

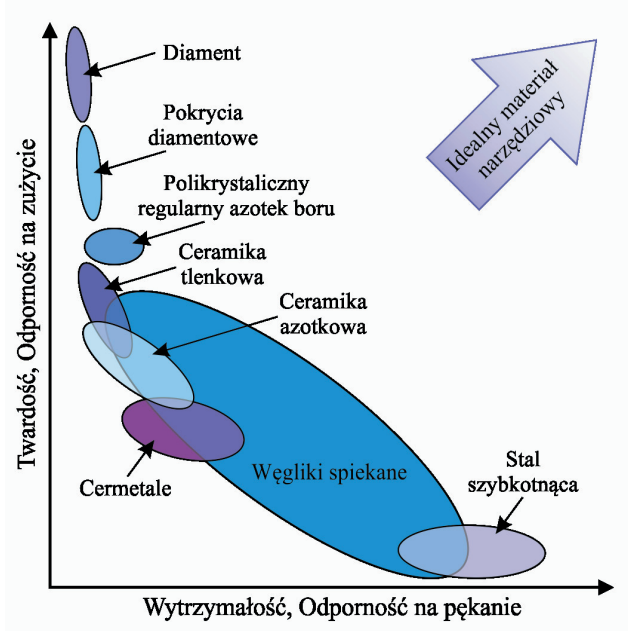
## 2. Opis stanu zagadnienia

### 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 odgrywają 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 odgrywają 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



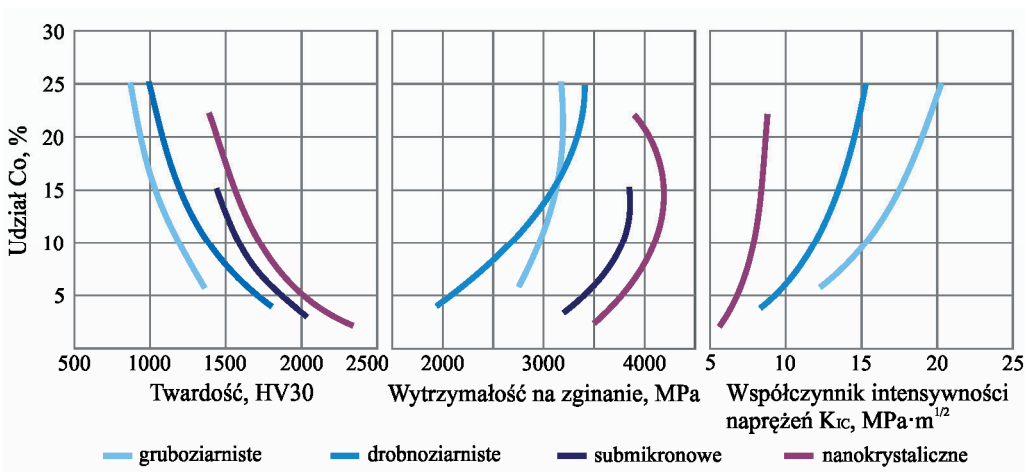
**Rysunek 2.1.** Porównanie różnych grup materiałów narzędziowych [44]

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 W<sub>2</sub>C. 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

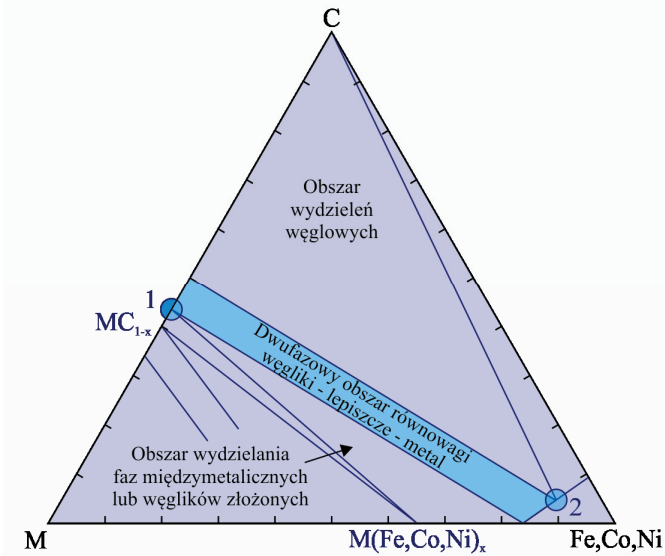
szok termiczny i korozję. Powoduje to rozszerzenie zakresu ich użyteczności, związanej z zapotrzebowaniem współczesnego przemysłu na uniwersalne narzędzia. Decydujący wpływ na szerokie zastosowanie węglików spiekanych spowodowany jest ich strukturą oraz kombinacją wielu pożądaných własności, takich jak 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  $\eta$  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 węgliku wolframu np. VC, TaC, NbC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. 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  $\eta$  [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.

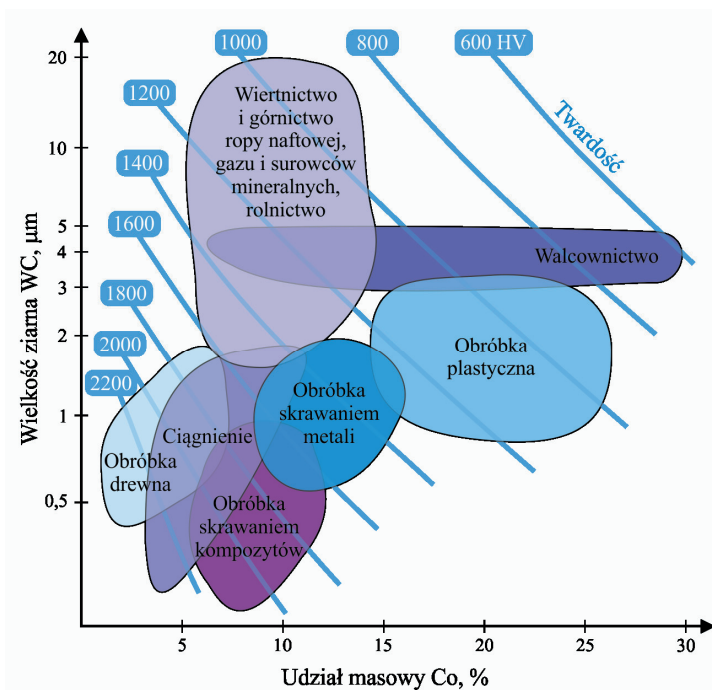
W projektowaniu i doborze narzędzi z węglków spiekanych ważne jest również wykorzystanie map zastosowań (rysunek 2.4), opartych na zależności między wielkością ziarn węglków a udziałem fazy wiążącej.

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].

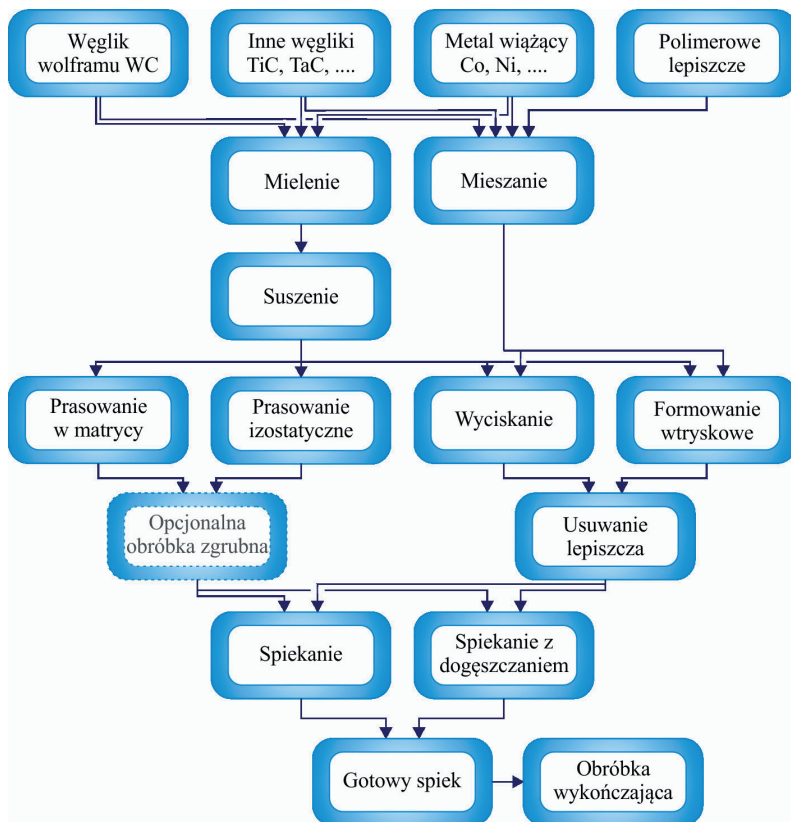
Produkowane obecnie materiały narzędziowe najczęściej poddaje się obróbce powierzchniowej, polegającej na nanoszeniu przeciwzużyciowych powłok z wykorzystaniem metod PVD i CVD. Ponadto do produkcji węglików spiekanych, oprócz powszechnie stosowanej metalurgii proszków, wykorzystuje się również inne technologie, 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.

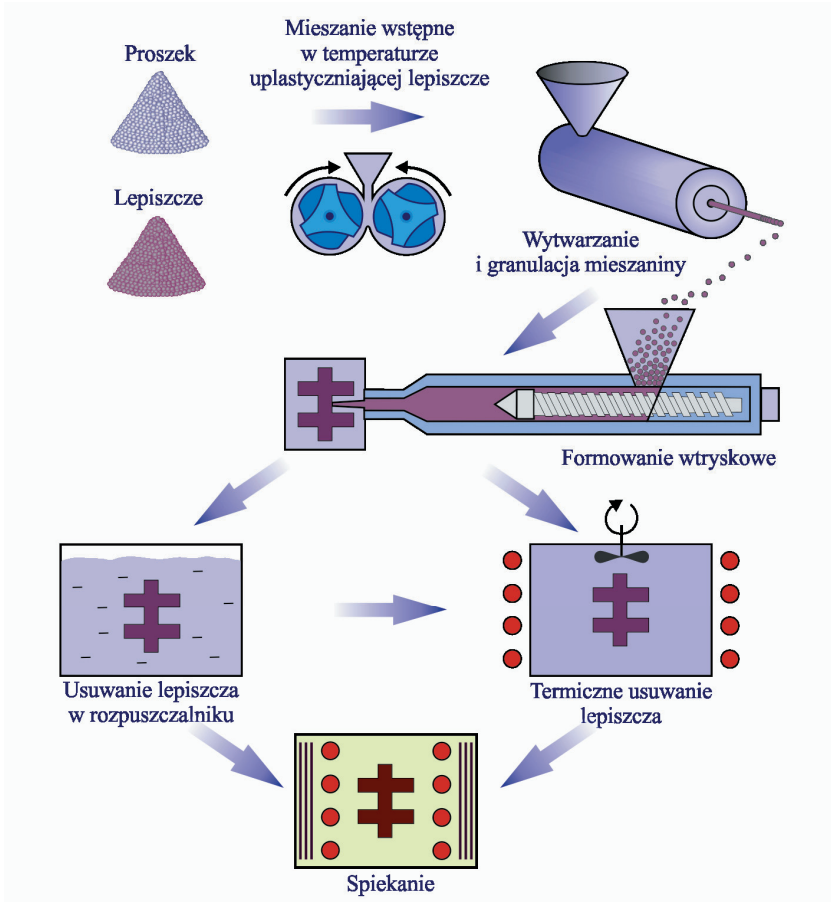




*Rysunek 2.5. Metody wytwarzania materiałów narzędziowych metodą metalurgii proszków*

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, wpychające 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:

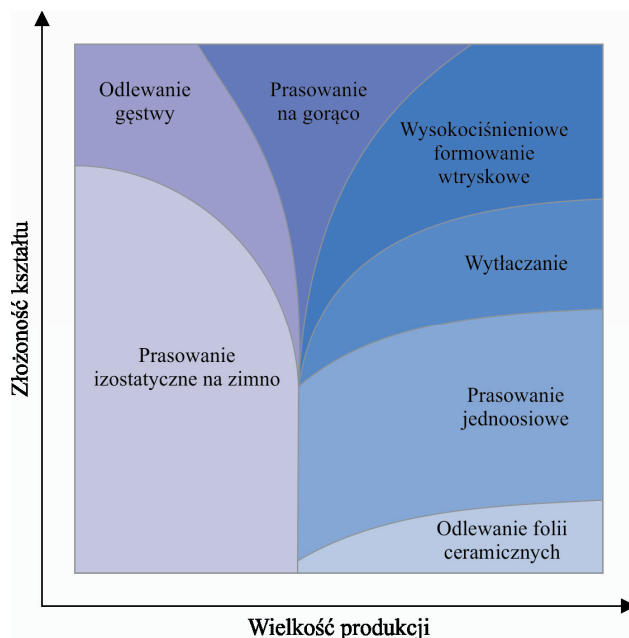
- możliwość otrzymywania produktów kompozytowych o dokładnym odwzorowaniu kształtu i wysokiej jakości powierzchni (near-net-shape),
- adaptację technologii do masowej skali produkcji,
- dowolną zmienność fazy węglikowej i materiału osnowy,
- wysoką wydajność technologii przy relatywnie niskich kosztach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

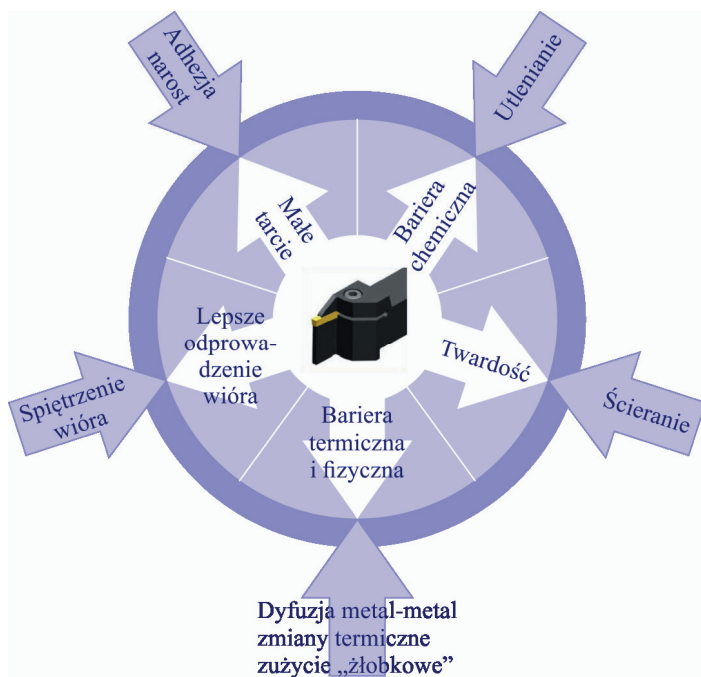
Dodatkowym atutem tej metody jest niewątpliwie możliwość pominięcia obróbki plastycznej, ubytkowej lub wykończającej oraz związane z tym korzyści ekonomiczne i ekologiczne. Mimo wielu zalet stosowanie metody formowania wtryskowego proszku może wiązać się z pewnymi problemami, związanymi między innymi 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].



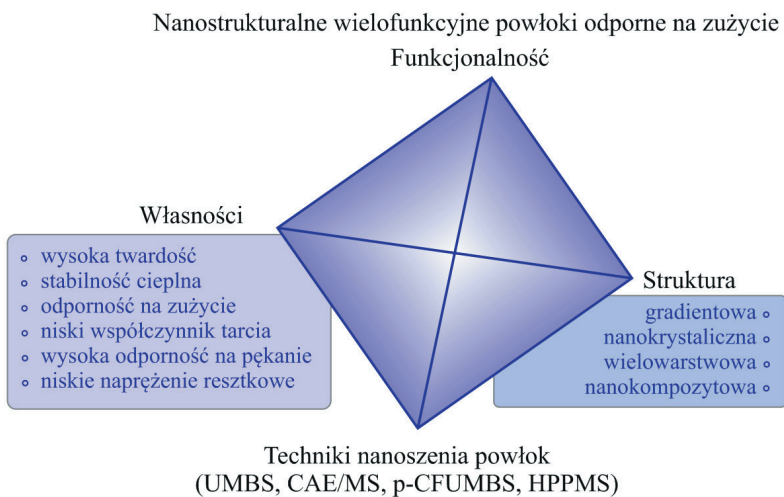


*Rysunek 2.8. Efekty stosowania przeciwzużyciowych powłok na narzędziach wg firmy Oerlikon Balzers Coating*

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

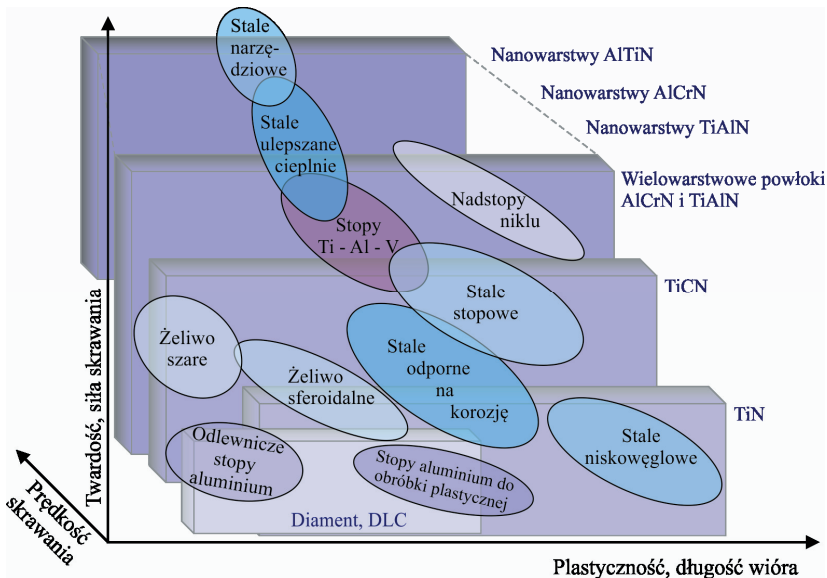
powłok związane jest z wieloma aspektami, które należy wziąć pod uwagę, np. wielkość ziarn, energia jonów, grubość poszczególnych warstw, energia powierzchniowa, tekstura, charakter wzrostu warstw, naprężenia. Czynniki te determinują odpowiedni dobór materiałów, metody nanoszenia i jej warunków do zapewnienia 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.

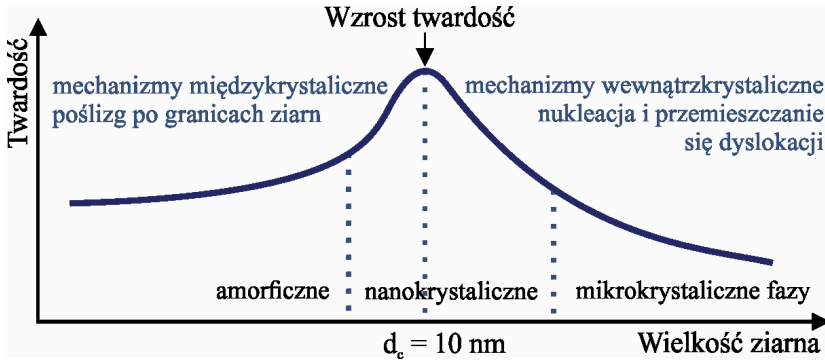


**Rysunek 2.9.** Korelacja między techniką nanoszenia, strukturą, własnościami i funkcjonalnością nanostrukturalnych powłok [207]

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

Nanokryształiczne 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 nanokryształicznych, nanokompozytowych powłok opartych na azotkach metali przejściowych (nc-MeX), np. TiAlN, CrN, VN, ZrN, węglkach, np. TiC, VC, WC, borkach, np. TiB<sub>2</sub>, TiB, CrB<sub>2</sub> lub tlenkach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, rozmieszczonych w krystalicznej (nc-) lub w amorficznej osnowie (a-), np. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 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 konstytuowanie 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 konstytuowania 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.