

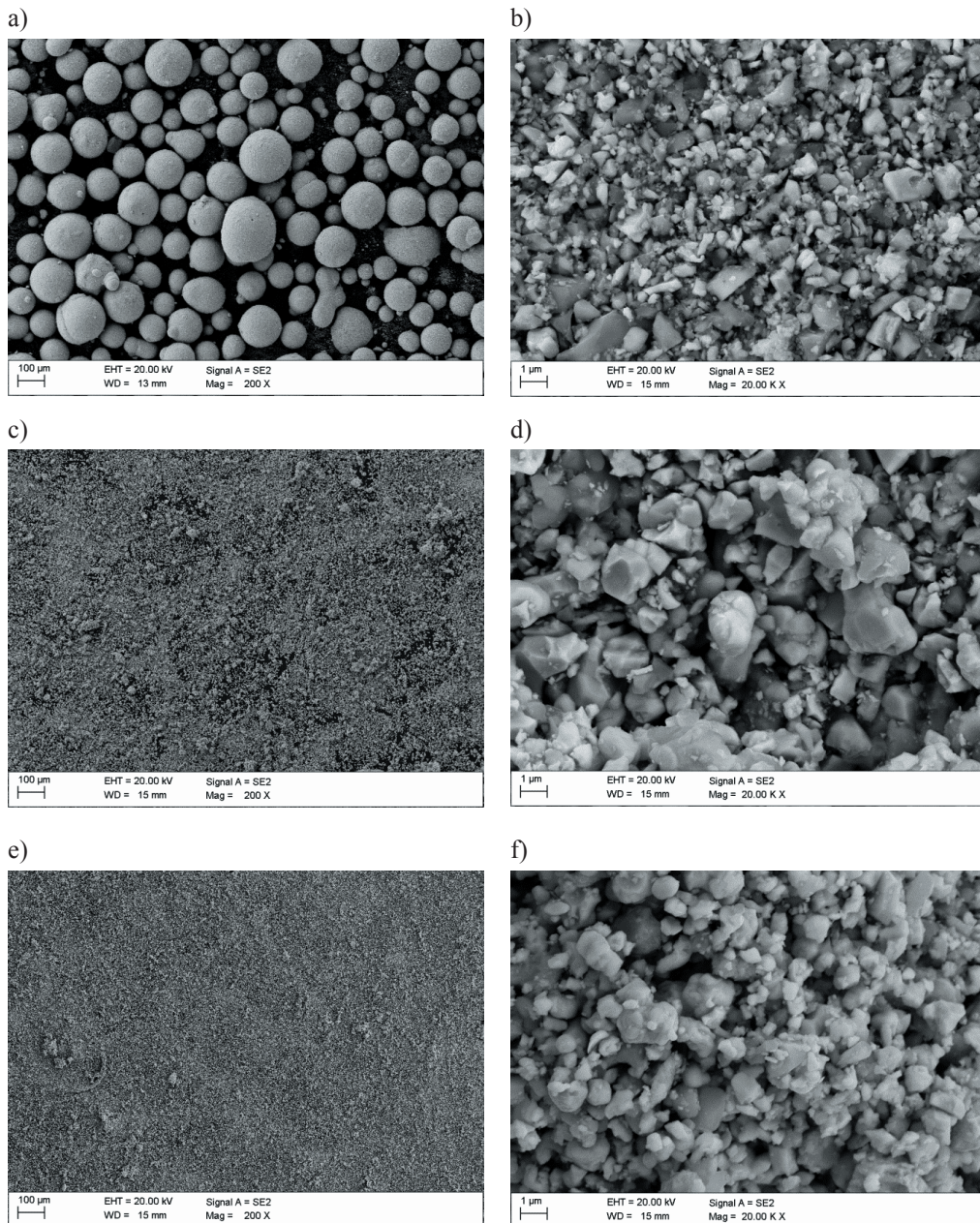
3.4. Materiał i metodyka badań

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 .

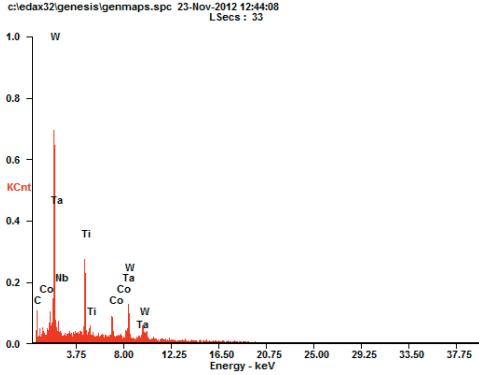
Tablica 3.1. Charakterystyka mieszanin proszków

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	–	$d_{50}=3,11 \mu\text{m}$

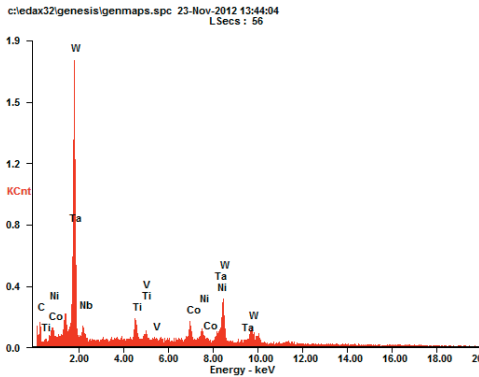
Morfologię proszków WS1, WS2, WS3, w których występuje kobalt, nikiel, jak również pierwiastki tworzące węgliki, tj. W, Ti, Ta, Nb, V i C, oraz analizy składu chemicznego metodą EDS przedstawiono na rysunkach 3.5-3.7. Do wytworzenia podłoża wykorzystano proszki węglików i jako lepiszcze mieszaninę polipropylenu 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

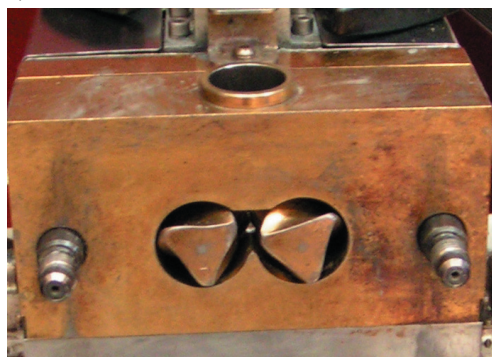
stearynowy do proszków węglików, który pokrywa je cienką warstwą (rysunek 3.9), zwiększając ich zwilżalność podczas mieszania z pozostałymi składnikami lepiszcza i obniżając lepkość gotowego wsadu. Szybkość ścinania wsadu podczas badania mieściła się w zakresie 10-10000 s⁻¹. Długość i szerokość kapilary 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*

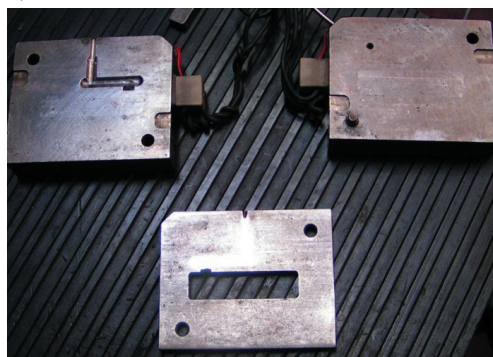
Oznaczenie	Polipropylen, %	Parafina, %	Kwas stearynowy, %
TC60SA4	18	18	4
WS160SA4	18	18	4
WS157SA2	20,5	20,5	2
WS154	23	23	0
WS260SA4	18	18	4
WS354SA4	21	21	4
WS360SA4	18	18	4

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 dwuślیمakowej.

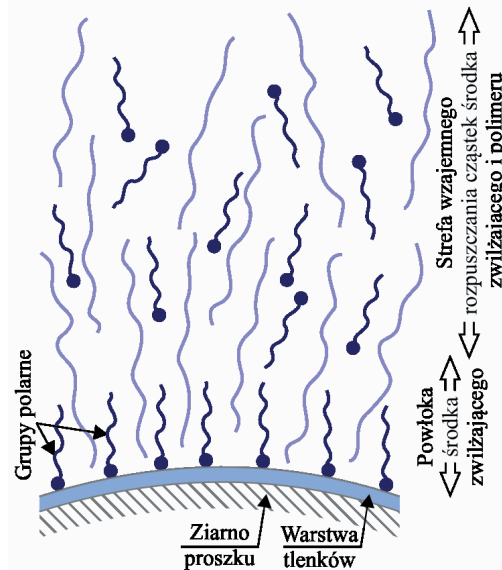
a)



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)*

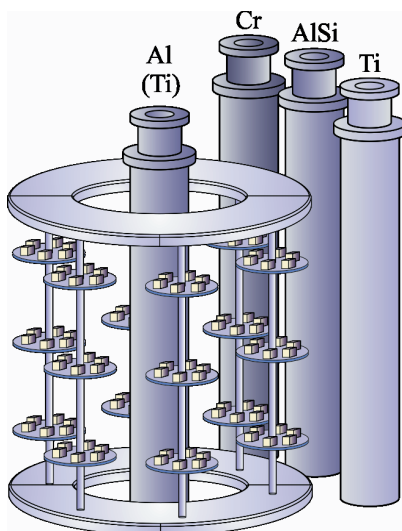


Rysunek 3.9. Schemat powłoki kwasu stearynowego na powierzchni proszku [105]

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

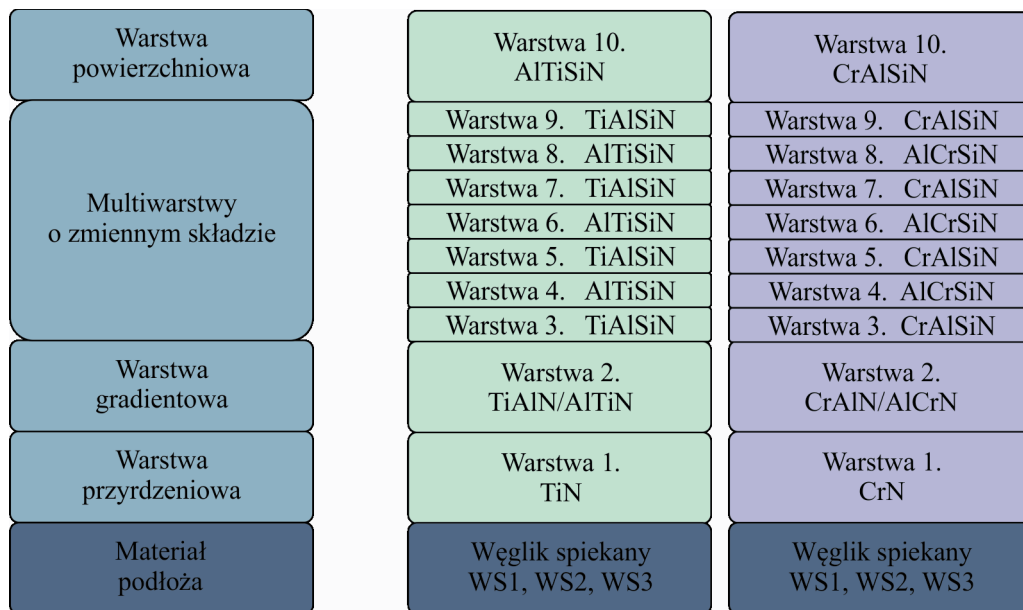
nanoszeniem powłok próbki standardowo oczyszczano chemicznie w kąpielach myjąco-odtłuszczających. Następnie próbki trawiono jonowo w komorze urządzenia w celu aktywacji powierzchni w skali atomowej.

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:

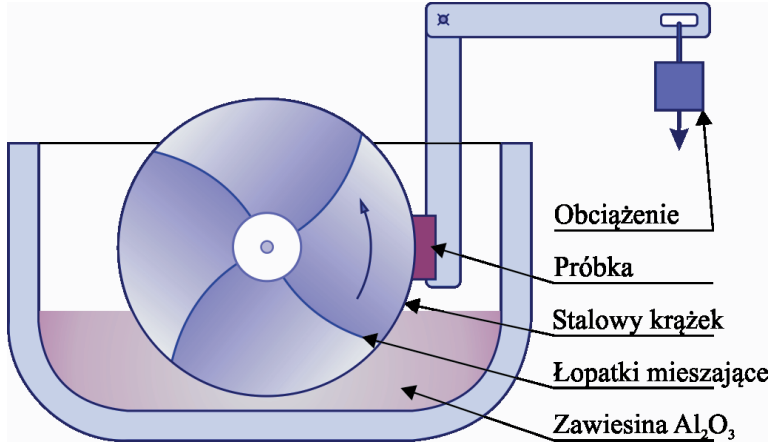
- średnica wewnętrzna lampy: 4 mm,
- napięcie zasilające lampę: 1000 V,
- prąd lampy: 35 mA,
- ciśnienie robocze: 800 Pa.

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 ściernie podłoży 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 .