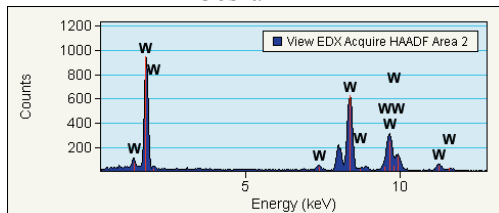
wytrzymałości spiekanych materiałów narzędziowych wytwarzanych klasyczną metodą metalurgii proszków. Wyniki badań trybologicznych wykazują, że wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziarna wzrasta odporność na ścieranie materiałów narzędziowych (WS1 i WS3), a zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału kobaltu (WS2). Obserwacje powstałego po wytarciu krateru potwierdzają, że zużycie materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych należy określić jako tarciove i występuje ono w wyniku skrawania w mikroobszarach.



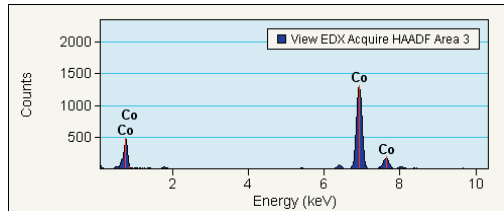
Obszar 1



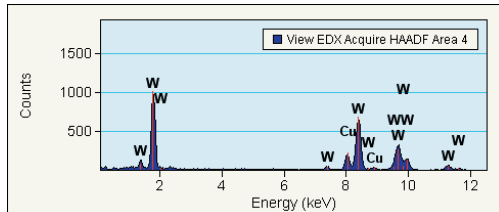
Obszar 2



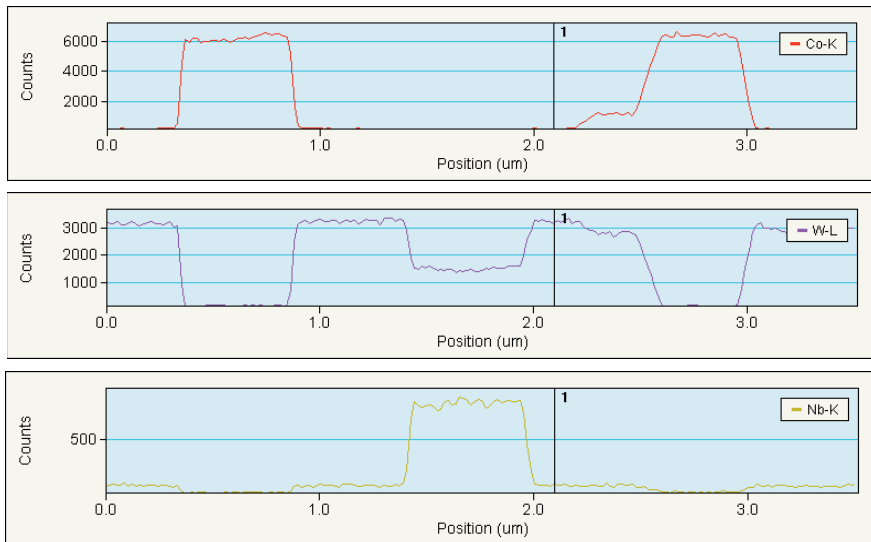
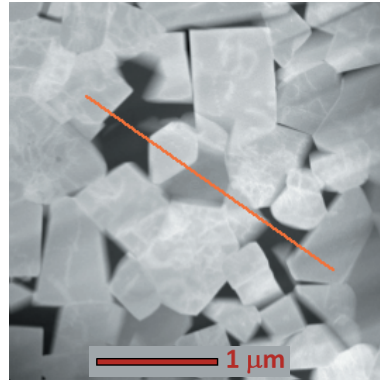
Obszar 3



Obszar 4



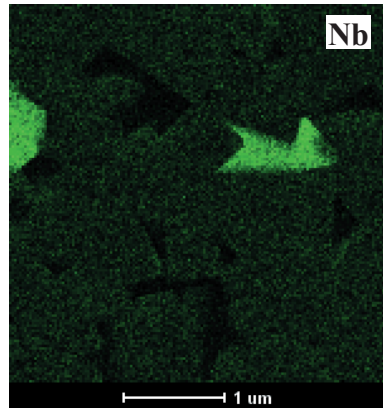
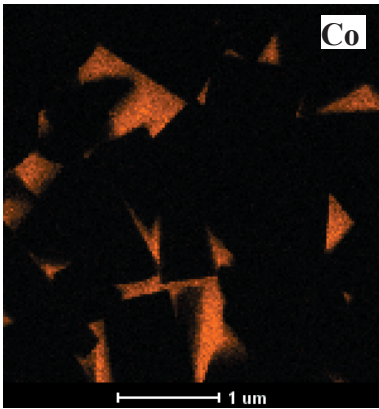
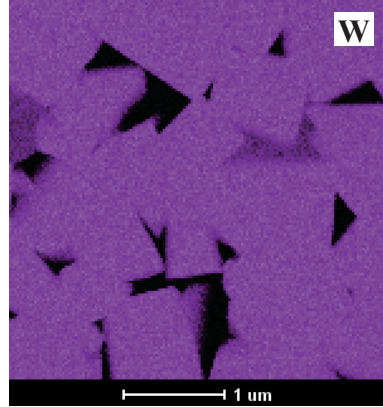
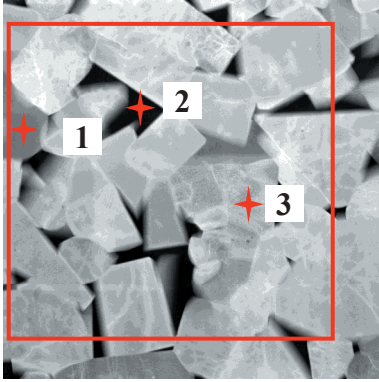
Rysunek 4.31. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach materiału narzędziowego WS3 przy użyciu spektrometru dyspersji energii; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF



Rysunek 4.32. Analiza liniowa składu chemicznego w mikroobszarach materiału narzędziowego WS3 przy użyciu spektrometru dyspersji energii; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF

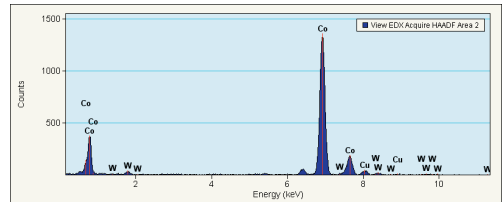
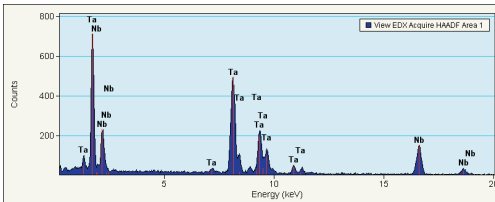
Tablica 4.3. Wyniki badań własności materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych

Material	Gęstość próbki ρ , g·cm ⁻³	Wytrzymałość na zginanie R_g , MPa	Odporność na ścieranie A , cm ³	Porowatość
WS1	10,2	1500	8,0	< A02 B00 C00
WS2	13,5	1650	9,8	< A02 B00 C00
WS3	12,5	1550	8,9	< A02 B00 C00

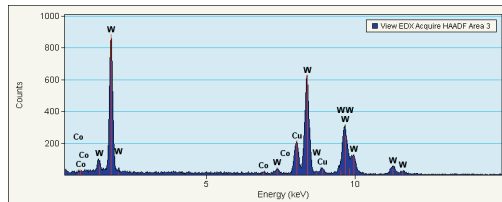


Punkt 1

Punkt 2



Punkt 3

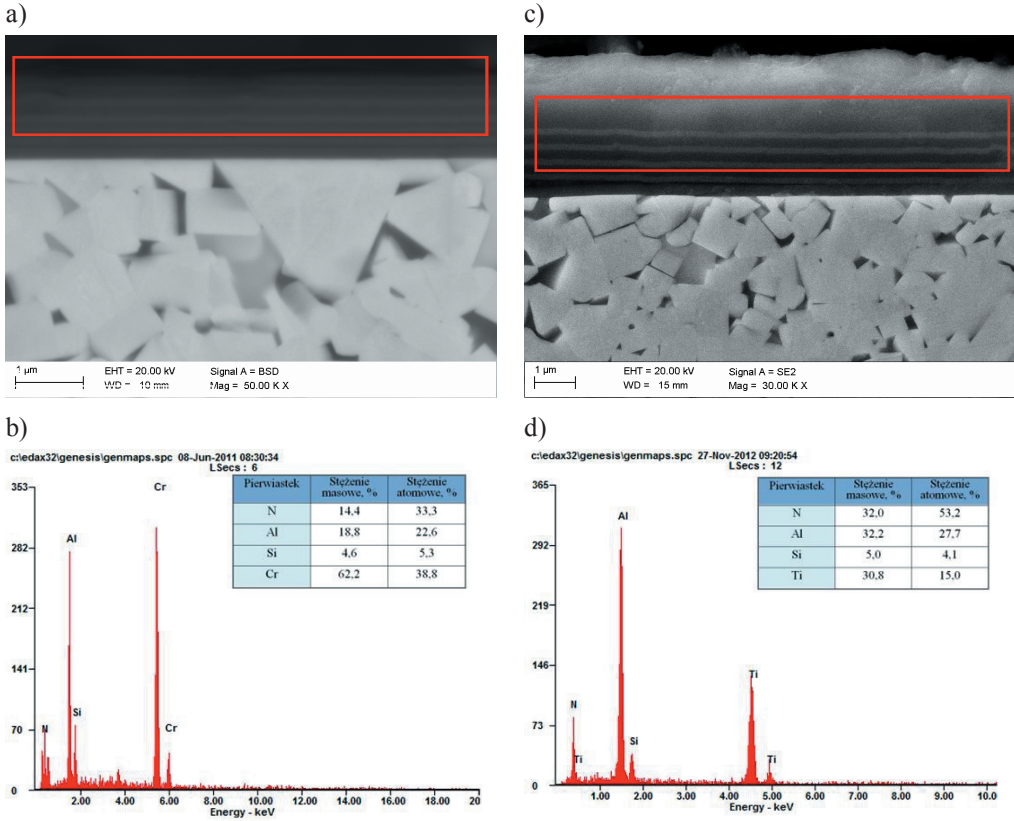


Rysunek 4.33. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS₃; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym wraz z analizą punktową w mikroobszarach oraz analizą powierzchniową składu chemicznego

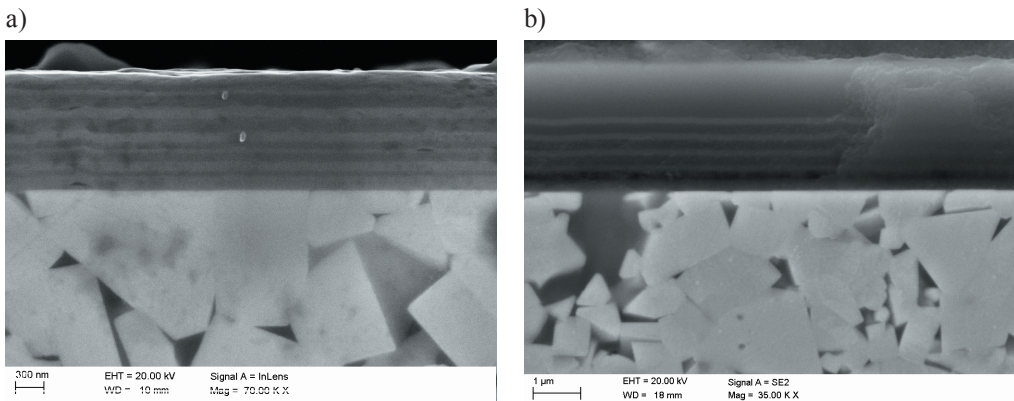
4.4. Struktura powłok

Na podstawie badań metalograficznych zglądów poprzecznych i przelomów, wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym, stwierdzono że powłoki CrAlSiN i AlTiSiN, naniesione na podłoże z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, charakteryzują się ułożeniem warstwowym. Stwierdzono kilka warstw w powłokach o różnej grubości i składzie chemicznym w zależności od odległości od podłoża (schemat ułożenia warstw: rozdział 3.4, rysunek 3.11), co potwierdzono w badaniach z wykorzystaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Badania spektralne, wykonane z wykorzystaniem detektora dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, potwierdzają, że naniesione powłoki zawierają Al, Ti, Si, Cr oraz N (rysunek 4.34, 4.35). Między pierwszą warstwą TiN naniesioną na podłoże a zewnętrzną warstwą AlTiSiN, istnieje kilka warstw złożonego azotku AlTiSiN o zmieniającym się składzie chemicznym i różnej grubości. Podobne ułożenie warstw występuje w przypadku powłoki CrAlSiN. Na warstwie CrN najbliższej podłożu naniesiono gradientową warstwę CrAlSiN o zmniejszającym się stężeniu chromu. Kolejne warstwy charakteryzują się zmiennym stężeniem Cr i Al, a ostatnia warstwa to CrAlSiN. Całkowita grubość powłok CrAlSiN i AlTiSiN wynosi 2,5-3,0 μm . Niezależnie od położenia wszystkie warstwy wchodzące w skład powłok charakteryzują się szczelnym przyleganiem do siebie i nie wykazują pęknięć i nieciągłości. Ponadto badania fraktograficzne materiałów narzędziowych z naniesionymi powłokami typu CrAlSiN i AlTiSiN nie wykazują rozwarstwienia wzdłuż powierzchni podziału między powłoką a podłożem, co wskazuje na dobrą przyczepność uzyskanych powłok do podłoża materiałów narzędziowych (rysunki 4.34 i 4.35).

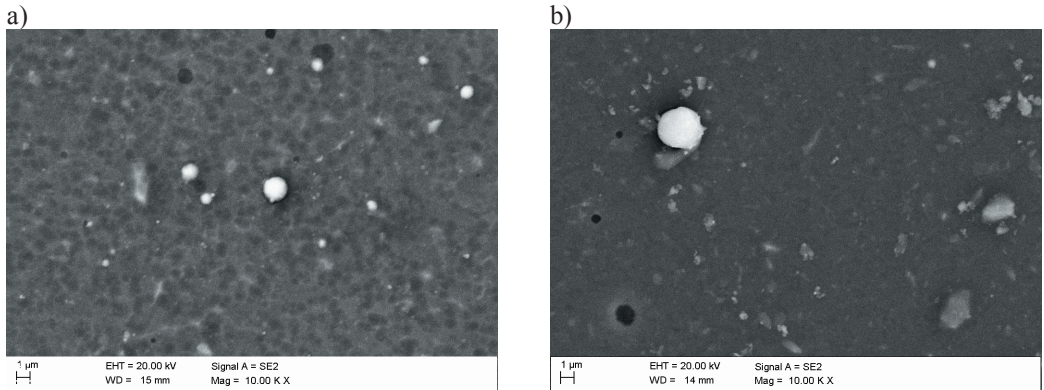
Obserwacje morfologii powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym, w mikroskopie sił atomowych oraz w konfokalnym mikroskopie skaningowym wykazują niejednorodności związane z występowaniem na powierzchni powłoki zestalonych mikrokropeł, charakterystycznych dla katodowego odparowania łukowego. Oprócz kropeł o zróżnicowanej wielkości, wynoszącej od 1-5 μm , występują również aglomeraty cząstek o wydłużonym kształcie, a także zagłębienia powstające w wyniku ich wypadania już po zakończeniu nanoszenia powłoki. Badania z wykorzystaniem spektrometru EDS składu chemicznego mikrocząstek wskazują, że na ich powierzchni przeważa chrom lub aluminium, co sugeruje, że są to krople metalu wybite z tarczy, które krzepną na powierzchni podłoża (rysunki 4.36-4.38).



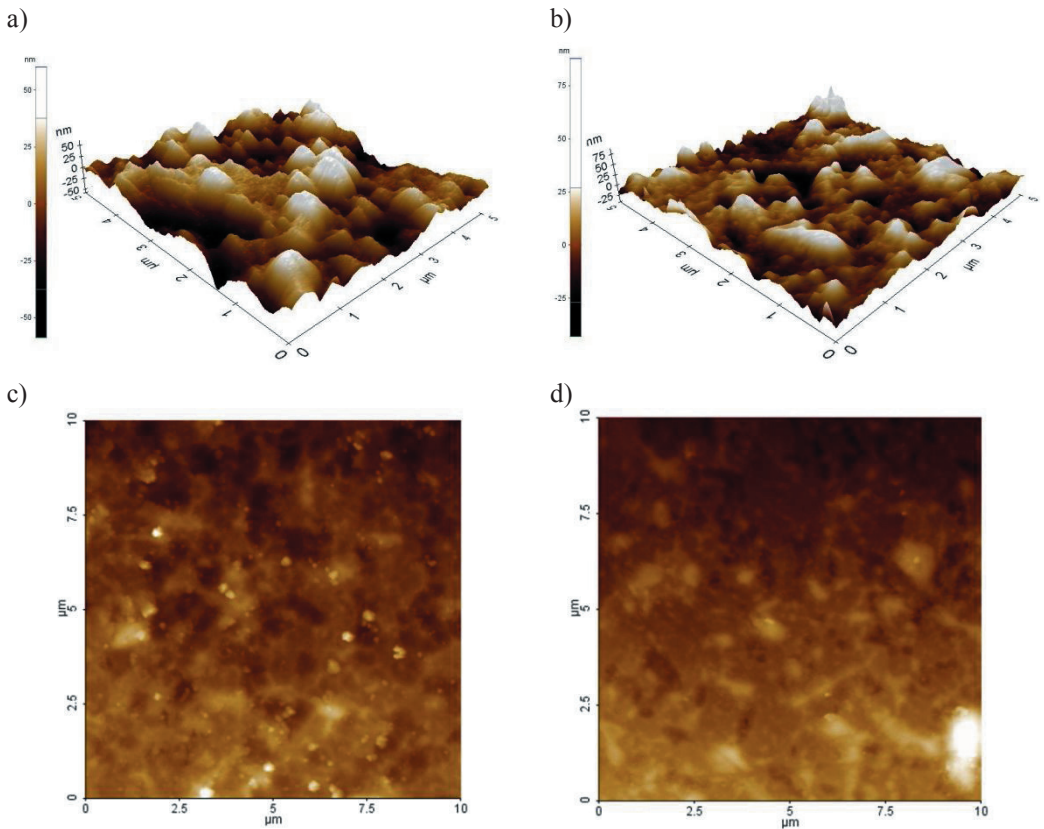
Rysunek 4.34. Struktura powłoki CrAlSiN naniesionej na podłoże wykonane z WS3 (a); widmo EDS z obszaru jak na rys. a (b); struktura powłoki AlTiSiN naniesionej na podłoże wykonane z WS3 (c); widmo EDS z obszaru jak na rys. c (d)



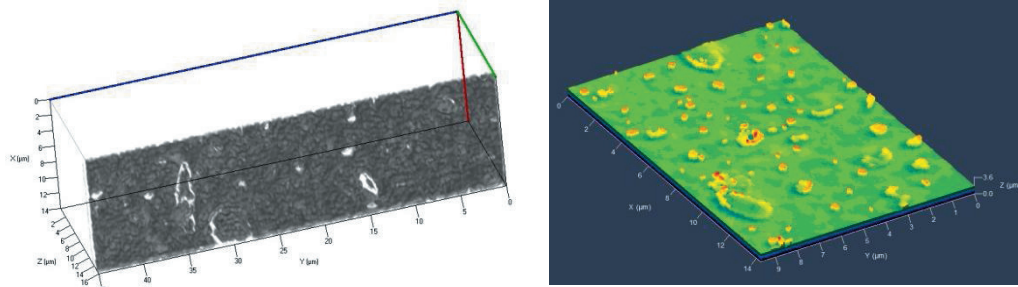
Rysunek 4.35. Struktura powłok: CrAlSiN (a); AlTiSiN (b) naniesionych na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS2



Rysunek 4.36. Topografia powierzchni powłok: CrAlSiN (a); AlTiSiN (b) naniesionych na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3

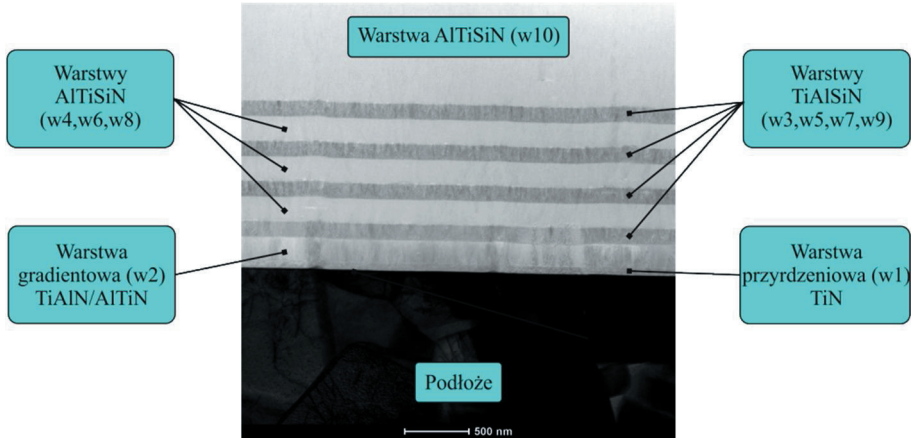


Rysunek 4.37. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN (a c); AlTiSiN (b, d) naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3; obrazy otrzymane przy użyciu mikroskopu sił atomowych, odwzorowanie 3D (a, b) i 2D (c, d)

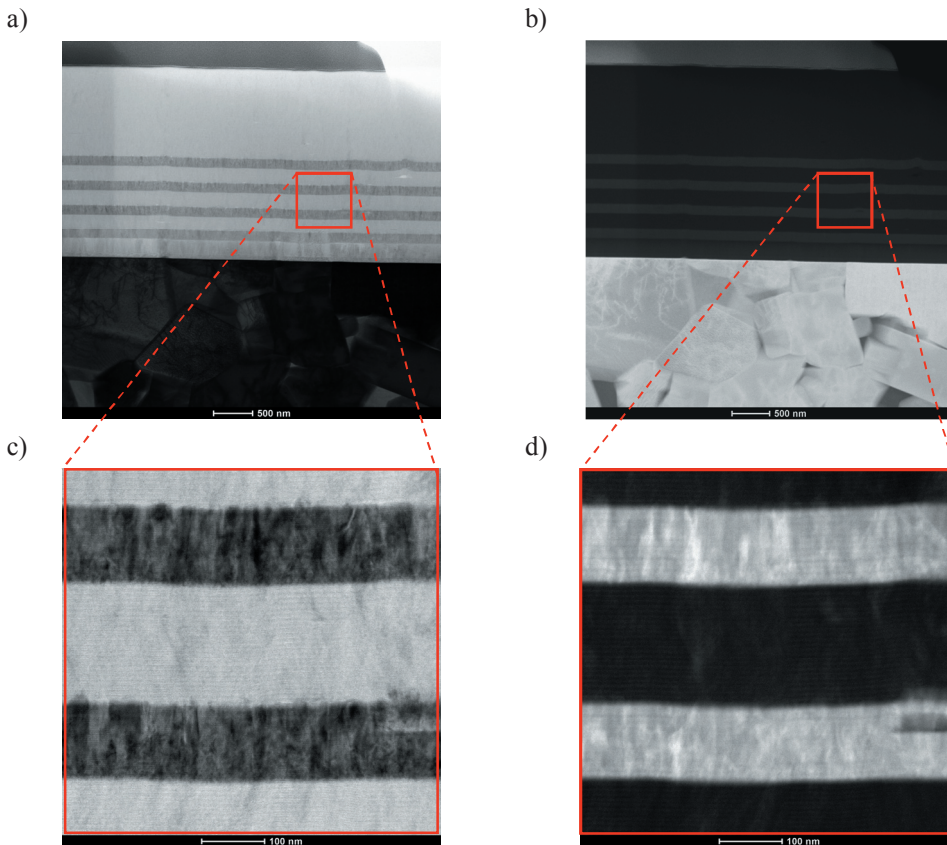


Rysunek 4.38. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS1

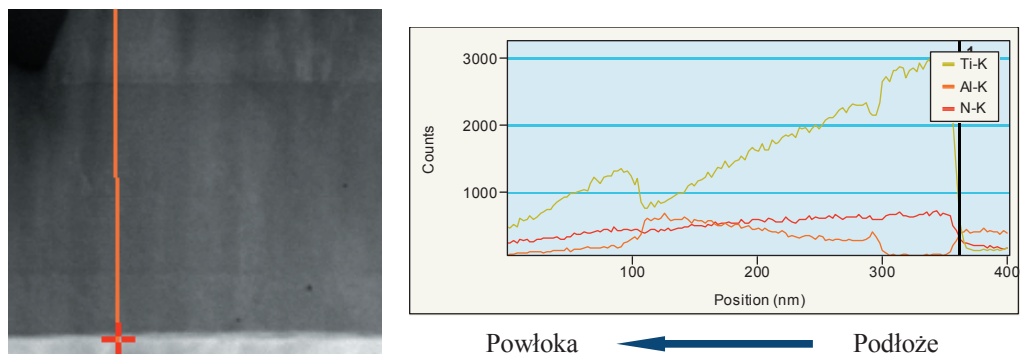
Na podstawie badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym scharakteryzowano powłoki wytworzone metodą katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami, złożone z kilku warstw oraz zbadano strefy przejściowe zarówno między podłożem a powłoką, jak również między poszczególnymi warstwami. Na rysunkach 4.39-4.44 przedstawiono obrazy uzyskane w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF i HAADF. Obrazy uzyskane w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF (pole jasne) ujawniają kontrast amplitudowy (dyfrakcyjny i/lub rozproszeniowy). Obraz struktury w polu jasnym jest tworzony przez wiązkę nieugiętą (złożoną z elektronów nierozproszonych lub rozproszonych pod niewielkim kątem). Elektrony, które zostały rozproszone pod dużym kątem, nie biorą udziału w tworzeniu obrazu struktury (warstwy widoczne jako ciemniejsze silniej rozpraszają elektrony, większa objętość analizowanego materiału znajduje się w orientacji Bragga). Natomiast obrazy z detektora HAADF (wysokokątowy pierścieniowy detektor pola ciemnego) uwidaczniają kontrast Z zależny od zdolności rozpraszania elektronów przez atomy pierwiastków w badanym materiale, proporcjonalnej do liczby atomowej Z pierwiastka. W efekcie na obrazach HAADF obszary widoczne jako jasne odwzorowują warstwy powłoki silniej rozpraszające elektrony pod dużym kątem, które zawierają większy udział pierwiastków o wyższej wartości liczby atomowej niż pozostałe warstwy. Na podstawie badań cienkich folii z przekroju poprzecznego azotkowych powłok CrAlSiN i AlTiSiN naniesionych na podłoże z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych (WS1) można stwierdzić, że charakteryzują się one budową nanokrystaliczną i nanokompozytową w całej objętości. Powłoki zarówno CrAlSiN, jak i AlTiSiN nie wykazują nieciągłości, pęknięć i porowatości oraz charakteryzują się dużą jednorodnością i zwartą budową.



Rysunek 4.39. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF



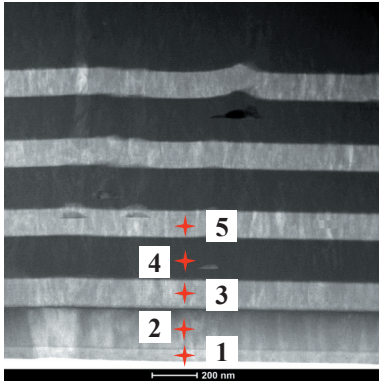
Rysunek 4.40. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF (a, c), z wykorzystaniem detektora HAADF (b, d)



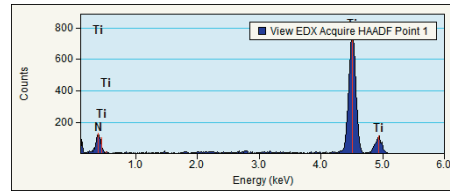
Rysunek 4.41. Analiza profilowa zmian składu chemicznego gradientowej warstwy AlTiSiN (w2) wykonana wzdłuż zaznaczonej linii przy użyciu spektrometru dyspersji energii

Zidentyfikowano istnienie kilku warstw (stref) w powłokach azotkowych zarówno na bazie chromu, aluminium i krzemu, jak i aluminium, tytanu i krzemu, wykazujących zmienną grubość i skład chemiczny w zależności od odległości od podłoża. Zaobserwowano między pierwszą warstwą przyrdzeniową naniesioną na podłoże – azotkiem tytanu o grubości 70 nm (w1, rysunek 4.39), a zewnętrzną ostatnią warstwą powierzchniową AlTiSiN o grubości 1150 nm (w10), warstwą AlTiSiN (w2) o grubości 180 nm, naniesioną bezpośrednio na przyrdzeniową warstwę TiN, wykazującą gradientowy charakter o zmniejszającym się liniowo stężeniu tytanu, przy jednoczesnym wzroście stężenia aluminium (rysunek 4.41) oraz osiem warstw o zmieniającym się składzie chemicznym i zróżnicowanej grubości. W warstwach w3-w9 naprzemiennie zmienia się grubość i skład chemiczny, odpowiednio 120 nm dla warstwy TiAlSiN i 200 nm dla warstwy AlTiSiN.

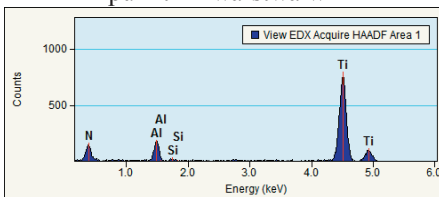
Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej przy użyciu spektrometru dyspersji energii uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu pierwiastków w poszczególnych warstwach. W celu precyzyjnego określenia stosunku Al/Ti w analizach punktowych składu chemicznego pominięto azot (zmiany stężenia azotu na przekroju powłoki widoczne są na wykresach liniowego rozmieszczenia pierwiastków, rysunek 4.42). Analizy punktowe składu chemicznego w mikroobszarach (rysunki 4.42 i 4.43) wykazują, że warstwy (w4, w6, w8) o grubości 200 nm oraz warstwa powierzchniowa (w10) o grubości 1150 nm (na obrazach BF widoczne jako jasne, rysunek 4.40a,c) zawierają wysokie stężenie Al oraz pierwiastki Ti, Si i N. W warstwach (w3, w5, w7, w9) o grubości 120 nm (na obrazach BF widoczne jako ciemne, rysunek 4.40a,c) stężenie Ti jest wyższe, natomiast Al i Si niższe niż w warstwach grubszych (w4, w6, w8, w10).



punkt 1 - warstwa w1

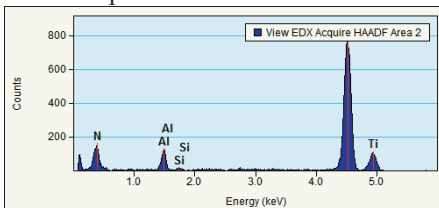


punkt 2 - warstwa w2



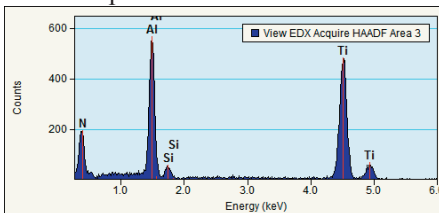
Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
Al	10,3	16,8
Si	0,7	1,1
Ti	89,0	82,1

punkt 3 - warstwa w3



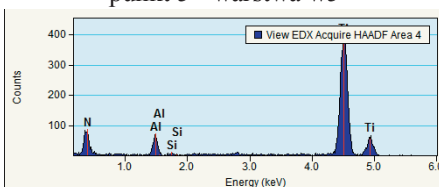
Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
Al	7,2	12,1
Si	0,8	1,2
Ti	92,0	86,7

punkt 4 - warstwa w4



Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
Al	39,1	52,4
Si	3,1	4,0
Ti	57,8	43,6

punkt 5 - warstwa w5

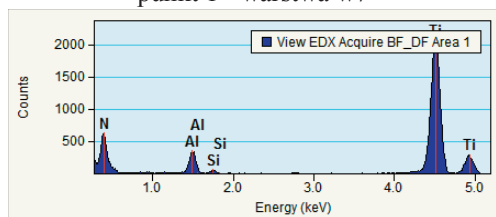


Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
Al	9,4	15,6
Si	0,4	0,5
Ti	90,2	83,9

Rysunek 4.42. Analiza punktowa składu chemicznego w poszczególnych warstwach powłoki AlTiSiN (spektrometr dyspersji energii EDS)

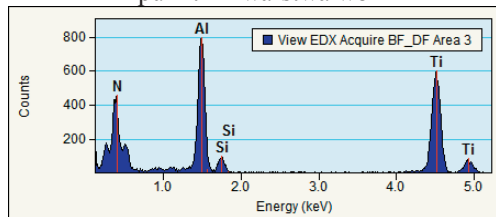


punkt 1 - warstwa w7



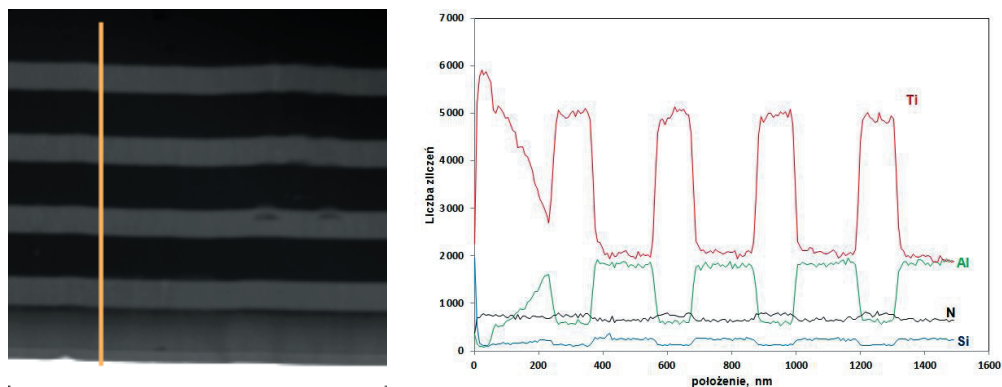
Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
N	34,4	62,7
Al	5,3	5,0
Si	0,6	0,6
Ti	59,7	31,7

punkt 2 - warstwa w8

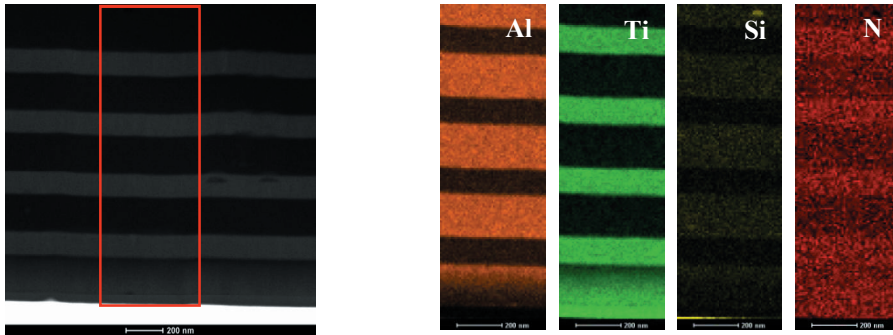


Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
N	44,8	66,8
Al	24,4	19,0
Si	2,6	1,9
Ti	28,2	12,3

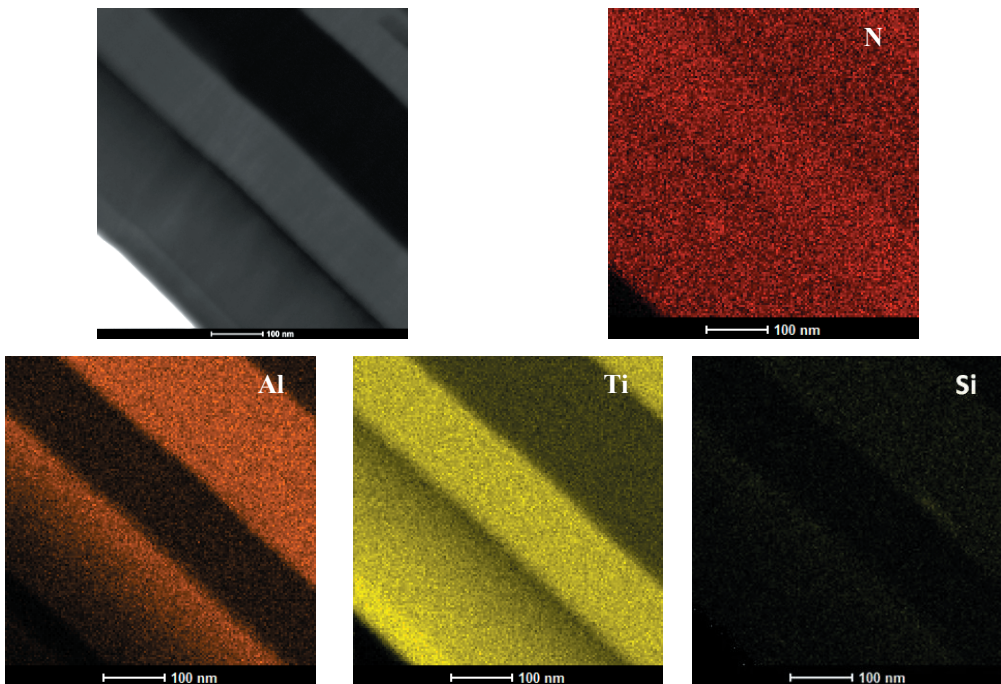
Rysunek 4.43. Analiza punktowa składu chemicznego w warstwach w5 i w6 powłoki AlTiSiN (spektrometr dyspersji energii EDS)



Rysunek 4.44. Analiza profilowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN, wykonana wzdłuż zaznaczonej linii przy użyciu spektrometru dyspersji energii



Rysunek 4.45. Analiza powierzchniowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN przy użyciu spektrometru dyspersji energii



Rysunek 4.46. Analiza powierzchniowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN przy użyciu spektrometru dyspersji energii – mapy rozkładu Al, N, Ti, Si

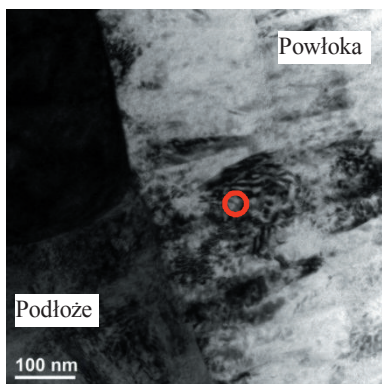
W badanej powłoce można zatem wyróżnić:

- warstwę przyrzedzeniową przy podłożu TiN o grubości 70 nm (w1),
- warstwę gradientową AlTiSiN o grubości 180 nm (w2),
- warstwy TiAlSiN o grubości 120 nm (w3, w5, w7, w9),
- warstwy AlTiSiN o grubości 200 nm (w4, w6, w8),
- warstwę powierzchniową AlTiSiN o grubości 1150 nm (w10).

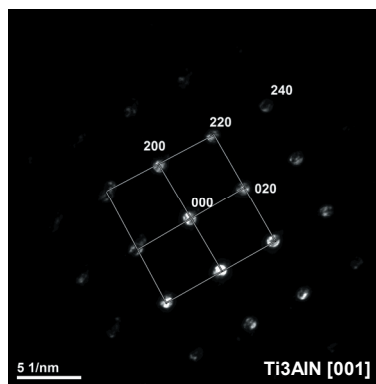
Analogiczny schemat ułożenia warstw, jak w powłoce AlTiSiN, zaobserwowano w przypadku powłoki CrAlSiN. Na warstwie CrN, najbliższej podłożu, naniesiono gradientową warstwę CrAlN/AlCrN o zmniejszającym się liniowo stężeniu chromu i jednocześnie wzrastającym stężeniu aluminium. Kolejne naprzemienne warstwy charakteryzują się zmieniającym się stężeniem chromu i aluminium (CrAlSiN/AlCrSiN), natomiast ostatnia warstwa to CrAlSiN. Wyniki badań w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym azotkowej warstwy CrAlSiN o wysokim stężeniu chromu potwierdzają występowanie krystalicznych ziarn CrN o nanometrycznej wielkości, wokół których zaobserwowano amorficzną osnowę SiN_x, co może stanowić potwierdzenie nanokompozytowej struktury warstwy.

W celu potwierdzenia występowania zmiany składu chemicznego w poszczególnych warstwach (od w1 do w10) powłoki AlTiSiN wykonano analizę liniową (rysunki 4.41, 4.43, 4.44) oraz analizę powierzchniową rozmieszczenia pierwiastków (rysunki 4.45 i 4.46) przy użyciu spektrometru dyspersji energii. Charakter zmian stężenia pierwiastków wskazuje na istnienie poszczególnych warstw. Ponadto nie zaobserwowano ostrego przejścia między warstwą złożoną z tytanu i azotu a podłożem z materiału narzędziowego. W strefie tej wykazano zmniejszenie stężenia pierwiastków pochodzących od powłoki, przy jednoczesnym wzroście stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża. Świadczy to o istnieniu dyfuzyjnej strefy przejściowej, co potwierdzają także badania z wykorzystaniem metod spektroskopowych (rozdział 4.5). Warstwa naniesiona bezpośrednio na podłoże oraz warstwa gradientowa (odpowiednio w1 i w2) mają strukturę nanokrystaliczną. Jest to widoczne na zdjęciach BF i DF, wykonanych w trybie transmisyjnym oraz na dyfraktogramach elektronowych (SAED, nanodyfrakcja), obrazach HRTEM i ich transformatach Fouriera FFT (rysunki 4.47-4.50).

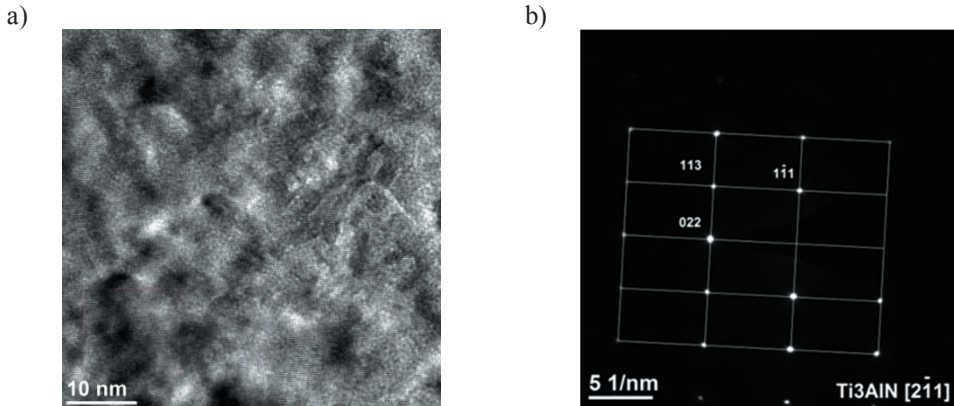
a)



b)

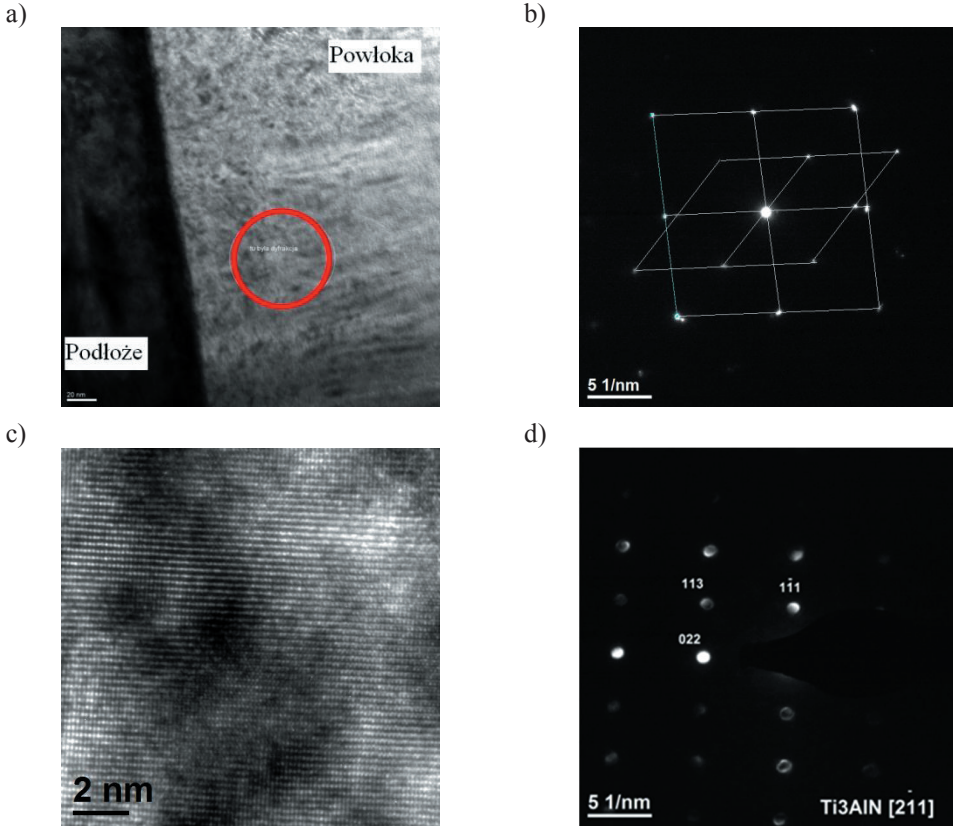


Rysunek 4.47. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz BF w trybie transmisyjnym (c); nanodyfrakcja elektronowa z zaznaczonego obszaru jak na rysunku a (b)

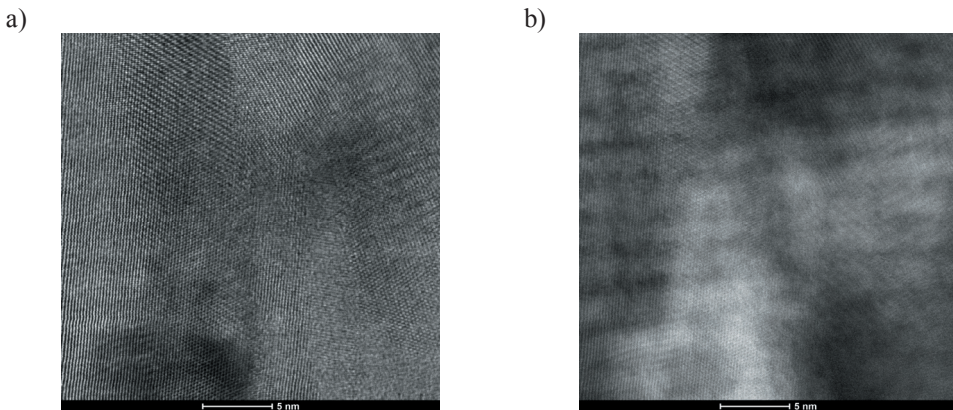


Rysunek 4.48. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w1); obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM (a); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku a (b)

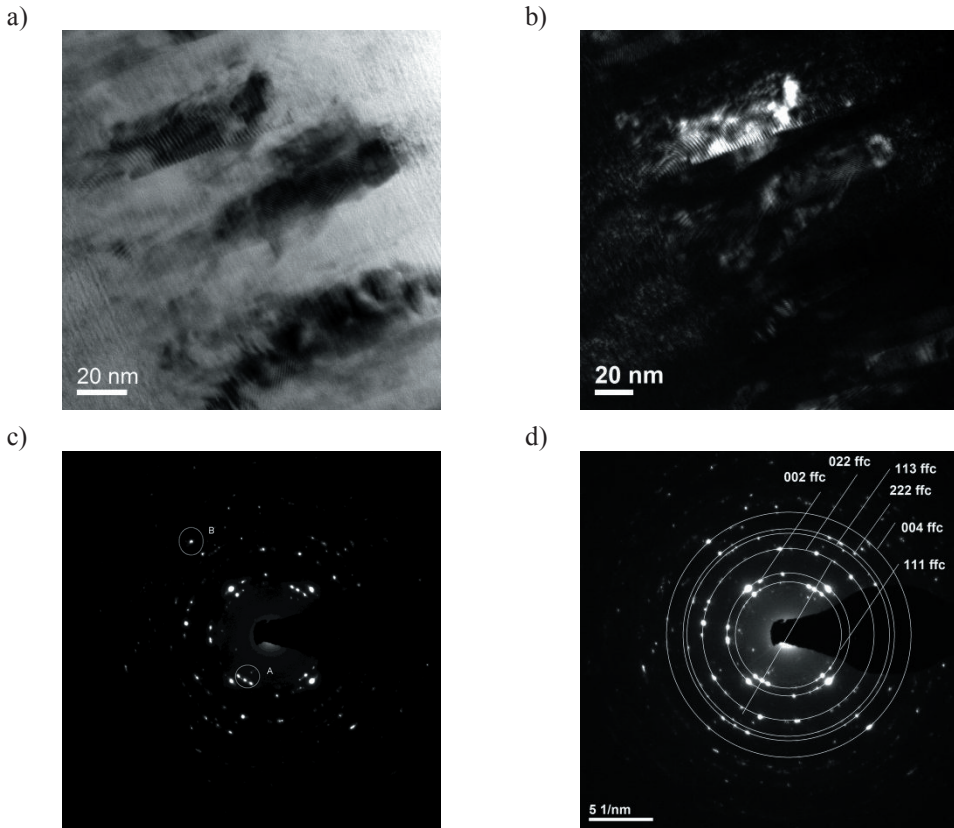
Na podstawie badań dyfrakcyjnych warstwy przyrdzeniowej, usytuowanej przy podłożu (w1) oraz gradientowej warstwy (w2), o liniowo zmniejszającym się stężeniu Ti i wzrastającym stężeniu Al, o stosunku Al/Ti=0,2, stwierdzono występowanie fazy TiN o sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc). Ściśle przylegająca do podłoża warstwa (w1) oraz warstwa gradientowa (w2) charakteryzują się kolumnową strukturą o szerokości kolumn w przedziale 5-30 nm (rysunek 4.47-4.50). Również warstwy azotkowe o wysokim stężeniu tytanu i niskim stężeniu aluminium i krzemu (w3, w5, w7) charakteryzują się krystaliczną strukturą kolumnową, o ułożeniu prostopadłym względem kierunku wzrostu powłoki, a ich średnica zawiera się w przedziale 10-20 nm (rysunki 4.51, 4.54, 4.55). W warstwach tych stosunek aluminium do tytanu wynosi Al/Ti=0,14. Na rysunku 4.51 przedstawiono strukturę warstwy w5 odwzorowaną z wykorzystaniem detektora pola jasnego i ciemnego oraz dyfrakcje elektronowe. Stwierdzono, że w warstwach tych występuje faza TiN o strukturze regularnej (Fm-3m). Natomiast w warstwach azotkowych o wysokim stężeniu aluminium (w4, w6, w8) nie zaobserwowano struktury kolumnowej, która jest silnie uzależniona od stężenia Al+Si, ponieważ aluminium powoduje rozdrobnienie struktury i zapobiega powstawaniu kolumn. Potwierdzono również, że struktura warstw o wysokim stężeniu aluminium charakteryzuje się bardzo dużym rozdrobnieniem ziarn o średnicach obszarów wynoszących kilka nanometrów, a widoczne ich uprządkowanie może wskazywać na uprzywilejowaną orientację krystalograficzną (rysunek 4.52). W warstwach tych stosunek aluminium do tytanu wynosi Al/Ti=1,2. Na podstawie dyfrakcji elektronowych stwierdzono występowanie struktury złożonej z ziarn o sieci krystalograficznej regularnej i heksagonalnej (rysunek 4.53) [161, 165, 189, 242, 255].



Rysunek 4.49. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w1); obraz BF w trybie transmisyjnym (a); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (b); obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM (c); nanodyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku c (d)

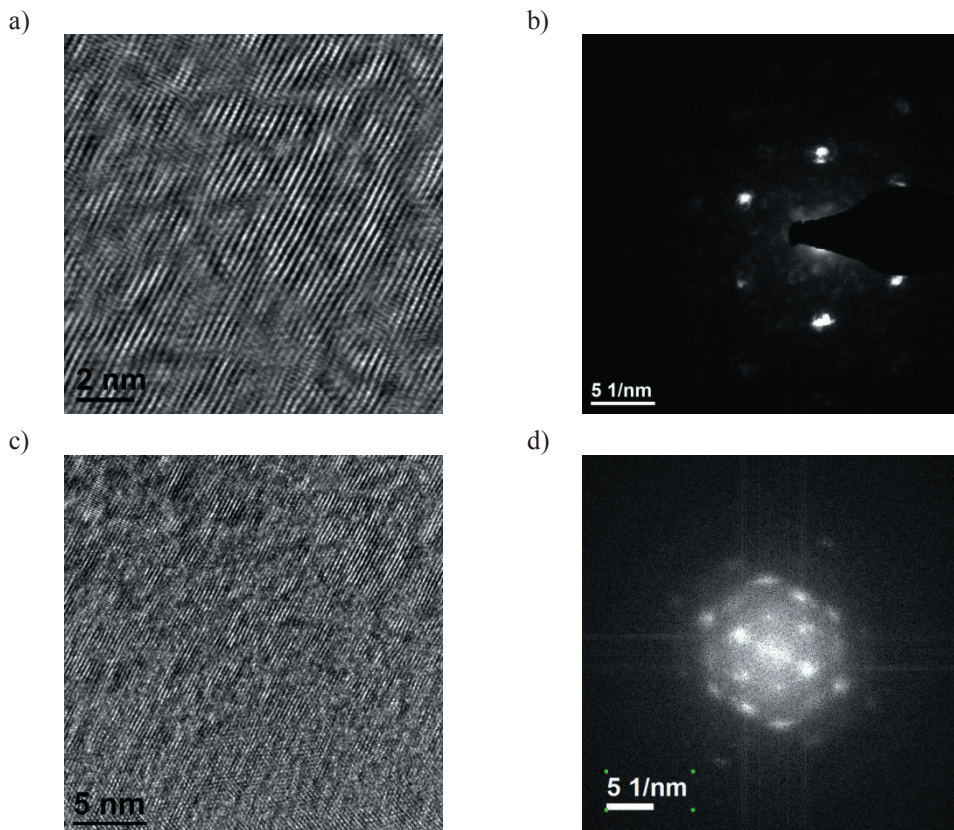


Rysunek 4.50. Struktura kolumnowa warstwy TiN (w1); obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, detektor BF (a); detektor HAADF (b)

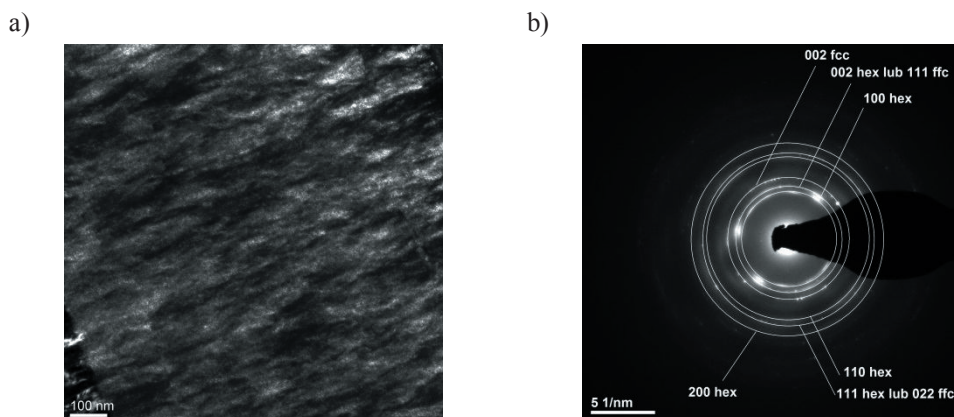


Rysunek 4.51. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w5); obraz BFw trybie transmisyjnym (a); obraz DF (b); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku b (c); rozwiązanie dyfrakcji elektronowej z obszaru jak na rysunku b

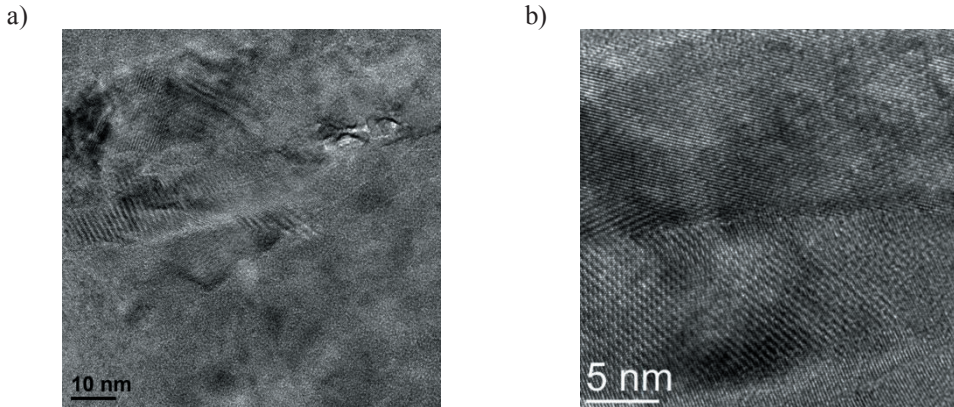
Na rysunkach 4.54 i 4.55 przedstawiono granice między kolumnami w warstwie w3 o wysokim stężeniu tytanu, z wykorzystaniem obrazowania w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM. Szczegółowa analiza całej powłoki AlTiSiN ujawnia występowanie nanowarstwowego układu (Al+Si)TiN/Ti(Al+Si)N, równoległego do podłoża, o modulacji (periodyczności) około 3 nm. Charakterystyczne laminowanie występuje zarówno w warstwach o wysokim stężeniu tytanu i strukturze kolumnowej (w1, w2, w3, w5, w7), jak i w warstwach o wysokim stężeniu aluminium (w4, w6, w8) oraz w warstwie powierzchniowej (w10), co przedstawiono na rysunkach 4.40, 4.51, 4.50b, 4.57, 4.58. Zaobserwowany kontrast spowodowany jest prawdopodobnie różnicą w składzie chemicznym nanowarstw i wynika z różnego współczynnika rozpraszania elektronów przez atomy Ti i Al. Nanowarstwy bogate w aluminium są jaśniejsze niż warstwy bogate w tytan ze względu na niższy współczynnik rozpraszania Al [215, 241, 243].



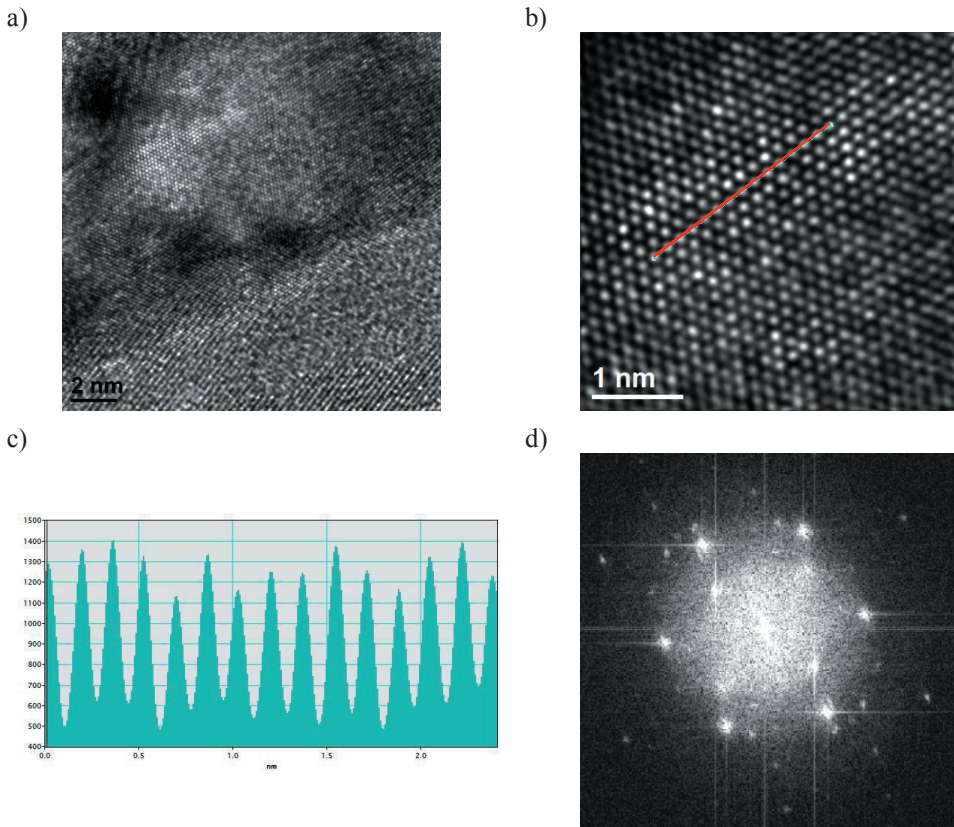
Rysunek 4.52. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w6); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a,c); nanodyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (b); transformata Fouriera FFT z obszaru jak na rysunku c (d)



Rysunek 4.53. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w6); obraz w trybie transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora DF (a); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku a (b)

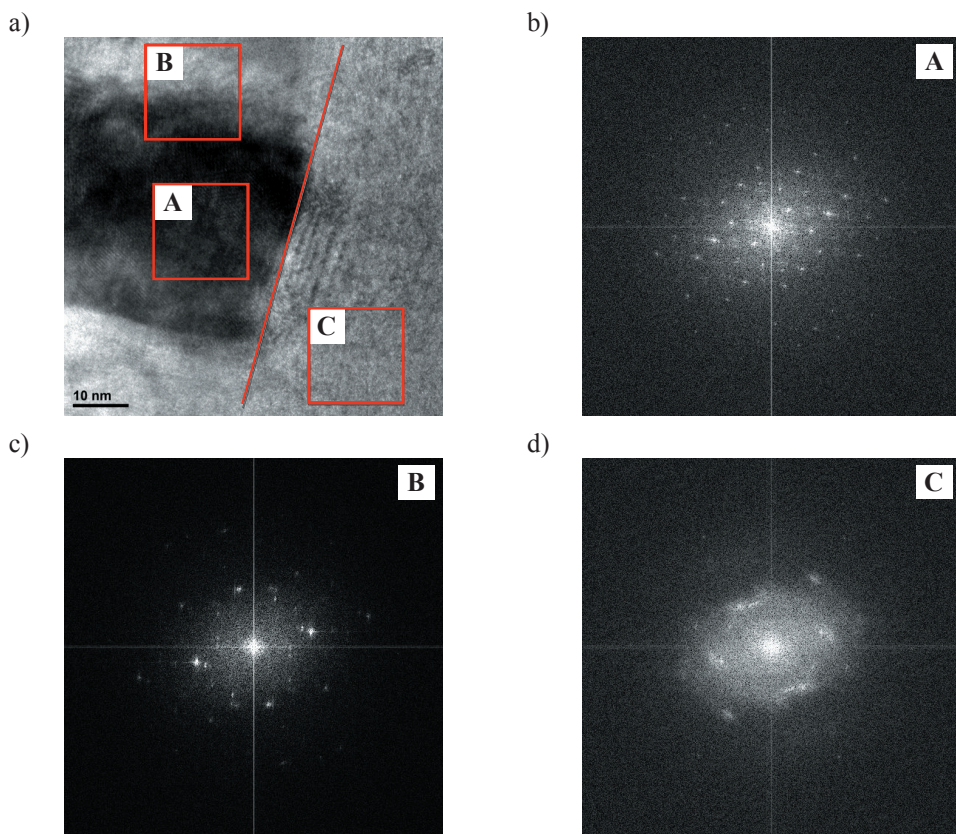


Rysunek 4.54. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie-transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a, b)



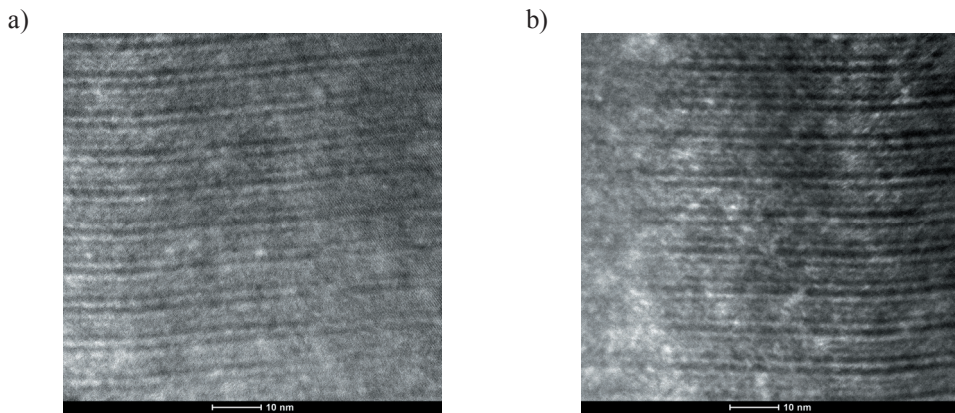
Rysunek 4.55. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a,b); analiza liniowa z obszaru jak na rysunku b (c); transformata Fouriera FFT (d)

Zmiana w składzie chemicznym między nanowarstwami jest spowodowana charakterem osadzania powłok w zmodyfikowanej metodzie katodowego odparowania łukowego – LARC. W komorze pieca znajdują się cylindryczne tarcze (m.in. Ti oraz Al+Si), wykorzystywane do osadzania złożonych powłok. W wyniku obrotu mechanizmu planarnego z umieszczonymi na nim próbkami wokół własnej osi, jak i osi centralnej urządzenia, zmienia się odległość próbek od tarcz o różnym składzie chemicznym (Ti oraz Al+Si). W związku z tym nanowarstwy osadzone bliżej tarczy tytanowej są nieznacznie bogatsze w ten pierwiastek, zaś nanowarstwy osadzone w pobliżu tarczy Al+Si są wzbogacone w aluminium i krzem [167, 187, 203, 222, 240, 241]. Szybkość zmian jest na tyle duża, że nie obserwuje się ostrego przejścia między poszczególnymi nanowarstwami. Periodyczność nanowarstw może być

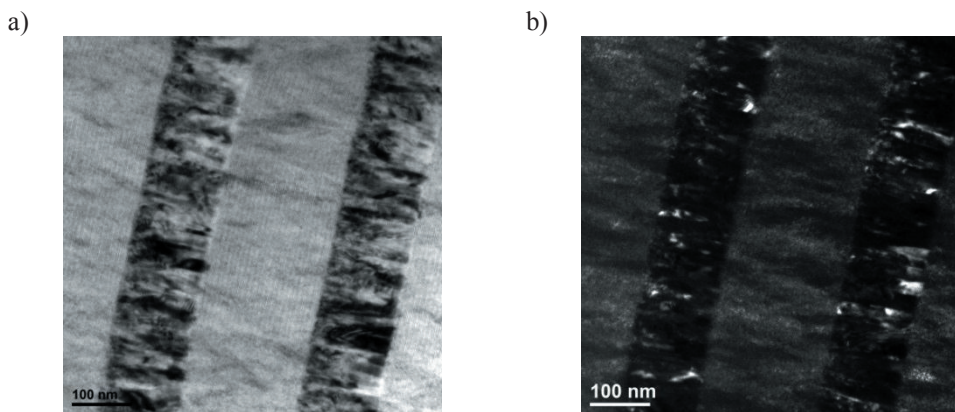


Rysunek 4.56. Struktura powłoki AlTiSiN (strefa przejściowa warstw w5 i w6, linią zaznaczono granicę między warstwami); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a); transformata Fouriera FFT obszarów A,B,C (b, c, d)

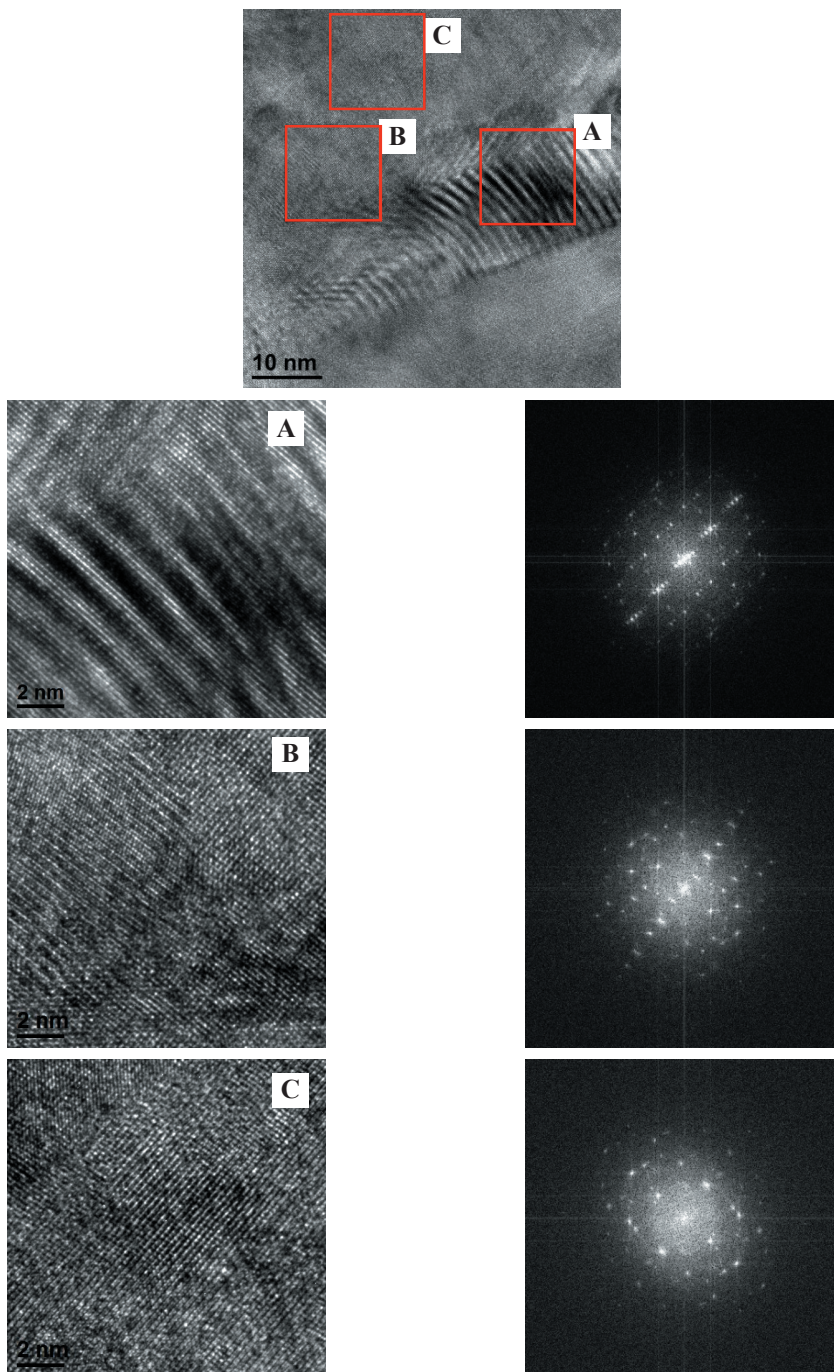
modulowana i uzależniona jest od prędkości obrotowej mechanizmu planarnego. W strukturze warstw stwierdzono silne odkształcenia sieci i liczne defekty strukturalne, np. dyslokacje (rysunki 4.54, 4.56a, 4.59, 4.60). Obserwowany kontrast (rysunki 4.52, 4.59, 4.61) spowodowany lokalnie różnym stężeniem aluminium, tytanu w ziarnach (wyższe stężenie aluminium) i wokół ziarn (wyższe stężenie krzemu) – może wskazywać na wysoki poziom naprężeń [224, 242]. Również wysoka gęstość dyslokacji krawędziowych w strukturze warstw (w4, w6, w8) (rysunek 4.60) wskazuje na występowanie naprężeń, co potwierdzono w badaniach techniką rentgenowskiej analizy strukturalnej.



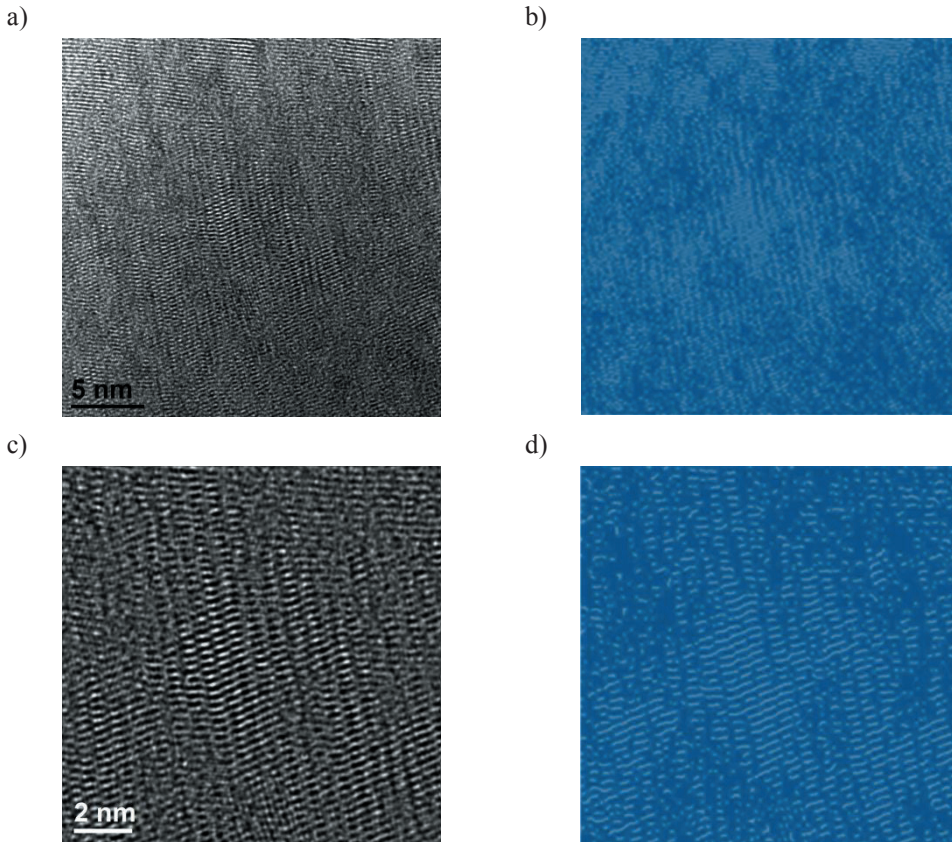
Rysunek 4.57. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF (a, b)



Rysunek 4.58. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a), z wykorzystaniem detektora DF (b)



Rysunek 4.59. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM; transformata Fouriera FFT obszarów A, B, C

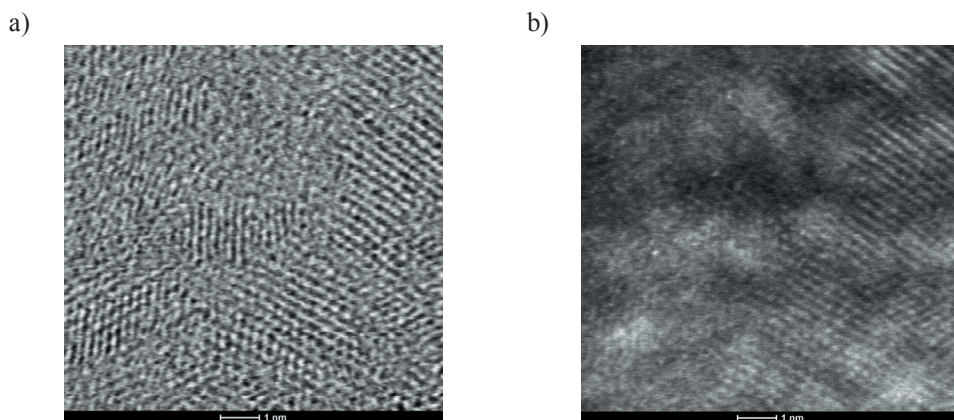


Rysunek 4.60. Struktura warstwy w6; obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM, (a, c); szkieletyzacja obrazów jak na rysunku a, c (b, d)

Ze względu na bardzo korzystne połączenie własności, takich jak wysokie naprężenia ściskające oraz nanokrystaliczna wielkość ziarn, podwyższa się wytrzymałość powłok azotkowych na bazie chromu, aluminium, tytanu, co wraz ze stabilizacją mikrotwardości w podwyższonej temperaturze prowadzi do poprawy własności użytkowych narzędzi. Wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego w trudnych warunkach obróbki ubytkowej potwierdzono w badaniach eksploatacyjnych narzędzi z naniesionymi powłokami CrAlSiN oraz AlTiSiN.

Badania z wykorzystaniem HRTEM warstw o wysokim stężeniu aluminium potwierdzają występowanie nanoziarn o zróżnicowanej orientacji płaszczyzn, wykazujących obecność uporządkowania dalekiego zasięgu typowego w materiałach krystalicznych, między którymi

stwierdzono obszary o mniejszym stopniu uporządkowania. Nieuporządkowane obszary między ziarnami nie wykazują jednak amorficznego charakteru, a ich tworzenie można najprawdopodobniej tłumaczyć występowaniem miejscowo wysokiej koncentracji krzemu (>4%) w powłokach i jego udziałem w tworzeniu nieuporządkowanej nanokompozytowej struktury. Podobne zależności przedstawiono w pracach [241, 244, 245, 255].



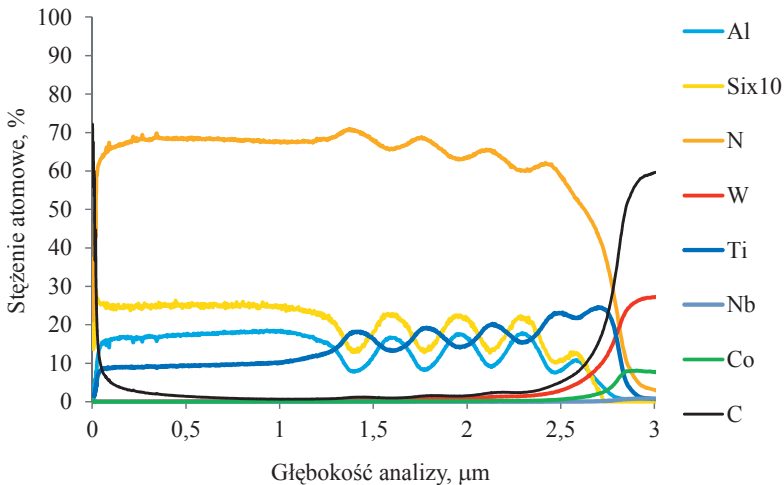
Rysunek 4.61. Struktura warstwy w6; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a); z wykorzystaniem detektora HAADF (b)

Obserwacje strukturalne oraz obrazy dyfrakcyjne z wykorzystaniem obrazowania w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM i odpowiadające im transformaty Fouriera FFT (rysunki 4.48, 4.49, 4.52, 4.54-4.56, 4.59) potwierdzają, że wytworzone powłoki azotkowe na bazie aluminium, tytanu, chromu, krzemu wykazują nanokrystaliczną i nanokompozytową strukturę.

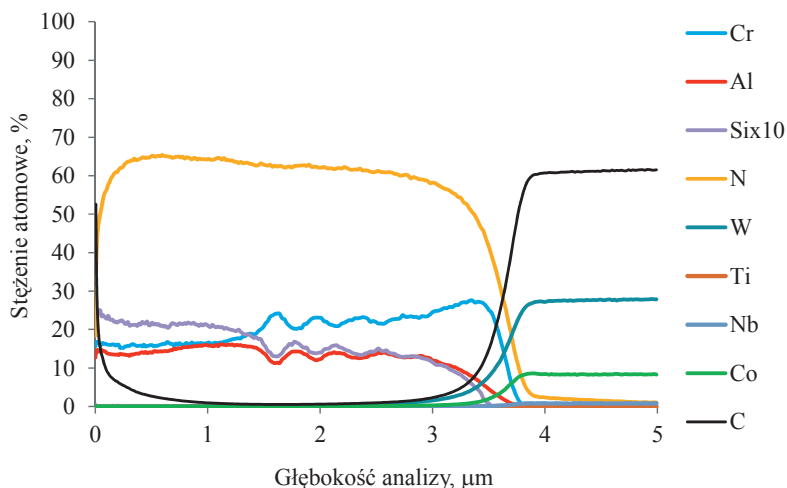
Analizy profilowe oraz powierzchniowe zmian składu chemicznego, wykonane w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym, potwierdzające istnienie stref przejściowych między podłożem i powłoką oraz między poszczególnymi warstwami o zmiennym stężeniu aluminium i tytanu, mogą świadczyć o istnieniu dyfuzyjnych obszarów przejściowych i tym samym przyczynić się do wysokiej adhezji powłok wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego. Występowanie stref przejściowych potwierdzono również w analizach profilowych w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS.

4.5. Skład chemiczny i fazowy powłok

Analizę profilową składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki oraz zmiany stężenia poszczególnych pierwiastków w strefie przejściowej między warstwami typu CrAlSiN i AlTiSiN, a materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS. Analizę stanu chemicznego pierwiastków oraz zmiany stężenia chemicznego składników powłoki wykonano techniką spektroskopii elektronów Augera (AES) i spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Badania z wykorzystaniem spektrometru GDOS (rysunek 4.63, 4.64) potwierdzają obecność zarówno chromu, tytanu, aluminium, krzemu, jak i azotu w badanych powłokach oraz składników podłoża, między innymi wolframu, tytanu, niobu, wanadu, kobaltu i węgla. Charakter zmian w strefie połączenia podłoże–powłoka i między poszczególnymi warstwami potwierdza występowanie stref przejściowych. Analiza ta wykazuje, że w strefie połączenia od powierzchni powłok następuje zwiększanie stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym zmniejszaniu stężenia pierwiastków tworzących powłoki. Może to świadczyć o istnieniu strefy przejściowej między materiałem podłoża a powłoką, wpływającej na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża, a tym samym polepszenie własności mechanicznych materiałów narzędziowych, co potwierdzono m.in. badaniami własności użytkowych. Istnienie strefy przejściowej należy również wiązać z działaniem



Rysunek 4.63. Zmiany stężenia składników powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał WSI analizowanych w spektrometrze GDOS



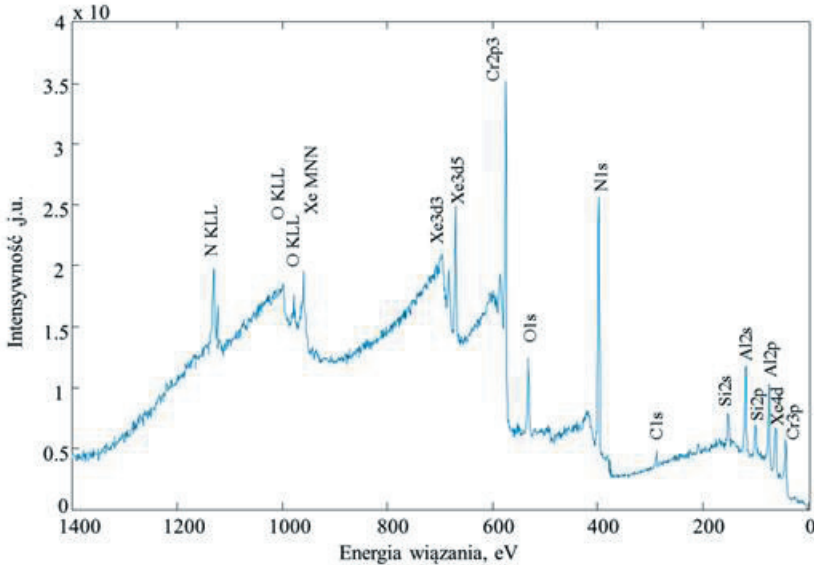
Rysunek 4.64. Zmiany stężenia składników powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS1 analizowanych w spektrometrze GDOS

jonów o dużej energii, powodujących przemieszczanie się pierwiastków w strefie połączenia, zwiększenie desorpcji powierzchni podłoża oraz powstanie defektów w podłożu.

Na widmach przeglądowych, otrzymanych w wyniku badań nanokrystalicznych powłok CrAlSiN i AlTiSiN, naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe wykonanych z wykorzystaniem techniki XPS, stwierdzono obecność linii fotoelektrycznych charakterystycznych dla pierwiastków tworzących badane powłoki (rysunek 4.65). W tabelicy 4.4 przedstawiono wyniki ilościowej analizy składu chemicznego badanych powłok wyznaczonego z pomiarów linii rdzeniowych.

Tablica 4.4. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłok CrAlSiN i AlTiSiN naniesionych na materiał WS3 (XPS)

Symbol pierwiastka	Stężenie atomowe pierwiastka w powłoce, %	
	CrAlSiN	AlTiSiN
Cr	22,1	–
Al	16,4	25,6
Ti	–	15,4
Si	3,6	2,4
N	42,1	44,3
O	14,8	12,3

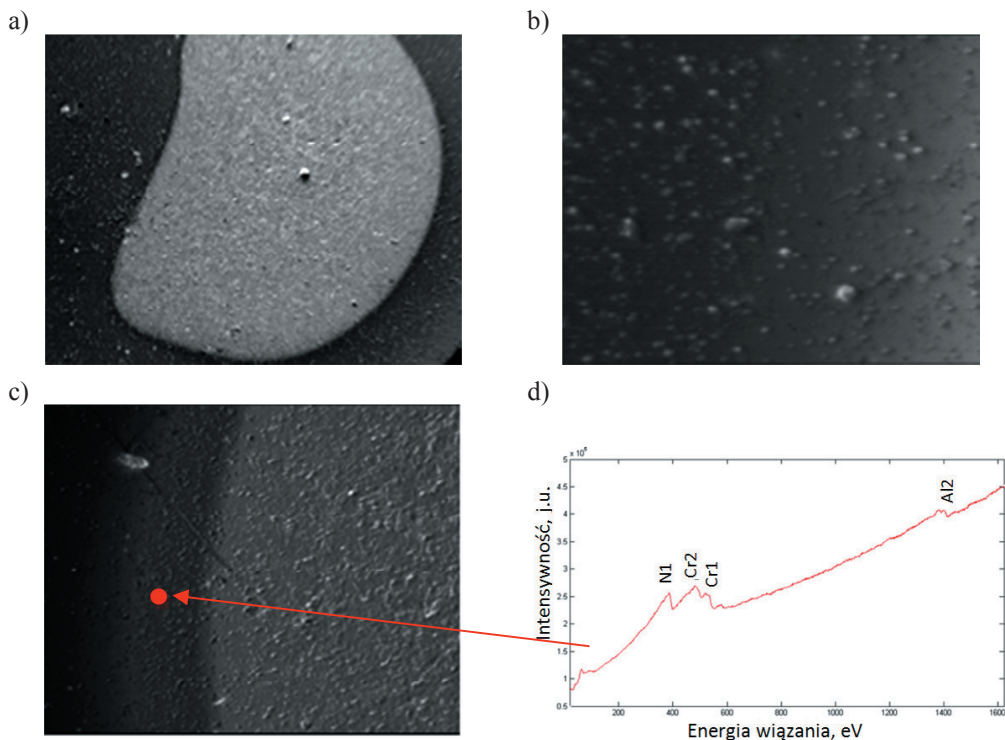


Rysunek 4.65. Widmo XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3

Na widmie XPS uzyskanym z powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3, zlokalizowane przy energii 670,8 eV oraz 683,5 eV linie fotoelektryczne pochodzą od pasma 3d elektronów atomów ksenonu, uzyskane z procesu oczyszczania powierzchni i potrzebne do utworzenia krateru (rysunek 4.65). Występowanie linii tlenu i węgla związane jest ze zjawiskiem kontaminacji.

Badaniami składu chemicznego metodą AES w obszarach powstałych w wyniku trawienia jonami Xe⁺ potwierdzono, że skład chemiczny powłok jest zgodny z założeniami (rysunek 4.66a), a w obszarze podłoża stwierdzono występowanie pierwiastków wchodzących w skład materiałów narzędziowych. Obszary o różnym odcieniu szarości widoczne na rysunku 4.66 odpowiadają podłożu (jasny obszar) oraz warstwie azotku Cr, Al i Si (ciemny obszar). Na rysunku 4.66d przedstawiono widmo elektronów Augera uzyskane z powłoki CrAlSiN, gdzie charakterystyczne maksima odpowiadają przejściom elektronowym dla Cr LMM, Al KLL i N KLL.

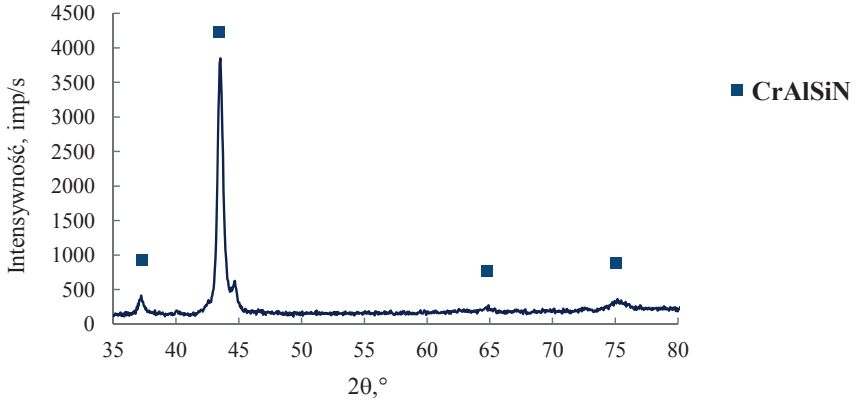
Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej w geometrii Bragg-Brentano powłok naniesionych na materiały narzędziowe przedstawiono na rysunkach 4.67 i 4.68. Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu komputerowego X'Pert Data, a następnie na podstawie kart JCPDS dokonano identyfikacji faz. Metodami rentgenowskiej jakościowej



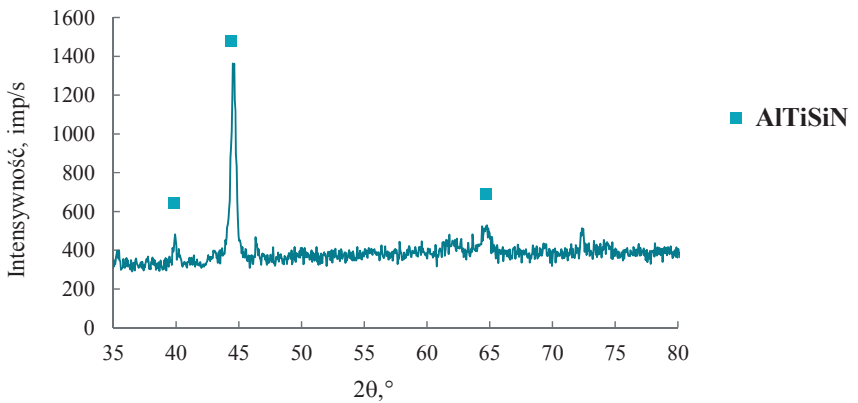
Rysunek 4.66. Widmo AES powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3: a) topografia powierzchni krateru trawionego jonami Xe⁺, b) powierzchni powłoki CrAlSiN, c) strefy przejścia między podłożem i powłoką, d) powłoki CrAlSiN z zaznaczonego miejsca jak na rysunku c

analizy fazowej wykazano, że zgodnie z założeniami na powierzchni badanych węglików spiekanych wytworzono powłoki zawierające fazy typu AlN oraz CrN. Rozróżnienie faz AlN i (Al,Ti,Si)N, CrN i (Cr,Al,Si)N metodami dyfrakcyjnymi nie jest możliwe ze względu na izomorficzność tych faz, gdyż w istocie zarówno (Al,Ti,Si)N, jak i (Cr,Al,Si)N jest roztworem stałym wtórnym odpowiednio na bazie azotku aluminium AlN oraz azotku chromu CrN. Stwierdzone na dyfraktogramach przesunięcia refleksów kierunku wyższych lub niższych kątów odbicia, mogą wskazywać na występowanie tekstury lub naprężeń wewnętrznych (ściskających bądź rozciągających), co udowodniono w badaniach metodą rentgenowskiej analizy fazowej.

Analizę tekstur badanych powłok zrealizowano metodą odbiciową, a obraz tekstur analizowanych materiałów przedstawiono w postaci figur biegunowych eksperymentalnych, oznaczonych jako CPF (rysunek 4.69), kompletnych figur obliczonych z FRO oznaczonych jako RPF (rysunek 4.70) oraz FRO (rysunek 4.71).

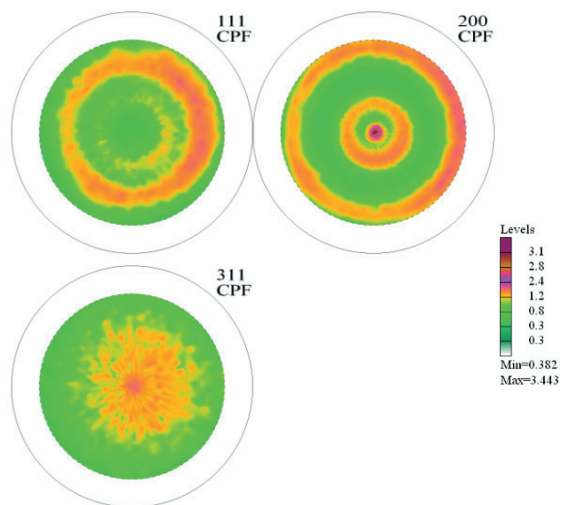


Rysunek 4.67. Dyfraktogram rentgenowski powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy WS3, uzyskany w geometrii Bragg-Brentano

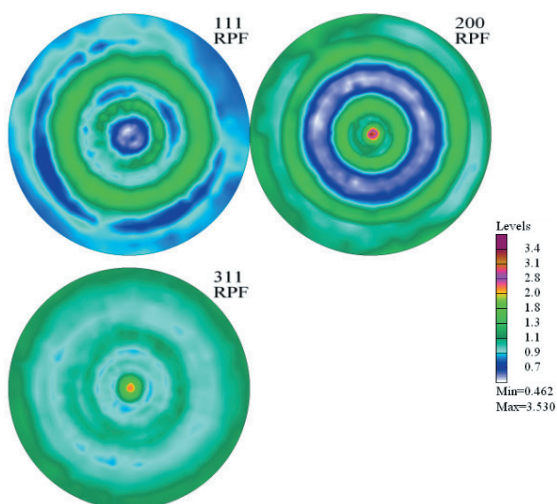


Rysunek 4.68. Dyfraktogram rentgenowski powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał narzędziowy WS3, uzyskany w geometrii Bragg-Brentano

Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono, że koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniających się wzdłuż promienia tych figur, wskazuje na obecność składowej osiowej tekstury powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego. W przypadku zarówno powłoki AlTiSiN obszary wzrostu intensywności na zarejestrowanych figurach odpowiadają teksturze podwójnej $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, udział ilościowy wyróżnionej składowej $\langle 200 \rangle$ wynosi 33%, a składowej $\langle 311 \rangle$ 8,6%. Powłoka CrAlSiN również wykazuje teksturę podwójną $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, udział ilościowy wyróżnionej składowej $\langle 200 \rangle$ wynosi 26%, a składowej $\langle 311 \rangle$ 5,6%. (tablica 4.5).

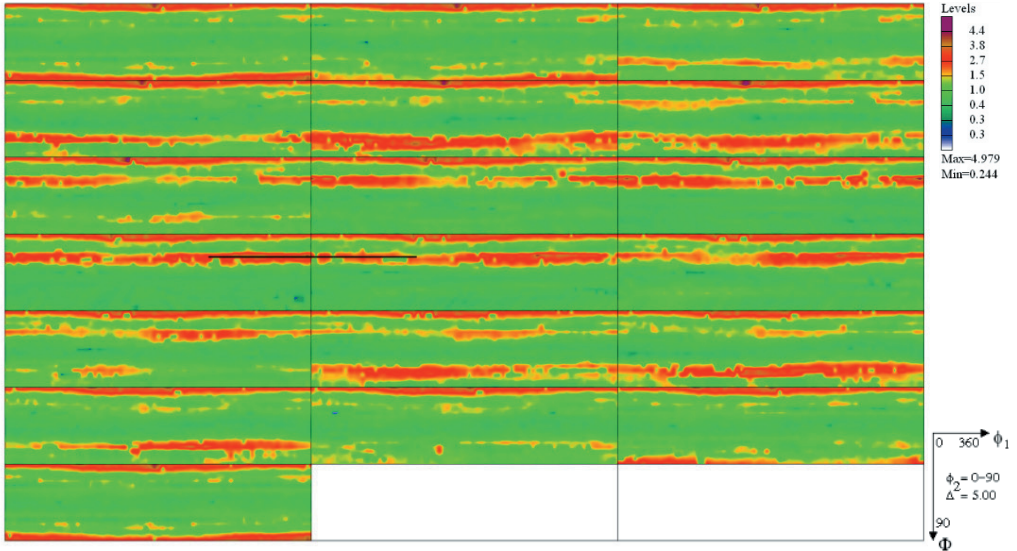


Rysunek 4.69. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI

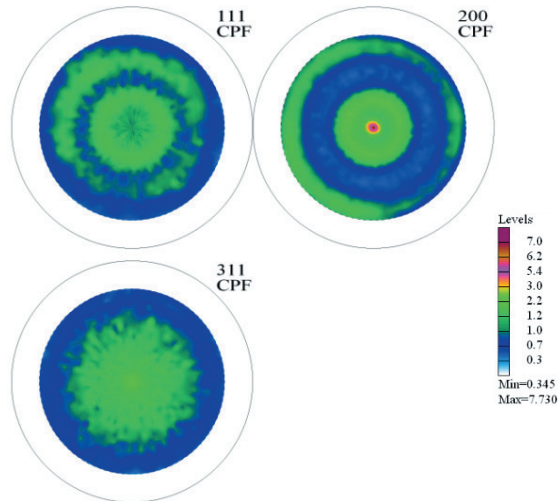


Rysunek 4.70. Figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI obliczone z FRO

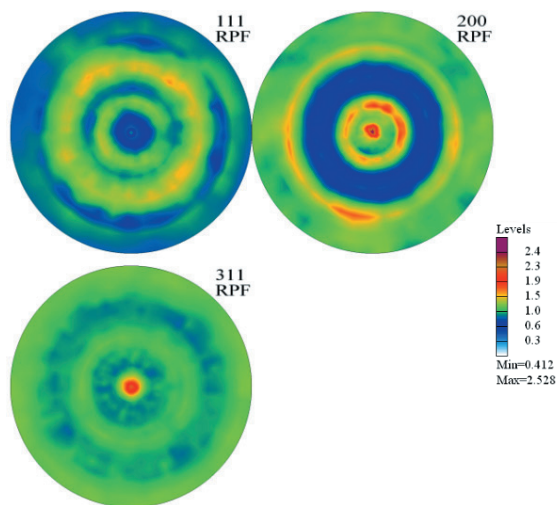
Obliczenia udziałów objętościowych składowych tekstury wykonano, wykorzystując całkowanie tych składowych w przestrzeni FRO. W obliczeniach udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury uwzględniono rozmycie kątowe ($\Delta\Phi$, $\Delta\phi_1$, $\Delta\phi_2$), które mieściło się w zakresie 10° - 15° , a uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy 4.5.



Rysunek 4.71. Funkcja rozkładu orientacji powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI (przekrój po ϕ_2 – dla kolejnych wartości ϕ_2 : 0, 10...90°)



Rysunek 4.72. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki CrAlSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI

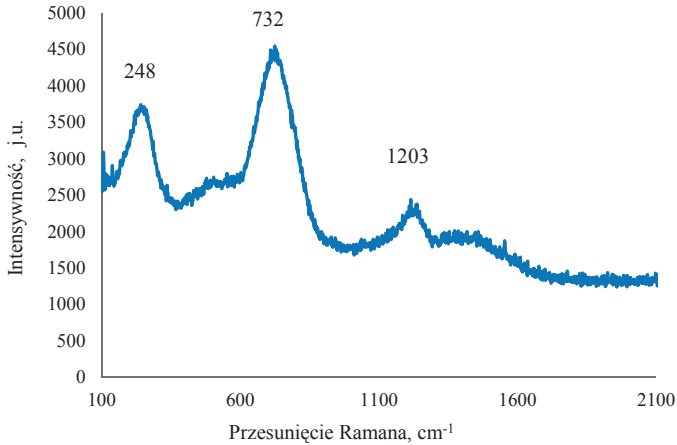


Rysunek 4.73. Figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki CrAlSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI obliczone z FRO

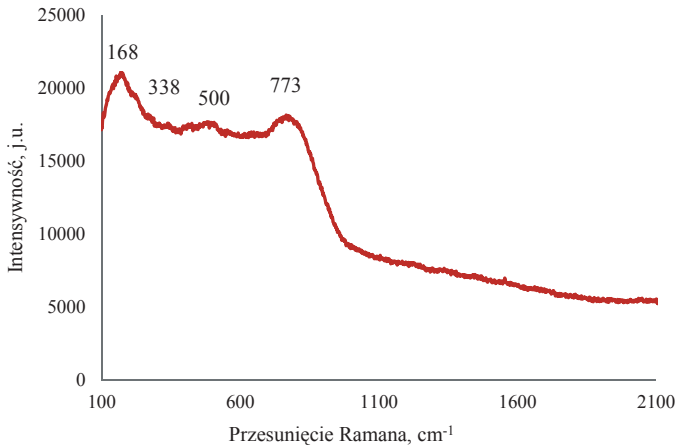
Tablica 4.5. Udziały objętościowe tekstury oraz wyniki pomiarów naprężeń analizowanych powłok CrAlSiN i AlTiSiN

Powłoka	Udział objętościowy składowej <200> w obszarach objętych dyfrakcją, %	Udział objętościowy składowej <311> w obszarach objętych dyfrakcją, %	Naprężenia, MPa
CrAlSiN	26	5,6	-4424±88
AlTiSiN	33	8,6	-3773±78

Na podstawie badań z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego scharakteryzowano strukturę powłok CrAlSiN i AlTiSiN, wytworzonych w zmodyfikowanym procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej CAE LARC (rysunki 4.74 i 4.75). Widma ramanowskie dostarczają informacji związanych z uporządkowaniem lub zaburzeniami w strukturze materiałów, umożliwiając ocenę wiązań, określenie gęstości wad budowy krystalicznej i stopnia zdefektowania struktury w wyniku identyfikacji pozycji pików w widmie, stopnia rozdrobnienia ziarn na podstawie obliczeń wartości szerokości połówkowej pików i zmian intensywności poszczególnych pików [197,246-249]. Zarejestrowane widma ramanowskie badanych powłok o liczbie falowej 248 cm^{-1} , 168 cm^{-1} , 338 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , 732 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , odpowiadają wartościom rejestrowanym dla powłok azotkowych na bazie aluminium,



Rysunek. 4.74. Widmo Ramana powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy WSI



Rysunek. 4.75. Widmo Ramana powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał narzędziowy WSI

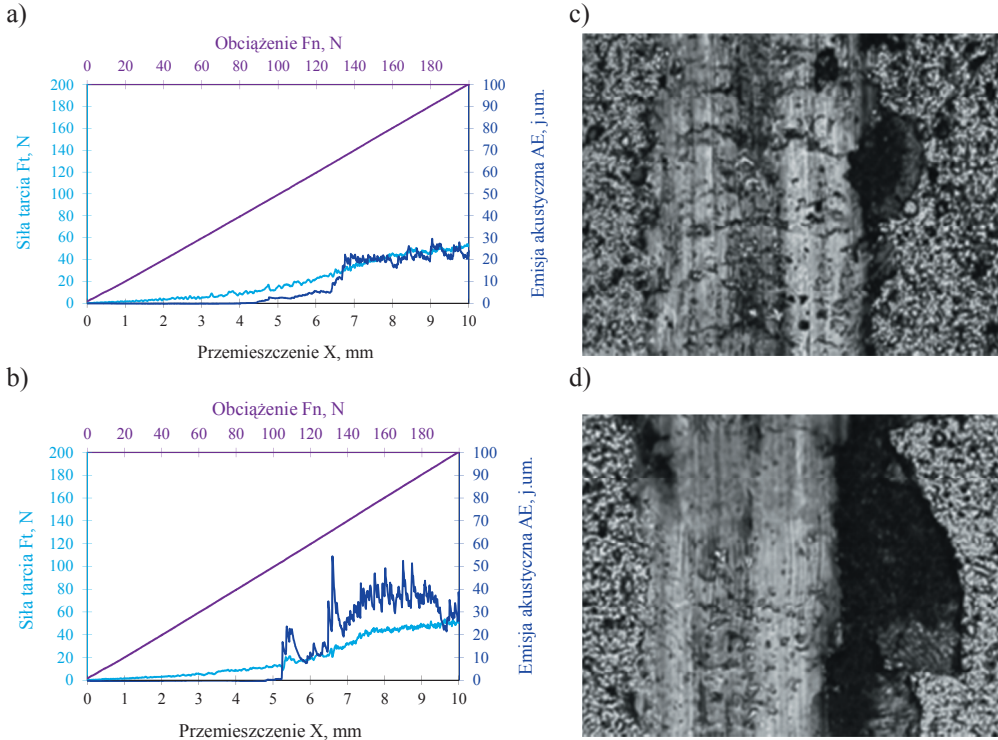
tytanu lub chromu. Piki rejestrowane w obszarze przesunięcia ramanowskiego $150\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ pochodzą z przejść akustycznych (LA, TA), a w zakresie $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ optycznym (LO, TO). Rozpraszanie w zakresie akustycznym spowodowane jest wibracjami atomów metali (Ti, Al, Cr), a w zakresie optycznym jest wynikiem wibracji lekkich atomów niemetalu (np. N) [183,250-253]. Obserwowane widma ramanowskie wykazują przesunięcia w stosunku do TiN i CrN w wyniku zastępowania tytanu lub chromu innymi pierwiastkami, np. aluminium, krzemem. Jest to związane jest z różnicami w promieniach atomowych [183,251]. Przesunięcie widm do wyższej liczby falowej może być miarą poziomu naprężeń w powłokach.

W wyniku fizycznego osadzania z fazy gazowej następuje wzrost defektów sieci krystalicznej w powłokach i jednocześnie poszerzenie widm ramanowskich [254]. Zaobserwowana zmiana charakteru analizowanych widm ramanowskich, m.in. ich przesunięcie i poszerzenie, związana jest z występowaniem wysokich naprężeń ściskających, co potwierdzono w badaniach pomiaru naprężeń techniką rentgenowską.

4.6. Własności mechaniczne powłok

Jedną z metod poprawy własności eksploatacyjnych spiekanych materiałów narzędziowych, powszechnie stosowanych w obróbce ubytkowej, jest nanoszenie przeciwwyżyciowych powłok, cechujących się pożądanymi własnościami użytkowymi. W zależności od doboru składu chemicznego i fazowego warstw oraz ich szczególnego ułożenia i warunków procesu nanoszenia, własności mechaniczne i eksploatacyjne powłok można dowolnie projektować. Istotnym czynnikiem, wpływającym na jakość użytkową powłok jest ich wysoka przyczepność do podłoża. Powłoka powinna wykazywać wymaganą twardość, chropowatość oraz własności trybologiczne i antykorozyjne, przy czym wysoka przyczepność warstwy najbliższej podłożu decyduje o jakości całej powłoki.

W celu określenia wartości obciążenia krytycznego L_c , charakteryzującego przyczepność badanych powłok do podłoża, zastosowano metodę zarysowania (rysunek 4.76, tablica 4.6). Obciążenie krytyczne ustalono jako odpowiadające przyrostowi natężenia emisji akustycznej, sygnalizującej zapoczątkowanie wykruszania się powłoki. Przy pomocy mikroskopu świetlnego sprzężonego z urządzeniem Revetest firmy CSEM wykonano badania rys utworzonych w trakcie testu w celu ustalenia charakteru uszkodzeń odpowiedzialnych za inicjowanie wzrostu natężenia emisji akustycznej. Wartość obciążenia krytycznego L_c określono na podstawie obserwacji metalograficznych z wykorzystaniem oprogramowania CSEM Scratch Software. W przypadku powłok zarówno CrAlSiN, jak i AlTiSiN naniesionych na podłożu typu WS3, stwierdzono najwyższą, w porównaniu do podłoży WS1 i WS2, wartość obciążenia krytycznego odpowiednio $L_c=124,6$ N i $L_c=112,3$ N. Podobne zależności uzyskano w przypadku podłoża WS1 i WS2 (tablica 4.6).



Rysunek 4.76. Wykresy zależności emisji akustycznej AE i siły tarcia od wielkości normalnej siły obciążającej powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS3 (a), AlTiSiN naniesionej na materiał WS1 (b); ślady wglębniaka przy obciążeniu krytycznym L_{C1} na powierzchni powłoki CrAlSiN (c), AlTiSiN (d)

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że powłoki CrAlSiN naniesione na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się lepszą przyczepnością do podłoża niż powłoki AlTiSiN. W elektronowym mikroskopie skaningowym analizowano charakter uszkodzeń powstałych wewnątrz rysy oraz na styku rysa–powłoka. W przypadku powłok CrAlSiN stwierdzono w strefie pierwszych uszkodzeń konforemne pęknięcia wywołane rozciąganiem, zmieniające się w niewielkie złuszczenia rozlokowane na dnie rysy oraz na jej brzegach, a strefa środkowa rysy cechuje się złuszczeniami i niedużymi łukowymi wykruszeniami. W wyniku wzrostu obciążenia na dnie rysy występuje wzmożone pęknięcie konforemne, rozwarstwienie i częściowa fragmentacja powłoki, a pojedyncze uszkodzenia brzegowe łączą się, tworząc co najwyżej pasma lokalnej delaminacji powłoki. W strefie końcowej rysy, przy maksymalnym obciążeniu penetratora, nie stwierdzono całkowitej delaminacji powłoki CrAlSiN naniesionej na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe.

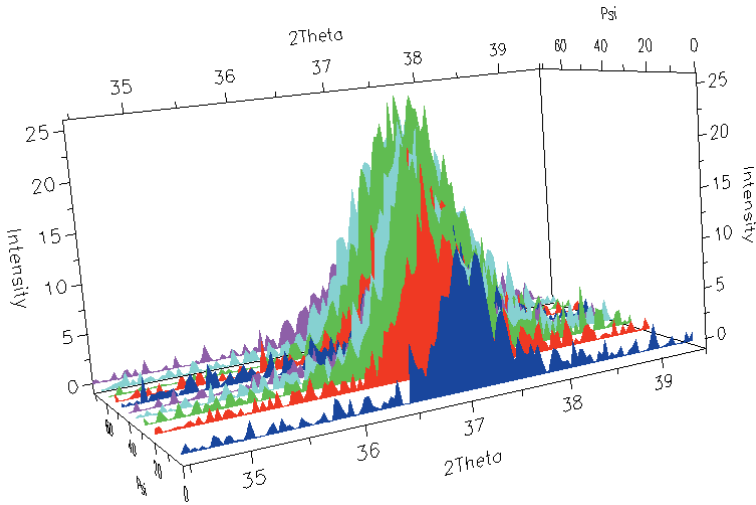
Tablica 4.6. Zestawienie wartości obciążenia krytycznego L_{c1} powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe

Podłoże	Obciążenie krytyczne L_{c1} , N		
	WS1	WS2	WS3
CrAlSiN	116,2	100,4	124,6
AlTiSiN	104,3	97,2	112,3

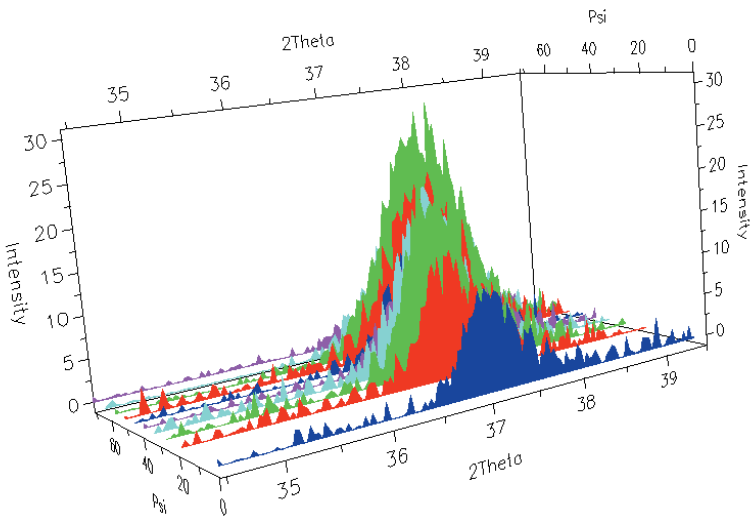
Uszkodzenia powłoki AlTiSiN naniesionej na materiały narzędziowe charakteryzują się obustronnym jej wykruszaniem na brzegach rysy, pęknięciami konforemnymi i okresowym jej złuszczeniem, a uszkodzenia wewnątrz rysy prowadzą w końcowym jej odcinku do lokalnej delaminacji powłoki. Pomimo zwiększania obciążenia penetratora, prowadzącego do intensyfikacji uszkodzeń i łączenia kraterów na brzegach rysy, nie stwierdzono całkowitej jej delaminacji. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że naniesione powłoki CrAlSiN i AlTiSiN charakteryzują się dobrą przyczepnością do materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, co jest warunkiem koniecznym do zapewnienia trwałości narzędzi skrawających.

Dobra przyczepność badanych powłok do materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych uzależniona jest między innymi od zastosowanej szczególnej kombinacji warstw tworzących powłoki (opis w rozdziale 4.4). Niewątpliwie występowanie naprężeń ściskających w powłokach nanoszonych metodami fizycznego odparowania z fazy gazowej wpływa pozytywnie na dobrą ich przyczepność do podłoża. Naprężenia wewnętrzne powłok zmierzono metodą $\sin^2\psi$ z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego. Mając na uwadze, że na analizowanych dyfraktogramach rentgenowskich zidentyfikowano refleksy (111), (220) i (311) powłoki CrAlSiN i AlTiSiN oraz że analizowane materiały wykazują teksturę podwójną $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, pomiar naprężeń wykonano na podstawie analizy przesunięcia refleksu (111) (rysunki 4.77 i 4.78). W odniesieniu do wyników badań naprężeń stwierdzono, że zarówno powłoka CrAlSiN, jak i AlTiSiN wykazują silną zależność między wartościami naprężeń własnych a przyczepnością do podłoża.

Lepszą przyczepność powłok CrAlSiN w odniesieniu do przyczepności powłok AlTiSiN można wiązać między innymi z wyższymi wartościami naprężeń ściskających. Naprężenia własne mogą oddziaływać pozytywnie na przyczepność powłok – w przypadku naprężeń ściskających, bądź negatywnie – w przypadku naprężeń rozciągających.

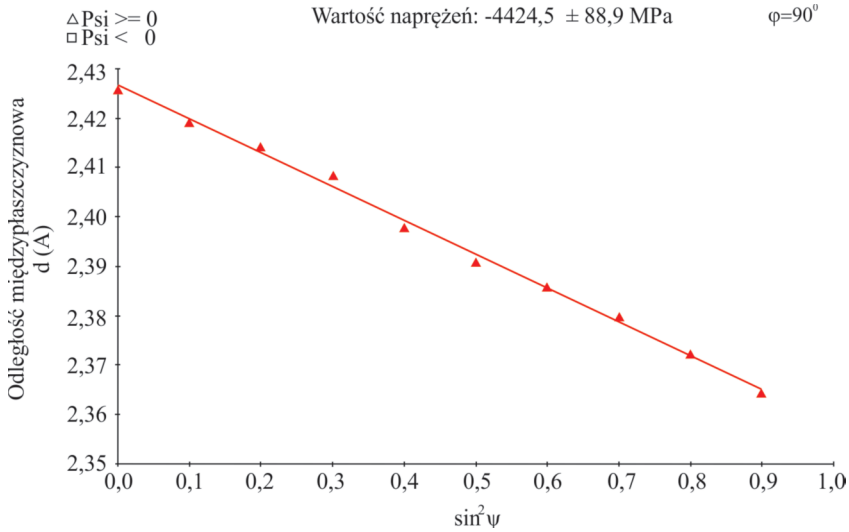


Rysunek 4.77. Zmiany położenia refleksu (111) powłoki AlTiSiN naniesionej na podłoże WSi w zależności od kąta padania wiązki pierwotnej

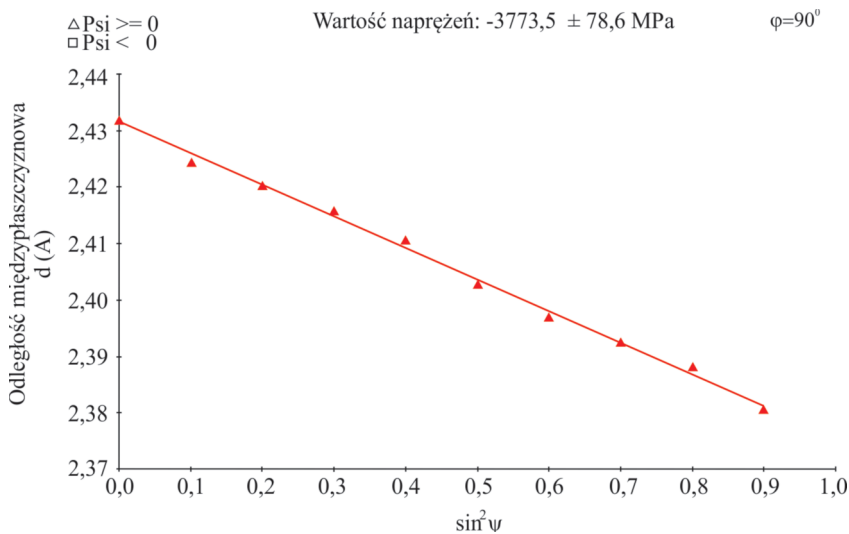


Rysunek 4.78. Zmiany położenia refleksu (111) powłoki CrAlSiN naniesionej na podłoże WSi w zależności od kąta padania wiązki pierwotnej

Przedstawione na rysunkach 4.79 i 4.80 "ujemne" nachylenie prostych wskazuje na istnienie w analizowanych powłokach korzystnych naprężeń ściskających. Wartości naprężeń w powłokach CrAlSiN i AlTiSiN wynoszą odpowiednio -4424 ± 89 i -3773 ± 79 MPa.



Rysunek 4.79. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (111) powłoki CrAlSiN uzyskanej na podłożu WS1 w funkcji $\sin^2\psi$



Rysunek 4.80. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (111) powłoki AlTiSiN uzyskanej na podłożu WS1 w funkcji $\sin^2\psi$

W wyniku badań mikrotwardości zarówno podłoża, jak i naniesionych powłok, stwierdzono, że twardość materiałów podłoża w strefie powierzchniowej zawiera się w przedziale od 1497 do 1711 HV0,1. Po nanoszeniu powłok CrAlSiN, AlTiSiN na badanych materiałach narzędziowych ceramiczno-metalowych WS1, WS2, WS3 stwierdzono znaczny wzrost

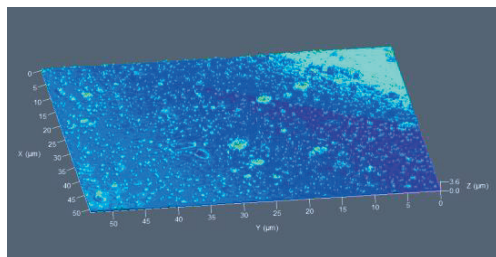
Tablica 4.7. Zestawienie wartości pomiarów mikrotwardości materiałów narzędziowych ceramiczno-narzędziowych z naniesionymi powłokami

Podłoże	Twardość, HV0,1		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	1621±123	1497±108	1711±158
CrAlSiN	3388±321	3250±319	3472±389
AlTiSiN	2856±285	2252±256	2908±295

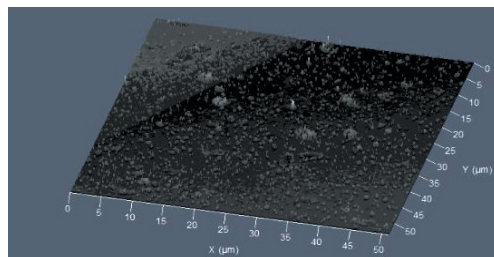
mikrotwardości w strefie przypowierzchniowej w porównaniu do podłoża bez powłoki (tablica 4.7). Ponadto nie stwierdzono zależności między twardością podłoża a twardością naniesionej powłoki. Naniesienie nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok przeciwzużyciowych typu CrAlSiN, AlTiSiN na materiały narzędziowe powoduje znaczny wzrost mikrotwardości w strefie przypowierzchniowej i w połączeniu z wysoką adhezją powłoki do podłoża przyczynia się do zmniejszenia intensywności zużycia wykonanych z tych materiałów narzędzi skrawających, co potwierdzono w badaniach eksploatacyjnych.

W celu określenia chropowatości powłok wykonano badania z wykorzystaniem konfokalnego laserowego mikroskopu skaningowego LMS 5 firmy ZEISS Exciter. Badaniu średniego odchylenia profilu chropowatości R_a poddano zarówno powierzchnię podłoża, jak i badanych powłok CrAlSiN i AlTiSiN. Wyniki pomiarów chropowatości badanych powierzchni przedstawiono w tablicy 4.8 oraz na rysunku 4.81. Stwierdzono, że najniższą wartością parametru $R_a=0,079 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powierzchnia materiału WS3 bez naniesionej powłoki. Chropowatość materiałów typu WS1 i WS2 bez nałożonych powłok wynosi odpowiednio $R_a=0,082 \mu\text{m}$ i $R_a=0,103 \mu\text{m}$. Wyniki potwierdzają, że nanoszenie powłok na podłoża z materiałów narzędziowych powoduje wzrost chropowatości warstwy wierzchniej i zawiera się w zakresie $R_a=0,091\text{-}0,186 \mu\text{m}$. Wzrost chropowatości powierzchni materiałów narzędziowych w wyniku nanoszenia powłok typu CrAlSiN i AlTiSiN należy wiązać zapewne z charakterem techniki CAE LARC– katodowym odparowaniem łukowym. Niewątpliwie wpływ na zwiększenie chropowatości powierzchni wywiera topografia powłok charakteryzująca się mikrocząstkami o kształcie wydłużonym oraz kulistym, co potwierdzono badaniami morfologii powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym i laserowym oraz w mikroskopie sił atomowych.

a)



b)



Rysunek 4.81. Topografia powierzchni powłoki: a) CrAlSiN naniesionej na materiał WS3, b) AlTiSiN naniesionej na materiał WS1

Tablica 4.8. Zestawienie wartości parametru chropowatości R_a powierzchni powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe

Podłoże	Chropowatość R_a , μm		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	0,082	0,103	0,079
CrAlSiN	0,112	0,175	0,091
AlTiSiN	0,131	0,186	0,120

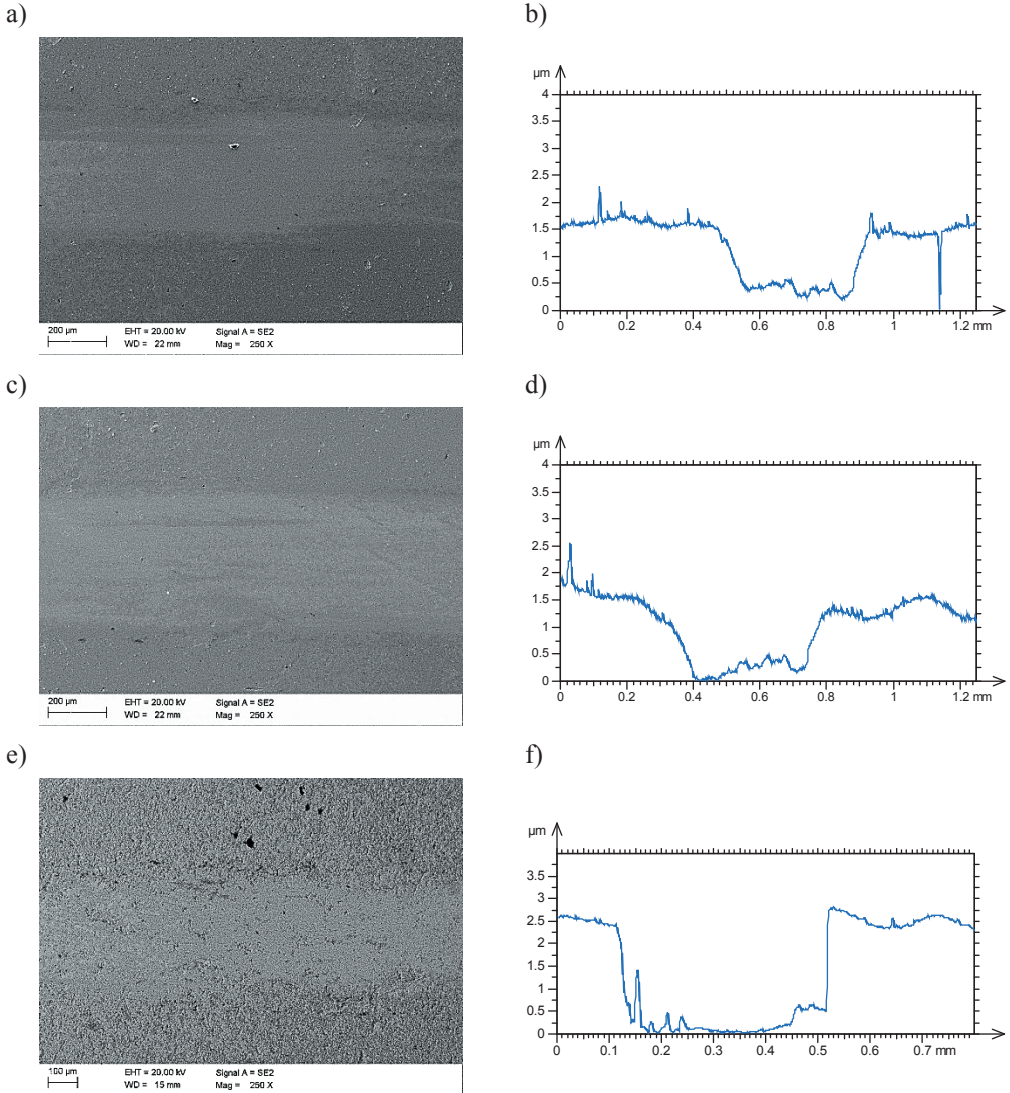
4.7. Własności eksploatacyjne narzędzi z powłokami

W celu określenia własności trybologicznych badanych powłok, naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe, wykonano test odporności na zużycie ściernie w warunkach tarcia suchego, ślizgowego metodą „ball-on-plate” w temperaturze pokojowej.

Wyniki badań trybologicznych potwierdzają zasadność wytwarzania na materiałach narzędziowych przeciwsuzytych powłok metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, ponieważ nanokrystaliczne, nanokompozytowe powłoki charakteryzują się większą odpornością na zużycie od materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych (tablica 4.9).

Na podstawie analizy profili śladów wytarcia powstałych po teście trybologicznym (po dystansie 500 m) stwierdzono, że maksymalne głębokości wytarcia są mniejsze od grubości zarówno powłoki CrAlSiN, jak i AlTiSiN, co świadczy o braku ich całkowitego wytarcia. Analizując pole powierzchni przekroju śladu wytarcia powłok i podłoża, można stwierdzić, że

powłoka CrAlSiN cechuje się najmniejszym wskaźnikiem zużycia. Powłoka AlTiSiN charakteryzuje się większym polem powierzchni przekroju śladu wytarcia i wyższym wskaźnikiem zużycia w porównaniu do powłoki CrAlSiN. Największy wskaźnik zużycia wykazuje podłoże wykonane z materiału narzędziowego WS3 (rysunek 4.82).



Rysunek 4.82. Ślad wytarcia powierzchni powłoki CrAlSiN (a) , AlTiSiN (c) oraz podłoża WS3 (e); profile śladu wytarcia powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS3 (b), powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał WS3 (d), podłoża WS3 (f)

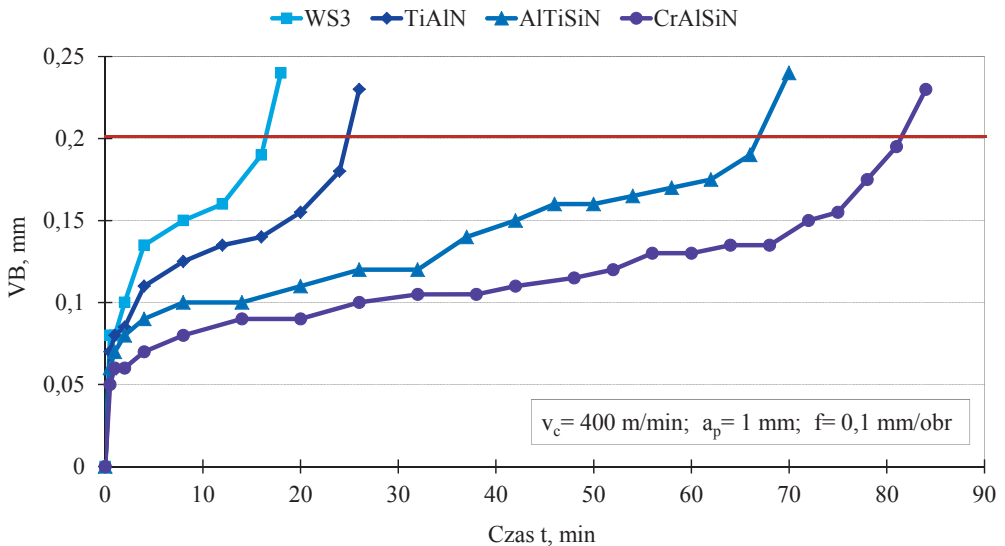
Tablica 4.9. Zestawienie wyników badań trybologicznych materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego WS3 z naniesionymi powłokami

Podłoże	Współczynnik tarcia, μ	Wskaźnik zużycia K , mm^3/Nm
Bez powłoki	0,69	$2,09 \times 10^{-6}$
CrAlSiN	0,50	$8,13 \times 10^{-6}$
AlTiSiN	0,60	$5,11 \times 10^{-6}$

W celu sprawdzenia korelacji między własnościami wytrzymałościowymi badanych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych z naniesionymi powłokami typu CrAlSiN, AlTiSiN i własnościami użytkowymi, wykonano próby jednopunktowego toczenia stali C45 w stanie po ulepszeniu cieplnym oraz żeliwa szarego. Do badań porównawczych wytypowano węglík spiekany z naniesioną powłoką TiAlN. W badaniach eksploatacyjnych określono trwałość płytek w oparciu o pomiary szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia po skrawaniu w określonym przedziale czasu (tablica. 4.10). Nanoszenie przeciwzużyciowych powłok typu CrAlSiN, AlTiSiN zarówno na podłożu WS1, WS2, jak i WS3 powoduje zwiększenie ich odporności na zużycie ściernie, co bezpośrednio wpływa między innymi na wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego. Nanoszenie powłok na badane materiały i związany z tym wyraźny wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej wpływa zatem hamująco na zmniejszenie szybkości zużycia powierzchni przyłożenia badanych materiałów narzędziowych. Najdłuższym okresem trwałości ostrza wśród badanych materiałów niepokrywanych charakteryzuje się materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3. Trwałość ostrza materiału WS3 wynosi 17 min. Udowodniono, że zastosowanie przeciwzużyciowych powłok nanostrukturalnych na powierzchniach materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych powoduje kilkukrotny wzrost trwałości ostrza w porównaniu do narzędzi z powłokami typu TiAlN (tablica 4.10). Najwyższy wzrost trwałości ostrza, wynikający z zastosowania odpornej na zużycie ściernie powłoki, stwierdzono w przypadku nanokrystalicznej, nanokompozytowej powłoki CrAlSiN naniesionej na podłożu WS3 (rysunek 4.83).

Tablica 4.10. Zestawienie okresu trwałości ostrza badanych materiałów narzędziowych z naniesionymi powłokami

Podłoże	Okres trwałości ostrza t , min		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	14	11	16
CrAlSiN	78	59	82
AlTiSiN	62	50	68
węglik spiekany z powłoką TiAlN	24		



Rysunek 4.83. Wykres zależności szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia VB od czasu skrawania t badanych materiałów

Badania eksploatacyjne potwierdzają zatem zalety nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok nanoszonych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe, otrzymanych hybrydową technologią łączącą formowanie wtryskowe proszku i spiekanie z technikami PVD, jako materiału istotnie zmniejszającego zużycie ściernie, ciepłne i adhezyjne, co bezpośrednio wpływa między innymi na wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego w stosunku do trwałości narzędzi nie pokrywanych i pokrywanych powłoką TiAlN.

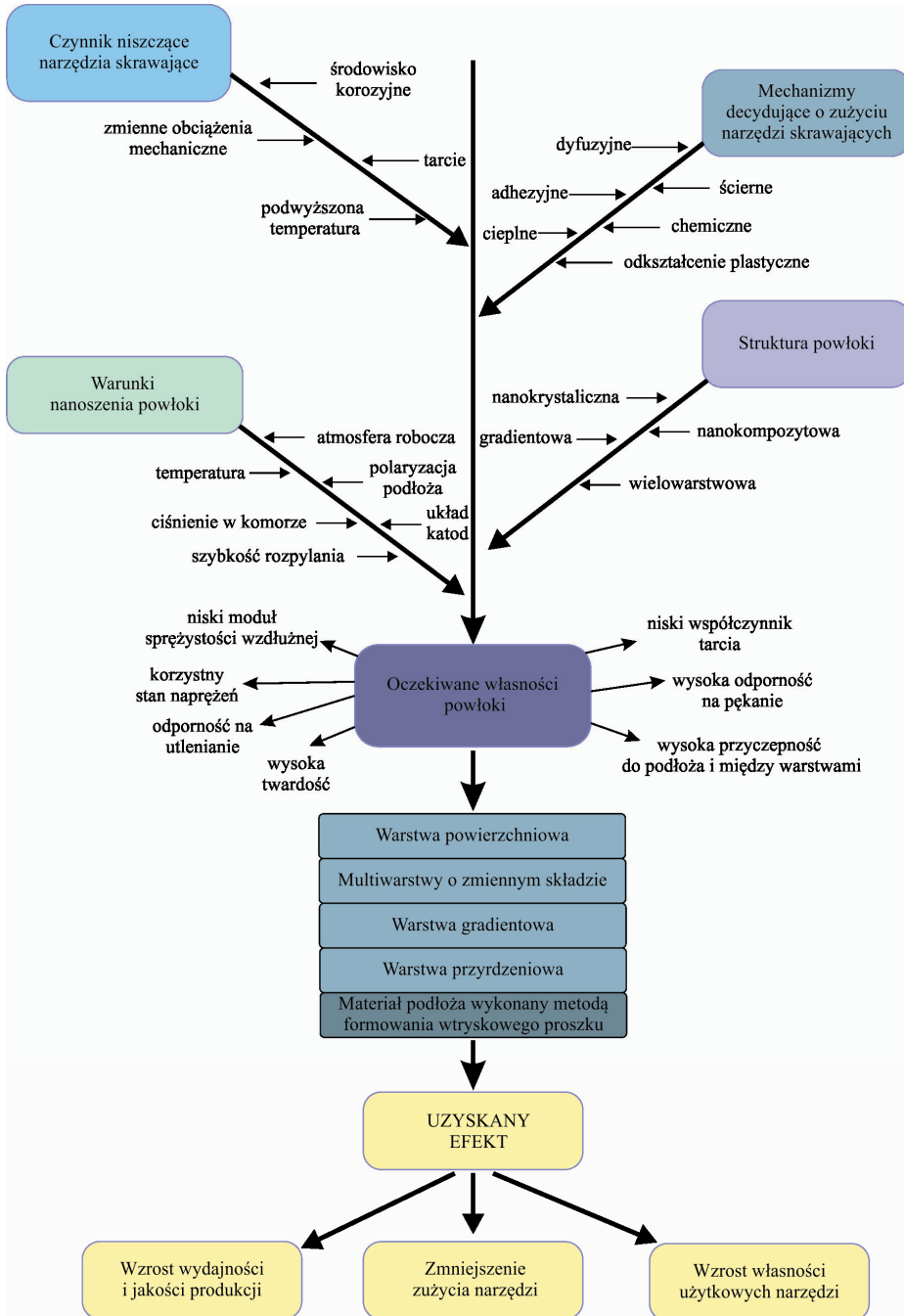
4.8. Projektowanie przeciwzużyciowych powłok

Na podstawie otrzymanych wyników badań i wykonanych analiz można stwierdzić, że możliwości konstytuowania nanostrukturalnych powłok, wynikające ze wzajemnego oddziaływania między ich wytwarzaniem, strukturą, własnościami i wydajnością wytworzonego układu podłoże-powłoka pozwalają, przy odpowiednim ich doborze i ukształtowaniu, na tworzenie powłoki o szczególnym układzie funkcjonalnych warstw o wymaganych własnościach użytkowych.

Skuteczność w zwiększaniu trwałości eksploatacyjnej narzędzi skrawających, jaką uzyskuje się przez zastosowanie powłok, istotnie zależy od doboru odpowiednich nanokrystalicznych, nanokompozytowych i gradientowych warstw zewnętrznych narzędzia, ze względu na synergiczne oddziaływanie z podłożem materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego wytwarzanego metodą formowania wtryskowego proszku i między poszczególnymi warstwami powłoki, co sprzyjać będzie spełnieniu potrzeby ochrony powierzchni narzędzia pracującego z dużymi prędkościami skrawania w trudnych warunkach eksploatacji, jak też znacznej poprawie jakości obrabianych powierzchni.

W metodyce projektowania przeciwzużyciowych powłok nanoszonych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe istotna jest analiza czynników powodujących niszczenie narzędzi, analiza mechanizmów ich zużycia oraz prognozowanie własności powłok uwarunkowanych pożądaną strukturą, w celu określenia optymalnych własności poszczególnych funkcjonalnych warstw powłoki ze względu na podwyższenie trwałości i niezawodności narzędzi skrawających. Identyfikacja i określenie wpływu możliwie dużej liczby czynników determinujących trwałość narzędzi, pozwala na zdefiniowanie kryteriów doboru przeciwzużyciowych powłok, określając stawiane im wymagania, co w konsekwencji zapewnia narzędziom pożądaną własności użytkowe.

W świetle przedstawionych wyników badań własnych istotnym wydaje się przyjęcie odpowiedniego algorytmu postępowania w procesie projektowania przeciwzużyciowych powłok, pozwalającego na wyodrębnienie z licznej grupy dostępnych powłok wytwarzanych w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej, takiego szczególnego układu warstw, który najpełniej odpowiada stawianym wymaganiom narzędzi skrawających (rysunek 4.84).



Rysunek 4.84. Schemat postępowania w procesie projektowania przeciwzuzyciowych nanostrukturalnych powłok na narzędzia skrawające

5. Podsumowanie i wnioski

Intensywny rozwój inżynierii materiałowej jest wynikiem między innymi wznoszącego zapotrzebowania na produkty o coraz wyższych własnościach użytkowych, których powierzchnia modyfikowana jest z wykorzystaniem nowoczesnych technologii inżynierii powierzchni, w celu zapewnienia im dłuższej żywotności lub niezawodności. W procesach skrawania oczekuje się wzrostu wydajności i jakości obróbki, co wymusza nieustanne poszukiwanie materiałów narzędziowych, charakteryzujących się pożądanymi własnościami użytkowymi. Najważniejszym wyzwaniem współczesnej technologii obróbki skrawaniem jest stałe podwyższanie trwałości wysokowydajnych narzędzi skrawających, wytwarzanych metodą metalurgii proszków, umożliwiających obróbkę z optymalnymi prędkościami skrawania ze względu na typ obróbki (obrabiarka-narzędzie-przedmiot obrabiany), na sucho bez udziału cieczy chłodząco-smarujących. Istnieje duże zapotrzebowanie na ciągłe polepszanie własności eksploatacyjnych narzędzi skrawających. Badania dotyczące poprawy własności eksploatacyjnych narzędzi związane są między innymi z opracowywaniem nowych gatunków materiałów narzędziowych, doбором ich składu chemicznego, stosowaniem technik formowania wtryskowego proszku (gęstwy polimerowo-proszkowej), rozwojem technik nanoszenia cienkich przeciwzużyciowych powłok, zwiększeniem uniwersalności i specjalizacji narzędzi, a także z automatyzacją i robotyzacją technologii ich wytwarzania. Faktem jest, że postęp w zakresie intensyfikacji obróbki skrawaniem, mierzony przez względny czas obróbki różnymi materiałami narzędziowymi, został zmniejszony o dwa rzędy wielkości w ciągu ostatnich stu lat: relatywny czas obróbki skrawaniem narzędziami wykonanymi ze stali węglowych w 1900 roku wynosił 100 minut, natomiast pod koniec XX wieku czas obróbki skrawaniem z wykorzystaniem węglików spiekanych pokrywanych powłokami złożonymi, np. wielowarstwowymi, gradientowymi, wynosił 0,5 minuty. Poprawa aspektów ekonomicznych zastosowania materiałów narzędziowych, wykorzystywanych w procesach skrawania, niezmiennie związana jest ze zwiększeniem efektywności obróbki i zmniejszeniem czasu jej trwania [4-6, 37, 47, 60].

Wyniki badań własnych, publikowanych w pracy, potwierdzają, że zastosowanie formowania wtryskowego proszku z użyciem lepischer polimerowych umożliwia wytwarzanie

narzędzi o pożądanej strukturze oraz wysokich własnościach wytrzymałościowych i stanowi podstawę do otrzymywania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych. Wykonane badania wykazują, że zastosowanie lepiszcza w postaci parafiny i polietylenu umożliwia formowanie wtryskowe mieszaniny proszków węglików. Użycie środka powierzchniowo czynnego, jakim jest kwas stearynowy, umożliwia zwiększenie udziału proszku węglików w stosunku do udziału proszku w gęstwie bez kwasu stearynowego. Kwas stearynowy obniża lepkość badanych mieszanin polimerowo-proszkowych, zatem jego stosowanie jest uzasadnione. Udział lepiszcza w materiałach formowanych wtryskowo powinien być minimalny, umożliwiając jedynie formowanie gęstwy, ponieważ zbyt wysoki udział lepiszcza stwarza trudności podczas degradacji i powoduje większy skurcz oraz możliwość wystąpienia dystorsji podczas spiekania. Własności użytkowe materiałów narzędziowych wytwarzanych metodą formowania wtryskowego proszku zależą głównie od warunków formowania, które powinny być dobrane tak, by struktura próbek formowanych była jednorodna i nie wykazywała nieciągłości. Dobór warunków degradacji lepiszcza i spiekania umożliwia otrzymanie gotowych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, charakteryzujących się analogicznymi, a nawet wyższymi własnościami, niż ich odpowiedniki wytwarzane przez klasyczne prasowanie i spiekanie [11, 90, 93-99, 103, 105-107, 114-116, 130, 132-134, 140, 146].

Stosowanie przeciwzużyciowych powłok nanoszonych na materiały narzędziowe metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) zalicza się do bardzo istotnych dokonań ostatnich lat w zakresie polepszania walorów eksploatacyjnych narzędzi. Rozwój i zastosowanie powłok wytwarzanych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej na narzędzia skrawające doprowadziło do znacznego przedłużenia żywotności narzędzi i realizacji wysokowydajnej obróbki materiałów trudnoobrabialnych.

Materiały narzędziowe oparte na węglikach wolframu, tytanu, tantalu, niobu oraz kobaltowej fazy wiążącej pokryte powłokami opartymi na azotkach metali przejściowych, takich jak TiN, CrN i TiAlN, z powodu ich wysokiej twardości, odporności na ścieranie i stabilności chemicznej są powszechnie stosowane jako narzędzia do obróbki ubytkowej. Jednak wykorzystanie tych powłok jest ograniczone ze względu na niewystarczającą odporność na utlenianie w temperaturze powyżej 500°C, która występuje zwykle podczas

obróbki szybkościowej [170, 173, 189, 194, 208, 215, 241]. W celu polepszenia funkcjonalności i wydajności narzędzi przeznaczonych na płytki skrawające poszukuje się pożądanego składu chemicznego i fazowego powłok oraz ich kompozycji, koncentrując się na pożądanym strukturze, zapewniającej wysokie własności użytkowe. W ostatnich latach badania powłok dotyczyły między innymi wprowadzania różnych pierwiastków (Al, Cr, Si, V, W, B, Zr), modyfikacji metod nanoszenia i konstytuowania warstw w nanoskali (nanowastwowych, supersieci, nanokompozytowych, nanokrystalicznych) [159, 161, 188-190, 192, 197, 198, 207, 224, 255]. Wśród wielu systemów powłokowych azotków metali przejściowych, szczególnie wieloskładnikowe powłoki na bazie tytanu, aluminium, chromu i krzemu znajdują się w obszarze badań podejmowanych przez wiele ośrodków naukowo-badawczych, zajmujących się inżynierią powierzchni. Powłoki TiAlSiN, AlTiSiN, CrAlSiN, AlCrTiN, AlCrSiN ze względu na korzystne własności: odporność na utlenianie i stabilność termiczną w podwyższonej temperaturze wydają się spełniać potrzeby ochrony powierzchni narzędzia pracującego z dużymi prędkościami skrawania w trudnych warunkach eksploatacji [169, 190, 197, 202, 242]. Powłoki te mogą być wytwarzane przez zastosowanie różnych metod fizycznego osadzania z fazy gazowej, takich jak np. katodowe odparowywanie łukowe, rozpylanie magnetronowe lub techniki hybrydowe. Szczególnie techniki katodowego odparowania łukowego i jego różne modyfikacje, charakteryzujące się wysokim stopniem jonizacji i wysoką energią jonów oraz dużą szybkością nanoszenia są szeroko stosowane do wytwarzania przeciwzuzyciowych powłok [167, 194, 222, 228, 230, 250, 255]. Oczekiwana jest ciągła konieczność rozwoju, zarówno badań własności eksploatacyjnych narzędzi skrawających z naniesionymi powłokami, jak i ich korelacja ze strukturą i jej modyfikacją w wyniku zmiany warunków nanoszenia powłok.

Oryginalnym osiągnięciem pracy było opracowanie i wytworzenie materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych o wymaganych własnościach warstwy wierzchniej i rdzenia dzięki wykorzystaniu hybrydowej technologii, łączącej formowanie wtryskowe proszku oraz nanoszenie nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok azotkowych typu CrAlSiN i AlTiSiN w zmodyfikowanym procesie katodowego odparowania łukowego CAE LARC.

Zastosowanie formowania wtryskowego proszku z użyciem lepiszczy polimerowych, jako technologii wysoko opłacalnej, o wysokiej wydajności, przy relatywnie niskich kosztach

wytwarzania, stanowi podstawę do otrzymywania materiałów narzędziowych o dowolnej zmienności faz węglkowych i materiału osnowy, charakteryzujących się dokładnym odwzorowaniem kształtu. Możliwości konstytuowania powłok, wynikające ze wzajemnego oddziaływania między wytwarzaniem, własnościami i wydajnością wytworzonego układu, pozwalają, przez właściwy ich dobór, tworzyć nanostrukturalne, nanokompozytowe powłoki, charakteryzujące się pożądaną strukturą i oczekiwanymi wysokimi własnościami użytkowymi.

Badania własne oraz analiza literaturowa dokonana w niniejszej pracy wskazują, że dzięki powszechnemu wykorzystaniu technik modyfikacji powierzchni materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych przez nanoszenie powłok, możliwe jest kształtowanie struktury oraz własności fizykochemicznych, mechanicznych i trybologicznych powierzchni roboczych narzędzi, co pozwala na osiągnięcie wzrostu własności eksploatacyjnych, i dowodzi w pełni zasadności przyjętej w pracy tezy. Przedstawiona koncepcja łącząca inżynierię powierzchni i technologię metalurgii proszków – formowanie wtryskowe proszku jest uzasadniona, czego wynikiem są opracowane oraz wytworzone materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe z przeciwzużyciowymi powłokami, charakteryzujące się znacznie lepszymi własnościami użytkowymi w porównaniu do narzędzi niepokrywanych oraz z naniesionymi powłokami azotkowymi zawierającymi tytan, aluminium, co potwierdzono w badaniach eksploatacyjnych.

Bardzo istotnym dla weryfikacji przyjętej tezy, zakładającej że własności eksploatacyjne narzędzi skrawających są wynikiem zastosowania hybrydowej technologii wytwarzania materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, łączącej formowanie wtryskowe proszku z modyfikacją warstwy wierzchniej przez nanoszenie nanokrystalicznych, nanokompozytowych przeciwzużyciowych powłok zmodyfikowaną metodą katodowego odparowania łukowego LARC, było porównanie okresu trwałości narzędzi z naniesionymi powłokami CrAlSiN i AlTiSiN z narzędziami niepokrywanych oraz materiałem narzędziowym pokrytym powłoką TiAlN podczas ciągłego skrawania na sucho, bez udziału cieczy chłodząco-smarujących i jednocześnie wyjaśnienie wpływu struktury powłoki na własności użytkowe narzędzi. Wyniki badań własnych wskazują na zasadność stosowania techniki formowania wtryskowego proszku i spiekania w celu wytworzenia spiekanych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, wytwarzanych na bazie węglków trudno topliwych i osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej. Dobierając kompozycję lepiszcza, jego udział w mieszaninie oraz sterując

warunkami usuwania lepiszcza i spiekania, możliwe jest wytwarzanie materiałów narzędziowych o porównywalnych własnościach mechanicznych do materiałów wytwarzanych klasyczną metalurgią proszków, zapewniając wytwarzanie w skali masowej narzędzi, cechujących się dużą złożonością, dokładnością i spełniających zapotrzebowanie rynku na produkty wytwarzane "na gotowo".

Na podstawie wykonanych badań i analiz stwierdzono, że zastosowanie materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych formowanych wtryskowo i spiekanych z naniesionymi nanokrystalicznymi i nanokompozytowymi powłokami azotkowymi na bazie chromu, aluminium, tytanu i krzemu, zapewnia maksymalnie 5-krotny wzrost trwałości eksploatacyjnej w porównaniu do narzędzi niepokrywanych i prawie 3,5-krotny w przypadku narzędzi pokrywanych powłoką TiAlN. Polepszenie własności eksploatacyjnych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych uzyskane w wyniku nanoszenia powłok CrAlSiN i AlTiSiN wytwarzanych metodą CAE LARC należy wiązać ze wzbogaceniem ich składu chemicznego w wyniku dodatku chromu i aluminium, tworzących nanostrukturalne powłoki i wpływających na poprawę własności mechanicznych i trybologicznych, w tym mikrotwardości, odporności na korozję i przede wszystkim na odporność na utlenianie oraz wzrost stabilności termicznej w podwyższonej temperaturze. Dodatek krzemu w zakresie stężeń 3-6% powoduje zarówno wzrost mikrotwardości, jak i stabilności termicznej oraz odporności na utlenianie, w wyniku tworzenia wzdłuż granic ziarn amorficznego lub krystalicznego SiN_x o wysokim stężeniu krzemu [19, 157, 167, 182, 190, 208, 209, 214, 241], a także znacząco wpływa na wielkość ziarna, powodując między innymi zmniejszenie rozmiaru kolumn w trakcie wzrostu powłoki, co potwierdzono badaniami w wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym. Niewątpliwy wpływ na wysokie własności eksploatacyjne wywiera struktura powłoki i szczególna kompozycja warstw tworzących powłokę. Różnorodność nanoszenia twardych azotków umożliwia tworzenie dowolnej kompozycji poszczególnych warstw, w szczególności stosowanie zarówno warstw o charakterze gradientowym (warstwa w2) i warstw wykazujących nanokrystaliczną i nanokompozytową strukturę (w3-w10). W wielu pracach [19, 153, 159, 161, 167, 207-213, 245] dowodzi się, że wielkość nanokrystalicznych ziarn powinna zawierać się w zakresie 3-10 nm, rozdzielonych 1-2 nm obszarami amorficznej fazy (dla powłok CrAlSiN)

lub obszarów krystalicznych o wysokim stężeniu krzemu (dla powłok AlTiSiN). Badane powłoki CrAlSiN oraz AlTiSiN wykazują nanokrystaliczną i nanokompozytową strukturę o wielkości ziarn 3-6 nm, zapewniając tym samym wysokie własności użytkowe.

Wymagana wysoka przyczepność powłok do podłoża i koherencja w całej jej objętości (między poszczególnymi warstwami) jest istotnym czynnikiem wpływającym na przydatność do zastosowań w obróbce ubytkowej. Szczególne znaczenie dla pożądanego wzrostu trwałości eksploatacyjnej narzędzi ma ukształtowanie struktury i własności w strefie połączenia: przyrdzeniowa warstwa-podłoże oraz w strefach między poszczególnymi warstwami. Prawidłowy dobór składu chemicznego i fazowego powłok oraz techniki nanoszenia i kompozycji poszczególnych warstw zapewnia wysoką ich przyczepność do podłoża i niewątpliwie może poprawić jej efektywne oddziaływanie na wzrost odporności na zużycie.

Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz wykonanych analiz sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Udowodniono postawioną tezę pracy, wykazując, że o znaczącym wzroście trwałości eksploatacyjnej ostrza narzędzia skrawającego decyduje synergiczne oddziaływanie naprzemianległych nanokompozytowych warstw zewnętrznych powłoki, zapewniających m.in. wysoką twardość i odporność na ścieranie oraz odporność na rozprzestrzenianie się mikropełnięć powierzchniowych zapobiegających wyszczerbianiu się narzędzia, ułożonych na warstwie gradientowej o zmieniającym się liniowo stężeniu aluminium i chromu lub aluminium i tytanu, rekompensującej naprężenia między warstwami w strefie przylegania oraz przyrdzeniowej warstwy zapewniającej redukcję naprężeń, a tym samym bardzo dobre przyleganie powłoki do podłoża, z podłożem wytwarzanym z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych metodą formowania wtryskowego proszku, umożliwiającą zapewnienie pożądanego, złożonego kształtu narzędzia.
2. Zastosowanie formowania wtryskowego proszku z użyciem lepiszczy polimerowych, jako technologii wysoko opłacalnej, o dużej wydajności, przy relatywnie niskich kosztach wytwarzania, stanowi podstawę do otrzymywania szerokiej gamy materiałów narzę-

dziowych ceramiczno-metalowych, o różnorodnej kompozycji faz węglkowych i materiału osnowy.

3. Nanoszenie na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok typu CrAlSiN i AlTiSiN, o szczególnym układzie warstw i prawidłowo ukształtowanej strukturze i własnościach, a przede wszystkim w strefach przejściowych między poszczególnymi warstwami powłoki, a także między podłożem a warstwą najbliższą podłożu, umożliwia zapewnienie wielu pożądanych własności użytkowych narzędziom skrawającym, zapewniając im wzrost trwałości w trakcie eksploatacji.
4. Oczekiwane zmniejszenie poszczególnych rodzajów zużycia, w tym m.in. ściernego, cieplnego i adhezyjnego narzędzi skrawających, charakteryzujące się wydłużeniem okresu ich trwałości, przy jednoczesnej możliwości stosowania wyższych parametrów obróbki, w wyniku nanoszenia przeciwzużyciowych nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok na ich powierzchniach roboczych, należy wiązać z wysoką mikrotwardością warstwy wierzchniej, zarówno w temperaturze "pokojowej", jak i w temperaturze podwyższonej, wysoką odpornością na ścieranie i zmniejszeniem tarcia między narzędziem i materiałem obrabianym, z małym powinowactwem chemicznym materiału ostrza do materiału obrabianego oraz z zabezpieczeniem ostrza narzędzia przed utlenianiem i nadmiernym przegrzaniem, a także z korzystnym rozkładem wewnętrznych naprężeń ściskających, wpływających pozytywnie na zwiększenie przyczepności powłok do podłoża, co w konsekwencji prowadzi do poprawy warunków kontaktu trybologicznego w obszarze styku narzędzie–przedmiot obrabiany.

Literatura

1. L.A. Dobrzański, *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydanie II zmienione i uzupełnione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.
2. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz (ed.), *Materials surface engineering development trends*, Open Access Library, Volume 6 (2011) 1-549.
3. G.S. Upadhyaya, *Cemented tungsten carbides: production, properties and testing*, William Andrew, 1998.
4. G.S. Upadhyaya, *Sintered metallic and ceramic materials. Preparation, properties and application*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
5. G.T. Smith, *Cutting tool technology industrial handbook*, Springer-Verlag London Limited, 2008.
6. J. Paulo Davim, *Machining of hard materials*, Springer, 2011.
7. C.C. Koch, I.A. Ovidko, S. Seal, S. Veprek, *Structural nanocrystalline materials. Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
8. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, *Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications*, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 741-748.
9. T. Ishida, H. Moriguchi, A. Ikegaya, *Development of cemented carbide tool of reduced rare metal usage*, *SEI Technical Review* 73 (2011) 52-56.
10. Raporty: "Hard & Superhard Materials", New York, 2009; "Superhard Materials: A Global Strategic Business Report", San Jose, 2012.
11. A. Bose, *A perspective on the earliest commercial PM metal-ceramic composite: cemented tungsten carbide*, *International Journal of Powder Metallurgy* 47/2 (2011) 31-50.
12. R.M. German, *Divergences in global powder injection moulding*, *Powder Injection Moulding International* 2/1 (2008) 45-49.
13. R.M. German, *Markets applications, and financial aspects of global metal powder injection moulding (MIM) technologies*, *Metal Powder Report* 1 (2012) 18-26.
14. P.M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, Applications and Technology*, 3rd Edition Burlington; Oxford: William Andrew/Elsevier, 2010.
15. K. Holmberg, A. Matthews, *Coating Tribology. Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology and interface engineering series No 56*, Elsevier, 2009.
16. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, Volume 5 (2011) 1-480.
17. S. Zhang, *Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings*, Taylor & Francis Group, 2010.
18. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów*, Open Access Library, Volume 1 (7) (2012) 1-289.
19. S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman, *Industrial applications of superhard nanocomposite coatings*, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5063-5073.
20. Raporty BCC Research: AVM015E, AVM015D, SMC057A, MFG015C, MFG015B, SMC027E.
21. A. Lisiecki, D. Janicki, A. Grabowski, K. Gołombek, *Właściwości warstw kompozytowych Ti/TiN wytwarzanych metodą in situ z zastosowaniem lasera diodowego dużej mocy*, *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa* 1 (2013) 23-29.
22. K. Gołombek, *Nanokrystaliczne powłoki CrAlSiN i AlTiSiN na spiekanych materiałach narzędziowych*, *Proceeding of the 18th International Scientific Conference CAM³S* (2012) 50.
23. A. Grajcar, R. Kuziak, W. Ozgowicz, K. Gołombek, *Physical simulation of thermomechanical processing of new generation advanced high strength steels*, *Computer Methods in Materials Science* 12/3 (2012) 115-129.
24. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, K. Gołombek, D. Pakuła, J. Mikuła, M. Staszuk, L.W. Żukowska, *Improved properties of sintered tool materials with PVD/CVD coatings and used technologies development trends*, *Proceedings of 14th International Materials Symposium-IMSP* (2012) 614-623.
25. K. Gołombek, G. Matuła, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, *Influence of binder composition on the properties of feedstock for cemented carbides*, *Archives of Materials Science and Engineering* 51/2 (2011) 116-124.
26. L.A. Dobrzański, B. Dołżańska, K. Gołombek, G. Matuła, *Characteristics of structure and properties of a sintered graded tool materials with cobalt matrix*, *Archives of Materials Science and Engineering* 47/2 (2011) 69-76.

27. S. Lesz, E. Kalinowska-Ozgowicz, K. Gołombek, M. Kleczka, Structure and properties of surface layers of selected constructional steels after sulfonitriding, *Archives of Materials Science and Engineering* 42(1) (2010) 21-28.
28. L.A. Dobrzański, L.W. Żukowska, W. Kwaśny, J. Mikuła, K. Gołombek, Ti(C,N) and (Ti,Al)N hard wear resistant coatings, *Archives of Materials Science and Engineering* 42/2 (2010) 93-103.
29. L.A. Dobrzański, M. Staszuk, K. Gołombek, M. Pancielejko, Properties of Ti(B,N) coatings deposited onto cemented carbides and sialon tool ceramics, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 41/1-2 (2010) 66-73.
30. G. Matula, K. Gołombek, J. Mikuła, L.A. Dobrzański: Structure of sintered gradient tool materials, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 32/1 (2009) 23-28.
31. L.A. Dobrzański, S. Malara, J. Domagała, T. Tański, K. Gołombek, Influence of the laser modification of surface on properties and structure of magnesium alloys, *Archives of Materials Science and Engineering* 35/2 (2009) 95-100.
32. L.A. Dobrzański, L.W. Żukowska, J. Mikuła, K. Gołombek, D. Pakuła, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 201/1-3 (2008) 310-314.
33. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, K. Gołombek, Structure and Properties of Aluminum Matrix Composites Reinforced by Al₂O₃ Particles, *Materials Science Forum* 591-593 (2008)188-192.
34. L.A. Dobrzański, A. Drygała, K. Gołombek, P. Panek, E. Bielańska, P. Zięba, Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties, *Journal of Materials Processing Technology* 201/1-3 (2008) 291-296.
35. K. Lukaszowicz, J. Mikuła K. Gołombek, L.A. Dobrzański, J. Szewczenko, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of nanocomposite coatings deposited by PVD process onto tool steel substrates, *Inżynieria Materiałowa R. 29 (6) (166) (2008) 732-737.*
36. L.A. Dobrzański, D. Pakuła, J. Mikuła, K. Gołombek, Investigation of the structure and properties of coatings deposited on ceramic tool materials, *International Journal of Surface Science and Engineering* 1/1 (2007) 111-124.
37. M. Soković, J. Kopač, L.A. Dobrzański, J. Mikuła, K. Gołombek, D. Pakuła, Cutting characteristics of PVD and CVD - Coated ceramic tool inserts, *Tribology in Industry* 28 (1-2) (2006) 3-8.
38. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, Structure and properties of the cutting tools made from cemented carbides and cermets with the TiN + mono-, gradient- or multi(Ti,Al,Si)N + TiN nanocrystalline coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 805-815.
39. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, Structure and properties of selected cemented carbides and cermets covered with TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN coatings obtained by the cathodic arc evaporation process, *Materials Research* 8 (2) (2005) 113-116.
40. D. Pakuła, L.A. Dobrzański, K. Gołombek, M. Pancielejko, A. Křiž, Structure and properties of the Si₃N₄ nitride ceramics with hard wear resistant coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 388-393.
41. K. Gołombek, L.A. Dobrzański, M. Soković, Properties of the wear resistant coatings deposited on the cemented carbides substrates in the cathodic arc evaporation process, *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 341-347.
42. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, J. Kopač, M. Soković, Effect of depositing the hard surface coatings on properties of the selected cemented carbides and tool cermets, *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 304-311.
43. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, Cemented carbide phase diagrams: A review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011) 405-418.
44. W.D. Schubert, E. Lassner, W. Böhlke, Cemented carbides—a successful story, *International Tungsten Industry Association, Itia*, 2010.
45. J. Nowacki, Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, *Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa*, 2005.
46. K.J. Brookes, *World directory of handbook of hardmetals and hard materials*, International Carbide Data, Hertfordshire, 1996.
47. G.S. Upadhyaya, Materials science of cemented carbides an overview, *Materials and Design* 22 (2001) 483-489.
48. J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan, Zhengui Yao, WC-Co enjoys proud history and bright future, *PM Special Feature, Metal Powder Report* (1998) 32-36.

49. M.H. Enayati, G.R. Aryanpour, A. Ebnonnasir, Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27/1 (2009) 159-163.
50. D. Biało, Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków, *Kompozyty* 1 (2001) 89-92.
51. T. Nomura, H. Moriguchi, K. Tsuda, K. Isobe, A. Ikegaya, K. Moriyama, Material design method for the functionally graded cemented carbide tool, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 397-404.
52. H. Klaasen, J. Kübarsepp, T. Roosaar, M. Viljus, R. Traksmaa, Adhesive wear performance of hardmetals and cermets, *Wear* 268 (2010) 1122-1128.
53. H. Pastor, Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, (1997) 1537-1552.
54. X. Shi, G. Shao, X. Duan, R. Yuan, Atomic force microscope study of WC-10Co cemented carbide sintered from nanocrystalline composite powders, *Journal of University of Science and Technology Beijing* 12 (6) (2005) 558-563.
55. Z.Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Sohn, Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) 288-299.
56. W. Jun, L. Ying, Z. Ping, Y. Jinwen, T. Mingjing, Effect of VC and nano-TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti(CN)-based cermets, *Materials and Design* 30 (2009) 2222-2226.
57. J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan, Zhengui Yao, Nano sized WC-Co holds promise for the future, *PM Special Feature, Metal Powder Report* (1998) 26-33.
58. Y. Gao, X. Song, X. Liu, Ch. Wei, H. Wang, G. Guo, On the formation of WC_{1-x} in nanocrystalline cemented carbides, *Scripta Materialia* 68 (2013) 108-110.
59. S. Zhao, X. Song, Ch. Wei, L. Zhang, X. Liu, J. Zhang, Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC–Co cermet, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) 1014-1018.
60. J. Xiong, Z. Guo, M. Yang, W. Wan, G. Dong, Tool life and wear of WC–TiC–Co ultrafine cemented carbide during dry cutting of AISI H13 steel, *Ceramics International* 39 (2013) 337-346.
61. Y. Liu, H. Wang, Z. Long, P.K. Liaw, J. Yang, B. Huang, Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides, *Materials Science and Engineering A* 426 (2006) 346-354.
62. O.O. Eso, P. Fan, Z.Z. Fang, A kinetic model for cobalt gradient formation during liquid phase sintering of functionally graded WC–Co, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008) 91-97.
63. C. Barbatti, J. Garcia, F. Sket, A. Kostka, A.R. Pyzalla Influence of nitridation on surface microstructure and properties of graded cemented carbides with Co and Ni binders, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5962-5975.
64. P. Fan, O.O. Eso, Z. Zak Fang, H.Y. Sohn, Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase sintered functionally graded WC–Co composite, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008) 98-105.
65. A.F. Lisovsky, Formation of mesostructure in WC–Co cemented carbides – A review, *Science of Sintering* 43 (2011) 161-173.
66. M. Eriksson, M. Radwan, Z. Shen, Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 36 (2013) 31-37.
67. W. Ze, D. Jianxin, X. Youqiang, Ch. Hongwei, Z. Jun, Effect of surface texturing on friction properties of WC/Co cemented carbide, *Materials and Design* 41 (2012) 142-149.
68. H. Saito, A. Iwabuchi, T. Shimizu, Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide, *Wear* 261 (2006) 126-132.
69. Y. Zhong, L.L. Shaw, Growth mechanisms of WC in WC–5.75 wt% Co, *Ceramics International* 37 (2011) 3591-3597.
70. H. Nam, J. Lim, S. Kang, Microstructure of (W, Ti)C–Co system containing platelet WC, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 7163-7167.
71. H.O. Andren, Microstructures of cemented carbides, *Materials and Design* 22 (2001) 491-498.
72. Cemented Carbide. Sandvik new developments and applications, Materialy firmy Sandvik, 2005, www.hardmaterials.sandvik.com.

73. A.V. Laptev, Theory and technology of sintering, thermal and chemicothermal treatment. Structure and properties of WC–Co alloys in solid-phase sintering. I. Geometrical evolution, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 46/9-10 (2007) 415-422.
74. S. Kim, S.-H. Han, J.-K. Park, H.-E. Kim, Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering, *Scripta Materialia* 48/5 (2003) 635-639.
75. L. Ratke, P.W. Voorhees, Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing, Springer, 2002.
76. M. Viljus, J. Pirso, K. Juhani, S. Letunovits, Structure formation in Ti-C-Ni-Mo composites during reactive sintering, *Materials Science*, 18/1 (2012) 62-65.
77. P. Feng, Y. He, Y. Xiao, W. Xiong, Effect of VC addition on sinterability and microstructure of ultrafine Ti(C, N)-based cermets in spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 453-459.
78. Z. Li, S. Baogi, A new hardmetal with Ni–Co binder, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 14 (1996) 245-248.
79. A.J. Gant, M.G. Gee, A.T. May, Microabrasion of WC–Co hardmetals in corrosive media, *Wear* 256 (2004) 954-962.
80. G.S. Upadhyaya, S.K. Bhaumik, Sintering of submicron WC–10 wt.% Co hard metals containing nickel and iron, *Materials Science Engineering A* A105-106 (1988) 249-256.
81. H. Holleck, Constitutional aspects in the development of new hard materials, *Science of hard Materials*, Plenum Press, New York (1983) 849-861.
82. W.M. Daoush, K.H. Lee, H.S. Park, S.H. Hong, Effect of liquid phase composition on the microstructure and properties of (W,Ti)C cemented carbide cutting tools, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 83-89.
83. K. Frisk, L. Dumitrescu, M. Ekroth, B. Jansson, O. Kruse, B. Sundman, Development of a database for cemented carbides: thermodynamic modeling and experiments, *Journal of Phase Equilibria* 22 (6) (2001) 645-655.
84. P.W. Leech, X.S. Li, N. Alam, Comparison of abrasive wear of a complex high alloy hardfacing deposit and WC–Ni based metal matrix composite, *Wear* 294–295 (2012) 380-386.
85. Y. Zhong, H. Zhu, L.L. Shaw, R. Ramprasad, The equilibrium morphology of WC particles - A combined ab initio and experimental study, *Acta Materialia* 59 (2011) 3748-3757.
86. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, J.V. Fernandes, Composites from WC powders sputter-deposited with iron rich binders, *Ceramic International* 35 (2009) 1617-1623.
87. C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira, J.M. Antunes, Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26 (2008) 491-498.
88. R. Gonzalez, J. Echeberria, J.M. Sanchez, F. Castro, WC–(Fe, Ni, C) hardmetals with improved toughness through isothermal heat treatments, *Journal of Materials Science* 30(13) (1995) 3435-3439.
89. D. Lison, R. Lauwerys, The interaction of cobalt metal with different carbides and other mineral particles on mouse peritoneal macrophages, *Toxic Vitro* 9(3) (1995) 341-347.
90. R.M. German, A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*, MPIF, Princeton, 1997.
91. R.M. German, Alternatives to powder injection moulding: variants on almost the same theme, *Powder Injection Moulding International* 4/2 (2010) 31-40.
92. R. Cornwall, PIM 2001 airs industry's successes and challenges, *Metal Powder Report*, 2001, 10-13.
93. J. Gonzalez-Gutierrez, G. Beulke Stringari, I. Emri, *Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts, Some Critical Issues for Injection Molding*, Dr. Jian Wang (Ed.) InTech (2012) ISBN: 978-953-51-0297-7.
94. B. Hausnerova, *Powder Injection Moulding – An Alternative Processing Method for Automotive Items*, InTech (2011) ISBN: 978-953-307-517-4.
95. D. Biało, Z. Ludyński, Formowanie wtryskowe proszków - właściwości mas do formowania wtryskowego, *Metalurgia Proszków* 1 (1995) 3-12.
96. D. Biało, A. Skalski, L. Paszkowski, Specyfikacja procesu formowania wtryskowego mikroelementów z proszków metali, *Rudy i Metale Nieżelazne* 4 (2008) 241-245.
97. F.M. Barreiros, M.T. Vieira, PIM of non-conventional particles, *Ceramics International* 32 (2006) 297-302.
98. J. Czechowski, Stan obecny i perspektywy formowania wtryskowego ceramiki, *Materiały Ogniotrwałe* 41 (1989) 122-125.

99. S. Banerjee, C.J. Joens, A Comparison of Techniques for Processing Powder Metal Injection Molded 17-4 PH Materials, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Part 4 Powder Injection Molding (Metals & Ceramics)* 2008.
100. J. Zhou, B. Huang, E. Wu, Extrusion moulding of hard-metal powder using a novel binder system, *Journal of Materials Processing Technology* 137 (2003) 21-24.
101. G.C. Obasi, O.M. Ferri, T. Ebel, R. Bormann, Influence of processing parameters on mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by MIM, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 3929-3935.
102. G. Goudah, F. Ahmad, O. Mamat, M.A. Omar, Preparation and Characterization of Cooper Feedstock for Metal Injection Moulding, *Journal of Applied Science* 10/24 (2010) 3295-3300.
103. M.R. Kamal, A.I. Isayev, *Injection Molding: Technology and Fundamentals*. Progress in polymer processing, Hanser Verlag, 2009.
104. L. Liu, N.H. Loh, B.Y. Tay, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda, Mixing and characterization of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding, *Materials Characterization* 54 (2005) 230-238.
105. Z.S. Rak, *Mechaniczne i fizykochemiczne podstawy formowania tworzyw, Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących*, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 1996.
106. X. Qu, J. Gao, M. Qin, Ch. Lei, Application of a wax-based binder in PIM of WC-TiC-Co cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23 (2005) 273-277.
107. K.S. Weil, E. Nyberg, K. Simmons, A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals, *Journal of Materials Processing Technology* 176 (2006) 205-209.
108. S.K. Samanta, H. Chattopadhyay, M.M. Godkhindi, Thermo-physical characterization of binder and feedstock for single and multiphase flow of PIM 316L feedstock, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 2114-2122.
109. B. Loebbecke, R. Knitter, J. Haußelt, Rheological properties of alumina feedstocks for the low-pressure injection moulding process, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1595-1602.
110. G.B. Stringari, B. Zupančič, G. Kubyskhina, B. von Bernstorff, I. Emri, Time-dependent properties of bimodal POM - Application in powder injection molding, *Powder Technology* 208 (2011) 590-595.
111. E. Bociąga, *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*, WNT, Warszawa, 2008.
112. B.A. Obadele, Z.H. Masuku, P.A. Olubambi, Turbulence mixing characteristics of carbide powders and its influence on laser processing of stainless steel composite coatings, *Powder Technology* 230 (2012) 169-182.
113. S.K. Samanta, H. Chattopadhyay, M.M. Godkhindi, Thermo-physical characterization of binder and feedstock for single and multiphase flow of PIM 316L feedstock, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 2114-2122.
114. U. Mohsin, Ch. Gierl, H. Danninger, M. Momeni, Thermal de-binding kinetics of injection molded W-8%Ni-2%Cu, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011) 729-732.
115. R.K. Enneti, T.S. Shivashankar, S.J. Park, R.M. German, S.V. Atr, Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding, *Powder Technology* 228 (2012) 14-17.
116. B. Zhu, X. Qu, Y. Tao, Mathematical model for condensed-solvent debinding process of PIM, *Journal of Materials Processing Technology* 142 (2003) 487-492.
117. B. Huang, J. Fan, S. Liang, X. Qu, The rheological and sintering behavior of W-Ni-Fe nano-structured crystalline powder, *Journal of Materials Processing Technology* 137 (2003) 177-182.
118. Ch. Wang, Z. Lu, K. Zhang, Microstructure, mechanical properties and sintering model of B₄C nozzle with micro holes by powder injection molding, *Powder Technology* 228 (2012) 334-338.
119. B. Hausnerova, T. Sedlacek, P. Filip, P. Saha, The effect of powder characteristics on pressure sensitivity of powder injection moulding compounds, *Powder Technology* 206 (2011) 209-213.
120. K. Gołombek, G. Matula, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, Influence of binder composition on the properties of feedstock for cemented carbides, *Archives of Materials Science and Engineering* 51/2 (2011) 116-124.
121. G. Matula, K. Gołombek, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, Kompozytowe materiały narzędziowe wzmocnione twardymi fazami węglowymi, *Proceedings of the 17th International Scientific Conference on Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science, CAM3S'2011, Gliwice – Wrocław* (2011) 68.

122. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba, Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high Speed steel, *Powder Metallurgy* 48/2 (2005) 134-138.
123. E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Materials Science and Engineering R* 23 (1998) 41-100.
124. V. Boljanovic, *Powder metallurgy*. In *Metal Shaping Processes: Casting and Molding, Particulate Processing, Deformation Processes, Metal Removal*, Industrial Press Inc, New York, USA (2010) 75-106.
125. S.J. Kang, *Sintering: Densification, grain growth & microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2005.
126. O. Lame, D. Bellet, M. Di Michiel, D. Bouvard, In situ microtomography investigation of metal powder compacts during sintering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 200 (2003) 287-294.
127. R. Tandon, *Metal injection moulding*. In *Encyclopedia of Materials: science and technology*, K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilscher, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysiere (Ed.), Elsevier Science Ltd, Amsterdam, The Netherlands, 2008, 5439-5442.
128. A.C. Gonçalves, *Metallic powder injection molding using low pressure*, *Journal of Materials Processing Technology* 118/1-3 (2001) 193-198.
129. S. Krug, J.R.G. Evans, J.H.H. ter Maat, Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects, *Journal of the European Ceramic Society* 22/2 (2002) 173-181.
130. N. Chuankrerkkul, P.F. Messer, H.A. Davies, *Powder Injection Moulding of Cemented Carbides: Feedstock Preparation and Injection Moulding*, *Journal of Metals, Materials and Minerals* 17(1) (2007) 53-57.
131. A. Petersson, J. Agren, *Modelling WC-Co sintering shrinkage. Effect of carbide grain size and cobalt content*, *Materials Science and Engineering A* 452-453 (2007) 37-45.
132. Z. Baojun, Q. Xuanhui, T. Ying, *Powder injection molding of WC-8%Co tungsten cemented carbide*, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 389-394.
133. T. Li, Q. Li, J.Y.H. Fuh, P. Ching Yu, L. Lua, *Two-material powder injection molding of functionally graded WC-Co components*, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) 95-100.
134. A. Simchi, F. Petzoldt, *Cosintering of Powder Injection Molding Parts Made from Ultrafine WC-Co and 316L Stainless Steel Powders or Fabrication of Novel Composite Structures*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41(A) (2010) 233-241.
135. B.A. Obadele, Z.H. Masuku, P.A. Olubambi, *Turbula mixing characteristics of carbide powders and its influence on laser processing of stainless steel composite coatings*, *Powder Technology* 230 (2012) 169-182.
136. Y. Li, Z. Guo, *Gelcasting of WC-8wt%Co tungsten cemented carbide*, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008) 472-477.
137. D. Duman, H. Gökce, H. Cimenoglu, *Synthesis, microstructure, and mechanical properties of WC-TiC-Co ceramic composites*, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1427-1433.
138. A. Evirgen, M.L. Övecoglu, *Characterization investigations of a mechanically alloyed and sintered Al-2 wt%Cu alloy reinforced with WC particles*, *Journal of Alloys and Compounds* 496 (2010) 212-217.
139. M. Hultgren, *Metalworking World*, Sandvik Coromant, 2006, 14-16
140. Z.H.U. Bao-jun, Q.U. Xuan-hui, T.A.O. Ying, *A novel binder and binder extraction method for powder injection molding of tungsten cemented carbide*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 13/2 (2003) 262-266.
141. G. Matula, L.A. Dobrzański, G. Herranz, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, *Structure and properties of HS6-5-2 type HSS manufactured by different P/M methods*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24/2 (2007) 71-74.
142. G. Matula, L.A. Dobrzański, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, *Comparison of structure and properties of the HS12-1-5-5 type high-speed steel fabricated using the pressureless forming and PIM methods*, *Journal of Materials Processing Technology* 162-163 (2005) 230-235.
143. G. Matula, L.A. Dobrzański, A. Várez, B. Levenfeld, *Development of a feedstock formulation based on PP for MIM of carbides reinforced M2*, *Archives of Materials Science and Engineering* 27/2 (2008) 195-198.

144. A. Varez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, G. Matula, L.A. Dobrzański, Sintering in different atmospheres of T15 and M2 high speed steels produced by modified metal injection moulding process, *Materials Science and Engineering* 366/2 (2004) 318-324.
145. F. Petzoldt, Metal injection moulding in Europe: ten facts that you need to know, *Powder Injection Moulding International* 1/2 (2007) 23-28.
146. R. Vetter, M.J. Sanders, I. Majewska-Glabus, L.Z. Zhuang, J. Duszczyc, Wick Debinding in Powder Injection Molding, *International Journal of Powder Metallurgy* 30 (1994) 115-124.
147. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba, Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high Speed steel, *Powder Metallurgy* 48/2 (2005) 134-138.
148. Z.Y. Liu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Microstructure evolution during sintering of injection molded M2 high speed steel, *Materials Science and Engineering A* 293 (2000) 46-55.
149. R.M. German, *Powder injection moulding - design and application*, PA 16803 USA, 2003.
150. E.P. De Garmo, J.T. Black, R.A. Kohser, *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, 2012.
151. T. Moritz, R. Lenk, Ceramic injection moulding: a review of developments in production technology, materials and applications, *Powder Injection Moulding International* 3/3(2009) 23-34.
152. R. Lenk, *Heißgießen von keramik. Das Keramiker Jahrbuch*, Göller-Verlag, Baden-Baden, 2002, 13-26.
153. M.A. Baker, Advanced characterisation of nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6105-6111.
154. H. A. Jehn, Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, *Surface & Coatings Technology* 131 (2000) 433-440.
155. S. PalDey, S.C. Deevi, Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings, *Materials Science and Engineering A* 361 (2003) 1-8.
156. S. PalDey, S.C. Deevi, Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Materials Science and Engineering A* 342 (2003) 58-79.
157. T. Marten, B. Alling, E. Isaev, H. Lind, F. Tasnadi, L. Hultman, I. Abrikosov, First-principles study of the SiN_x/TiN(001) interface, *Physical Review B* (85) (2012) 104106-1-104106-6.
158. K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques* (2002)
159. J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) 50-65.
160. L.R. Zhao, K. Chen, Q. Yang, J.R. Rodgers, S.H. Chiou, Materials informatics for the design of novel coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1595-1599.
161. M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 321-333.
162. M. Hagarova, O. Blahova, J. Savkova, Structure and properties of PVD coatings deposited by arc and larc technology, *Acta Metallurgica Slovaca* 15 (4) (2009) 221-227.
163. Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, S. Bi, Adherent Ti(C,N) coatings on cemented carbide substrates with Fe/Ni/Co Binder, *Metallurgical and Materials Transactions* 40 (B) (2009) 871-876.
164. K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, S. Makrimalakis, M. Pappa, E. Lill, R. M'Saoubi, Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1061-1065.
165. G.S. Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, M.H. Aguirre, B.D. Beake, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, J.L. Endrino, D.L. Wainstein, A.Y. Rashkovskiy, Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 489-496.
166. A. Aramcharoen, P. T. Mativenga, S. Yang, K. E. Cooke, D. G. Teer, Evaluation and selection of hard coatings for micro milling of hardened tool steel, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 48 (2008) 1578-1584.
167. F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, A. Billard, Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition ; From concepts to applications, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 5444-5453.
168. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański , G. Kokot, P. Ostachowski, Characterization and properties of PVD coatings applied to extrusion dies, *Vacuum* 86 (2012) 2082-2088.

169. W.Y. Hoa, Ch.H. Hsu, Ch.W. Chena, D.Y. Wang, Characteristics of PVD-CrAlSiN films after post-coat heat treatments in nitrogen atmosphere, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3770-3775.
170. L. Aihua, D. Jiannxin, C. Haibing, Ch. Yangyang, Y. Jun, Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings, *International Journal of Refractor and Hard Materials* 31 (2012) 82-88.
171. M. Kot, W.A. Rakowski, L. Major, R. Major, J. Morgiel, Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3501-3506.
172. B. Thili, C. Nouveau, M.J. Walock, M. Nasri, T. Ghrib, Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin films produced by PVD, *Vacuum* 86 (2012) 1048-1056.
173. S.K. Tien, Ch. H. Lin, Y.Z. Tsai, J.G. Duh, Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary CrAlSiN coatings at elevated temperatures, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 735-739.
174. P.C. Priarone, S. Rizzuti, L. Settineri, G. Vergnano, Effects of cutting angle, edge preparation, and nano-structured coating on milling performance of a gamma titanium aluminide, *Journal of Materials Processing Technology* 212 (2012) 2619-2628.
175. L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, Ch. Yangyang, Z. Jun, Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012) 82-88.
176. S.M. Lee, H.M. Chowb, F.Y. Huang, B.H. Yan, Friction drilling of austenitics tainless steel by uncoated and PVD AlCrN- and TiAlN-coated tungsten carbide tools, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 49 (2009) 81-88.
177. T. Polcar, A. Cavaleiro, High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings - structure and oxidation, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 195-201.
178. A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, A.Y. Rashkovskiy, G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S. Veldhuis, M. Aguirre, B.D. Beake, Impact of Al and Cr alloying in TiN-based PVD coatings on cutting performance during machining of hard to cut materials, *Vacuum* 84 (2010) 184-187.
179. C. Mendibide, P. Steyer, J. Fontaine, P. Goudeau, Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN/CrN coatings-An explanation, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4119-4124.
180. K. Bobzin, N. Baccivan, N. Goebbels, K. Yilmaz, B.R. Hoehn, K. Michaelis, M. Hochmann, Lubricated PVD CrAlN and WC/C coatings for automotive applications, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1097-1101.
181. N. Verma, S. Cadambi, V. Jayaram, S.K. Biswas, Micromechanisms of damage nucleation during contact deformation of columnar multilayer nitride coatings, *Acta Materialia* 60 (2012) 3063-3073.
182. Y. Chan, H. Chen, P. Chao, J. Duh, J. Lee, Microstructure control in TiAlN/SiN_x multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics, *Vacuum* 87 (2013) 195-199.
183. R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, M. Jayachandran, Elektrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN miltilayer coatings, *Ceramics International* 38 (2012) 477-485.
184. N.B. Dahotre, S. Nayak, Nanocoatings for engine application, *Surface & Coatings Technology* 194 (2005) 58-67.
185. Y. Birol, B. Yuksel, Performance of gas nitrided and AlTiN coated AISI H13 hot work tool steel in aluminium extrusion, *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) 461-466.
186. S. Kumar, AC. F. Cocks, Sintering and mud crackingin EB-PVD thermal barrier coatings, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (2012) 723-749.
187. A. Biksa, K. Yamamoto, G. Dosbaeva, S.C. Veldhuis, G.S. Fox-Rabinovich, A. Elfizy, T. Wagg, L. S. Shuster, Wear behavior of adaptive nano-multilayered AlTiN/Me_xN PVD coatings during machining of aerospace alloys, *Tribology International* 43 (2010) 1491-1499.
188. S. Zhang, L. Wang, Q. Wang, M. Li, A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating: II. Thermal stability and oxidation resistance, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 153-159.
189. S. Zhang, L.Wang, Q. Wang, M. Li, A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by multi-arc ion plating: I. Microstructure and mechanical properties, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 160-167.

190. M.G. Faga, G. Gautier, R. Calzavarini, M. Perucca, E. Aimo Boot, F. Cartasegna, L. Settineri, AlSiTiN nanocomposite coatings developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations, *Wear* 263 (2007) 1306-1314.
191. S.K. Kim, V.V. Le, Cathodic arc plasma deposition of nano-multilayered ZrN/AlSiN thin films, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1507-1510.
192. Y.Y. Chang, D.Y. Wang, Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6699-6701.
193. P. Eh. Hovsepian, C. Reinhard, A.P. Ehiasarian, CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4105-4110.
194. H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Deposition and characterization of TiAlN/Si3N4 superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering, *Vacuum* 81 (2006) 479-488.
195. Y.B. Kang, D.J. Li, H.Y. Wang, J.Y. Yan, S. Zhang, X.Y. Deng, Growth, microstructure, and mechanical properties related to modulation period for ZrAlN/ZrB2 superlattice coatings, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2206-2210.
196. S.A. Barnet, A. Madan, Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers, *Scripta Materialia* 50 (2004) 739-744.
197. D.V. Shtansky, K.A. Kuptsov, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, High thermal stability of TiAlSiCN coatings with "comb" like nanocomposite structure, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4840-4849.
198. S. Carvalho, N.M.G. Parreira, M.Z. Silva, A. Cavaleiro, L. Rebouta, In-service behaviour of (Ti,Si,Al)Nx nanocomposite films, *Wear* 274-275 (2012) 68-74.
199. D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.A. Bashkova, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov, Multicomponent nanostructured films for various tribological applications, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 32-39.
200. A. Mège-Revil, P. Steyer, J. Fontaine, J.F. Pierson, C. Esnouf, Oxidation and tribo-oxidation of nanocomposite Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid arc/magnetron process, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 973-977.
201. J. Morgiel, J. Grzonka, R. Mania, S. Zimowski, J.L. Labar, Z. Fogarassy, Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si3N4 coatings obtained using CrSi single target magnetron system, *Vacuum* 90 (2013) 170-175.
202. G.S. Fox-Rabinovich, B.D. Beake, K. Yamamoto, M.H. Aguirre, S.C. Veldhuis, G. Dosbaeva, A. Elfizy, A. Biksa, L.S. Shuster, Structure, properties and wear performance of nano-multilayered TiAlCrSiYN/ TiAlCrN coatings during machining of Ni-based aerospace superalloys, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3698-3706.
203. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032-1114.
204. S. Zhang, F. Cai, M. Li, The nanostructured phase transition and thermal stability of superhard f-TiN/h-AlSiN films, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3572-3579.
205. D. Biro, S. Papp, L. Jakab-Farkas, Microstructural modification of (Ti_{1-x}Al_xSi_y)N thin film coatings as a function of nitrogen concentration, *Acta Universitatis Sapientiae Electrical and Mechanical Engineering* 2 (2010) 146-158.
206. J. Shi, C.M. Muders, A. Kumar, X. Jinag, Z.L. Pei, J. Gong, S. Sun, Study on nanocomposite Ti-Al-Si-Cu-N films with various Si contents deposited by cathodic vacuum arc ion plating, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9642-9649.
207. J.J. Moore, I.-W. Park, J. Lin, B. Mishra, K. Ho Kim, Nanostructured, Multifunctional Tribological Coatings, in: *Nanocomposite Thin Films and Coatings* S. Zhang & N. Ali (Eds.), Imperial College Press, London, 2007.
208. G.G. Fuentes, E. Almandoz, R. Pierrugues, R. Martínez, R.J. Rodríguez, J. Caro, M. Vilaseca, High temperature tribological characterisation of TiAlSiN coatings produced by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1368-1373.
209. S. Zhang, D. Sun, X.L. Bui, Magnetron Sputtered Hard and Yet Tough Nanocomposite Coatings with Case Studies: Nanocrystalline TiN Embedded in Amorphous SiN_x, in: *Nanocomposite Thin Films and Coatings*, S. Zhang & N. Ali (Eds.), Imperial College Press, London, 2007.

210. S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman, S.H. Sheng, A.S. Argon, Superhard nanocomposites: Origin of Hardness enhancement properties and applications, *Surface & Coatings Technology* 2004 (2010) 1898-1906.
211. J. Musil, S. Miyake, Nanocomposite coatings with enhanced hardness, in *Novel Materials Processing (MAPEES'04)*, ed. S. Miyake, Elsevier Ltd., Amsterdam (2005) 345-356.
212. J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering, in *Nanostructured Hard Coatings*, J.T.M. DeHosson and A. Avaleiro (Eds.) Kluwer Academic/Plenum Publishers, N.Y. (2006) 407-463.
213. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski and C. Muratore, Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings *Tsinghua Sci. Technol.* 10(6) (2005) 665-679.
214. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, Composition, nanostructure and origin of ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiSi₂ nanocomposites with Hv=80 to ≥105 GPa, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 152-159.
215. Y.-Y. Changa, C.-P. Changa, D.-Y. Wang, S.-M. Yang, W. Wu, High temperature oxidation resistance of CrAlSiN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 336-341.
216. S. Yip, The strongest size, *Nature* 391 (1998) 532-533.
217. J. Schiøtz, F.D. DiTolla, K.W. Jacobsen, Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes, *Nature* 391 (1998) 561-563.
218. J. Schiøtz, T. Vegge, F.D. DiTolla, K.W. Jacobsen, Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline materials, *Physical Review B* 60 (1999) 11971-11983.
219. B. Pałosz, Perspektywy zastosowania nanokrystalów do otrzymywania materiałów kompozytowych o nowych właściwościach, *Kompozyty* 4/9 (2004) 16-28.
220. S.K. Kim, V.H. Pham, Ch.H. Kim, Cell adhesion to cathodic arc plasma deposited CrAlSiN thin films, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7202-7206.
221. C.V. Falub, A. Karimi, M. Ante, W. Kalss, Interdependence between stress and texture in arc evaporated Ti-Al-N thin films, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5891-5898.
222. Y. Chang, Ch. Chang, Microstructural and mechanical properties of graded and multilayered Al_xTi_{1-x}N/CrN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1030-1034.
223. K. Ichijo, H. Hasegawa, T. Suzuki, Microstructures of (Ti,Cr,Al,Si)N films synthesized by cathodic arc method, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5477-5480.
224. C. Ducros, C. Cayron, F. Sanchette, Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 1: Deposition, morphology and microstructure, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 136-142.
225. S. Imamura, H. Fukui, A. Shibata, N. Omori, M. Setoyama, Properties and cutting performance of AlTiCrN/TiSiCN bilayer coatings deposited by cathodic-arc ion plating, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 820-825.
226. A. Mubarak, E. Hamzah, M. R. M. Toff, Study of macrodroplet and growth mechanisms with and without ion etchings on the properties of TiN coatings deposited on HSS using cathodic arc physical vapour deposition technique, *Materials Science and Engineering A* 474 (2008) 236-242.
227. S. Huang, S. Chen, Y. Kuo, Ch. Wang, J. Lee, Y. Chan, H. Chen, J. Duh, T. Hsieh, Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1744-1752.
228. Y. Zhang, Y. Yang, Y. Zhai, P. Zhang, Effect of negative substrate bias on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films deposited by a hybrid filtered cathodic arc and ion beam sputtering technique, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6897-6901.
229. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, W. Kwaśny, K. Labisz, M. Pancielejko, Microstructure and mechanical properties of nanocomposite coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42 (2010) 156-163.
230. X.Z. Ding, X.T. Zeng, Y.C. Liu, Structure and properties of CrAlSiN nanocomposite coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films* 519(6) (2011) 1894-1900.
231. Projekt: „Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych”, UDA-POIG.01.01.01-00-021/08-00, Gliwice, 2012.
232. Projekt: "Development of Advanced Technology Roadmaps in Nanomaterial Science and Industrial Adaptation to Small and Medium sized Enterprises" "NanoroadSME", No NMP4-CT-2004-505857, 2005.

233. Projekt: "Rozwój metod transformacji wiedzy i transferu technologii, Radom 2006.
234. Projekt: "Scenariusze rozwoju technologii nowoczesnych materiałów metalicznych, ceramicznych i kompozytowych FOREMAT", Nr WKP_1/1.4.5/2/2006/23/26/604, Warszawa, 2008
235. T. Bell, H. Dong, "Surface engineered titanium: material of the 21st century" In: Foresight in surface Engineering, Surface Engineering Committee of the Institute of Materials, 2000.
236. J. Kusiński, Inżynieria materiałowa – aktualne i przyszłe kierunki badań, Inżynieria Materiałowa 1, 2008.
237. A. Zieliński, Strategie badań i rozwoju w obszarze inżynierii materiałowej, Inżynieria Materiałowa 5, 2008.
238. I. Dalrymple, Promotion and Support of SME Research and Innovation in the Surface Finishing and Printed Circuit Manufacturing Sectors A Technology Roadmap for the Surface Finishing Sector "PROSURF", C-Tech Innovation Ltd, Birmingham, 2008.
239. H. Brändle, Oerlikon Balzers – global leader in advanced surface technology, CEO Oerlikon Coating, Zurich, 2008.
240. M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, O. Coddet, T. Cselle, M. Morstein, Characterization of thermally treated TiAlSiN coatings by TEM and nanoindentation, Surface & Coatings Technology 188–189 (2004) 344-350.
241. M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, T. Cselle, M. Morstein, Conventional and high resolution TEM investigation of the microstructure of compositionally graded TiAlSiN thin films, Surface & Coatings Technology 177–178 (2004) 376-381.
242. G.S. Fox-Rabinovich, J.L. Endrino, B.D. Beake, M.H. Aguirre, S.C. Veldhuis, D.T. Quinto, C.E. Bauer, A.I. Kovalev, A. Gray, Effect of temperature of annealing below 900°C on structure, properties and tool life of an AlTiN coating under various cutting conditions, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2985-2992.
243. A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN Superlattices, Physical Review Letters 78(9) (1997) 1743-1746.
244. J. Shieh, M.H. Hon, Nanostructure and hardness of titanium aluminum nitride prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films 391(1) (2001) 101-108.
245. S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, S. Veprek, Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron microscopy, Journal of Vacuum Science Technology B 16 (1998) 19-22.
246. I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, T. Chasse, Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti–C–N CVD coatings, Surface Coating Technology 204 (2009) 1008-1012.
247. I. Dreiling, D. Stiens, T. Chasse, Raman spectroscopy investigations of TiB_xCyNz coatings deposited by low pressure chemical vapor deposition, Surface and Coating Technology 205 (2010) 1339-1344.
248. L. Escobar-Alarcon, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, I. Camps, E. Haro-Poniatowski, TiCN thin films grown by reactive crossed beam pulsed laser deposition, Applied Physic A 101 (2010) 771-775.
249. H.C. Barshilia, K.S. Rajam, Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings, Journal of Materials Research 19 (2004) 3196-3205.
250. H.C. Barshilla, M. Ghosh, S. Acharya, R. Ramakrishna, K.S. Rajam, Deposition and charakterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering, Applied Surface Science 256 (2010) 6420-6426.
251. C.P. Constable, J. Yarwood, W.D. Munz, Raman microscopic studies of PVD hard coatings, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 155-159.
252. M. Franck, J.-P. Celis, J.R. Roos, Microprobe Raman spectroscopy of TiN coatings oxidized by solar beam heat treatment, Journal of Materials Research 10 (1995) 119-125.
253. W. Spengler, R. Kaiser, First and second order Raman scattering in transition metal compounds, Solid State Communications 18 (1976) 881-884.
254. C. Oliveira, R. Escobar Galindo, C. Palacio, S. Calderon V, B.G. Almeida, M. Henriques, A. Espinosa, S. Carvalho, Surface characterization of Ti-Si-C-ON coatings for orthopedic devices: XPS and Raman spectroscopy, Solid State Sciences 13 (2011) 95-100.
255. M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, Improved oxidation resistance of TiAlN coatings, doping with Si or B, Surface and Coating Technology 203 (2009) 3104-3110.

ISSN 2083-5191

ISBN 978-83-63553-14-2

EAN 9788363553142