



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ

mgr inż. Jakub Wiśniewski

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie technologii wytwarzania kompozytów z proszków WC/Ti techniką FAST/SPS

Promotor: **prof. dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz**

Promotor pomocniczy: **dr hab. inż. Dariusz Garbiec**

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

Poznań, 2025

Badania współfinansowane ze środków
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju
w ramach programu LIDER XI na
podstawie umowy o dofinansowanie nr
LIDER/20/0071/L-11/19/NCBR/2020.

Badania zrealizowano w ramach
programu „Doktorat wdrożeniowy”
Ministerstwa Edukacji i Nauki w latach
2021–2025 na podstawie umowy
nr DWD/5/0014/2021.

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi, prof. dr. hab. inż. Jarosławowi Jakubowiczowi, za jego czas, wiedzę, cenne uwagi oraz wsparcie w realizacji pracy doktorskiej.

Ogromne podziękowania kieruję również do promotora pomocniczego – dr. hab. inż. Dariusza Garbca. Darku, gdyby nie Ty ten doktorat nie tylko by się nie skończył, ale nawet nie zaczął. Dziękuję Ci za zarażenie mnie pasją do nauki i ciągłego rozwoju!

Wiele osób było dla mnie wsparciem merytorycznym i psychicznym już od pierwszych dni realizacji doktoratu. Wśród nich na szczególne uznanie zasługują Koleżanki i Koledzy z Łukasiewicz – PIT. Nie sposób wyliczyć ich wszystkich, ale na szczególne wyróżnienie zasługuje Wiktoria, a także Grzegorz, Albert, Mateusz, Marysia, Asia, Agata oraz Rafał. Wasze wsparcie w postaci memów, czarnego humoru oraz wspólnego użalania się nad naszym losem przy kawie pozwoliło mi przetrwać te cztery lata. Jesteście najlepszym zespołem pod słońcem!

At last, but not least – chylę czoła przed moją wspaniałą Martą, która co dzień znosiła moje marudzenie i ratowała z chwilowych załamania. Twoja nieustająca wiara we mnie była moją siłą napędową do dalszej pracy. Równie wspierająca była dla mnie cała Rodzina. Nie sposób wyrazić ogromu mojej wdzięczności dla Was wszystkich, powiem więc po prostu – DZIĘKUJĘ.

Streszczenie

Tematem niniejszej pracy było opracowanie materiału narzędziowego z proszków węgla wolframu i tytanu, które mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych węglików spiekanych typu WC-Co. W tym celu zastosowano połączenie technologii wysokoenergetycznego mielenia kulowego (HEBM) oraz spiekania iskrowo-plazmowego (FAST/SPS). Przeprowadzono optymalizację parametrów obu procesów, analizując ich wpływ na skład fazowy, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne uzyskanych kompozytów. Ponadto opracowano metodykę prowadzenia procesów spiekania FAST/SPS z zastosowaniem niespotykanej dotąd w literaturze szybkości nagrzewania przekraczającej 2000°C/min.

Zoptymalizowana technologia pozwoliła na wytworzenie materiałów o jednorodnej mikrostrukturze oraz korzystnych właściwościach mechanicznych, co najmniej porównywalnych z konwencjonalnymi węglikami WC-Co. W szczególności, osiągnięto wysoką twardość ($2530 \pm 23 \text{ HV}_{10}$) oraz odporność na kruche pękanie ($7,95 \pm 0,26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Dodatkowo, opracowany materiał przebadano pod kątem właściwości tribologicznych. Wykorzystując opracowaną technologię wytwarzania wykonano prototypy płytek skrawających, które następnie poddano testom eksploatacyjnym w formie operacji toczenia. Przeprowadzona analiza porównawcza wykazała, że płytki wykonane z mieszaniny proszku WC-Ti cechują się wyższą trwałością i równomiernym zużyciem w porównaniu z komercyjnie dostępną płytką typu WC-Co. Średnia trwałość ostrza wyniosła około 11 min dla prototypu WC-Ti oraz około 7 min dla referencyjnej płytki WC-Co. Wyniki te potwierdzają wysoki potencjał opracowanego materiału jako efektywnej, bezkobaltowej alternatywy dla obecnie stosowanych węglików spiekanych, wpisującej się w aktualne potrzeby technologii zrównoważonych, bezpiecznych dla zdrowia i odpowiedzialnych społecznie.

Abstract

The aim of this dissertation was to develop a tool material from tungsten carbide and titanium powders, which can be an alternative to commonly used WC-Co type cemented carbides. For this purpose, a combination of high-energy ball milling (HEBM) and spark plasma sintering (FAST/SPS) technologies was used. Optimization of the parameters of both processes was performed, as well as analysis of their influence on the phase composition, microstructure and mechanical properties of the obtained composites. In addition, a methodology was developed for conducting FAST/SPS sintering processes using a heating rate exceeding 2000°C/min, unprecedented in the literature.

The optimized technology allowed to obtain materials with a homogeneous microstructure and favorable mechanical properties, at least comparable to conventional WC-Co cemented carbides. In particular, high hardness (2530 ± 23 HV10) and fracture toughness (7.95 ± 0.26 MPa·m^{1/2}) were achieved. In addition, the developed material was tested for tribological properties. Using the developed manufacturing technology, prototypes of cutting inserts were made, which were then subjected to operational tests in the form of turning operation. A comparative analysis showed that inserts made from WC-Ti material exhibit higher tool life and uniform wear compared to commercially available WC-Co type insert. The average tool life was approximately 11 minutes for the WC-Ti prototype and approximately 7 minutes for the reference WC-Co insert. These results confirm the high potential of the developed material as an effective, cobalt-free alternative to the currently used cemented carbides, in line with the current needs for sustainable, health-safe and socially responsible technologies.

Spis treści

Streszczenie	7
Abstract.....	9
Dorobek naukowy.....	13
1. Analiza literatury i obecnego stanu wiedzy	17
1.1. Węglik spiekane.....	17
1.2. Bezspoinowe węglik wolframu	31
1.3. Kobalt jako surowiec krytyczny	32
1.4. Wysokoenergetyczne mielenie kulowe.....	37
1.5. Spiekanie iskrowo-plazmowe.....	43
2. Motywacja podjęcia pracy	53
3. Metodyka prowadzonych prac.....	54
3.1. Koncepcja przeprowadzenia badań	54
3.2. Materiały.....	54
3.3. Metodyka badawcza	55
4. Wyniki badań i dyskusja	60
4.1. Charakteryzacja materiałów wyjściowych	60
4.2. Wysokoenergetyczne mielenie kulowe.....	65
4.3. Spiekanie FAST/SPS z maksymalną szybkością nagrzewania.....	72
4.4. Optymalizacja procesu spiekania FAST/SPS	81
4.5. Charakterystyka opracowanego materiału węglkowego	91
4.6. Testy eksploatacyjne	96
5. Wnioski.....	100
6. Podsumowanie.....	102
Bibliografia	103

Dorobek naukowy

Edukacja

- 10.2021 – 09.2025 Studia III stopnia w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa w ramach V Edycji Programu Doktoratów Wdrożeniowych, Szkoła Doktorska Politechniki Poznańskiej.
- 03.2019 – 07.2020 Studia II stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa (specjalizacja: Materiały Metalowe i Tworzywa Sztuczne), Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska.
- 10.2015 – 02.2019 Studia I stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa (specjalizacja: Materiały Metalowe i Tworzywa Sztuczne), Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska.

Publikacje

1. R. Swadźba, B. Mendala, L. Swadźba, Z. Kania-Pifczyk, M. Kubiczek, D. Garbiec, **J. Wiśniewski**: *Microstructural characterization and high temperature oxidation kinetics of Ti-Al-C MAX phase-based coatings deposited by closed hollow cathode PVD on TiAl 48–2-2*, Surface and Coatings Technology, vol. 512, 2025, 132369, (MNiSW: 100, IF: 6,100, liczba cytowań: 0) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132369>
2. G. Kubicki, **J. Wiśniewski**, S. A. Tsipas, A. Kania, A. Patalas, J. Jakubowicz, D. Garbiec: *Synthesis of ternary and quaternary MAX phases in Ti/Cr/Nb/V-Al-C system by high energy ball milling and pressureless spark plasma sintering*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 1024, 2025, 180272, (MNiSW: 100, IF: 5,800, liczba cytowań: 0) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180272>
3. **J. Wiśniewski**, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, G. Adamek, J. Jakubowicz, D. Garbiec: *Characterization of high-energy ball milling of WC-Ti powders and subsequent spark plasma sintering*, Ceramics International, vol. 51, 15, 2025 (MNiSW: 100, IF: 5,100, liczba cytowań: 2) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.254>
4. **J. Wiśniewski**, M. Wiśniewska, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, P. Siwak, J. Jakubowicz, D. Garbiec: *Microstructure and properties of MAX-based composites manufactured from Ti₃SiC₂-based and Ti/SiC powders by FAST/SPS in vacuum*, Vacuum vol. 216, 2023, 112425, (MNiSW: 70, IF: 4,000, liczba cytowań: 5) <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112425>
5. B. Hrapkowicz, S. Lesz, M. Karolus, D. Garbiec, **J. Wiśniewski**, R. Rubach, K. Gołombek, M. Kremzer, J. Popis: *Microstructure and mechanical properties of Spark Plasma Sintered Mg-Zn-Ca-Pr alloy*, Metals, 2022, 12: 375, (MNiSW: 70, IF: 2,600, liczba cytowań: 11) <https://doi.org/10.3390/met12030375>

Artykuły w materiałach konferencyjnych

1. **J. Wiśniewski**, M. Marczewski, G. Adamek, D. Garbiec: *Microstructure and properties of composites manufactured by High-Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering from WC-Ti powder mixtures*, World PM2022 Proceedings, European Powder Metallurgy Association, Lyon 2022, ID 5371810, ISBN 978-1-899072-55-2.

Międzynarodowe projekty B+R

1. Projekt nr 814632 (Horyzont 2020: H2020-NMBP-TO-IND-2018-2020/H2020-NMBP-HUBS-2018) realizowany w latach 2019–2023: *Budowa ekosystemu do zwiększania skali produkcji lekkich wielofunkcyjnych materiałów ceramicznych i betonu (LightCoce)* – członek zespołu B+R.
2. Projekt nr 101135965 (HORIZON-CL4-2023-DIGITAL-EMERGING-01-C) realizowany w latach 2023–2026: *Safe and sustainable by design graphene/MXenes hybrids (SAFARI)* – członek zespołu B+R.
3. Projekt nr SPPW/DEPOION/0063/2024 (NCBR Swiss-Polish Cooperation Programm) realizowany w latach 2025-2026: *Novel Technology for Deposition of LIPON Solid State Ionic Conductors for Li-Ion Batteries (DEPOION)* – członek zespołu B+R.

Krajowe projekty B+R

1. Projekt LIDER XI nr 0071/L-11/2019 (NCBR) realizowany w latach 2021–2023: *Materiał narzędziowy nowej generacji na osnowie tytanu wytwarzany w szybkim procesie spiekania iskrowo-plazmowego* – członek zespołu B+R.

Udział w konferencjach międzynarodowych

- 6 – wystąpienia ustnych,
- 4 – postery.

Ochrona własności intelektualnej

1. G. Kubicki, M. Marczewski, J. Pórolniczak, **J. Wiśniewski**, D. Garbiec: „Method for manufacturing of ternary carbides”, zgłoszenie patentowe do European Patent Office nr 23460036.9 z dnia 31.10.2023.
2. D. Garbiec, **J. Wiśniewski**, M. Marczewski, W. Krzyżaniak: „Sposób wytwarzania kompozytu ceramicznego na bazie węglika wolframu”, zgłoszenie patentowe do Urzędu Patentowego RP nr P.443975 z dnia 3.03.2023.
3. G. Kubicki, M. Marczewski, J. Pórolniczak, **J. Wiśniewski**, D. Garbiec: „Sposób wytwarzania węglików trójskładnikowych”, zgłoszenie patentowe do Urzędu Patentowego RP nr P.443638 z dnia 30.01.2023.

Dane bibliometryczne

- Liczba cytowań wg bazy Scopus: 18.
- Liczba cytowań bez autocytowań wg bazy Scopus: 16.
- Indeks Hirscha wg bazy Scopus: 2.
- Sumaryczny IF: 23,6.
- Liczba punktów MNiSW: 440.

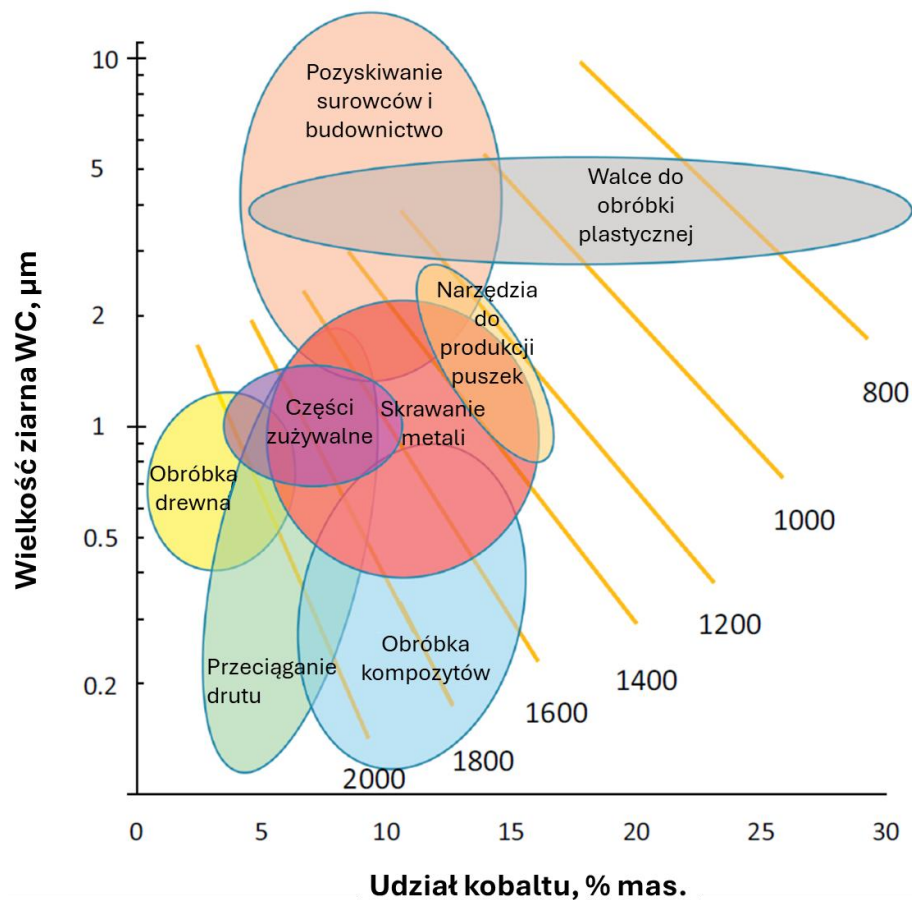
1. Analiza literatury i obecnego stanu wiedzy

1.1. Węgliki spiekane

Do grupy materiałów narzędziowych zaliczane są wszystkie materiały inżynierskie, z których wykonywane są narzędzia. Najczęściej o materiałach narzędziowych mówi się w kontekście materiałów na narzędzia do obróbki skrawaniem. Należy jednak podkreślić, że zaliczają się do nich również materiały do produkcji narzędzi do obróbki plastycznej, narzędzi pomiarowych, a także narzędzi ręcznych. Niezależnie od konkretnego zastosowania, do najbardziej pożądaných cech materiałów narzędziowych zaliczyć można wysoką twardość, odporność na zużycie (głównie ściernie, ale też chemiczne, dyfuzyjne, czy adhezyjne), wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na zużycie zmęczeniowe [1]. W zależności od przeznaczenia, poszczególne wymagania stawiane materiałom narzędziowym są bardziej lub mniej istotne, co wynika wprost z warunków pracy danego narzędzia. Najbardziej powszechnym podziałem jest ten ze względu na materiał, z jakiego są wytwarzane narzędzia. Konwencjonalne materiały narzędziowe, takie jak stale narzędziowe i stale szybko tnące, przetwarzane są metodami tradycyjnymi, natomiast pozostałe grupy materiałów narzędziowych przetwarzane są za pomocą metalurgii proszków. Należą do nich materiały ceramiczne (m.in. ceramika tlenkowa, ceramika azotkowa, czy supertwarde materiały narzędziowe) oraz materiały na osnowie fazy wiążącej. Te ostatnie, w szczególności zaś należące do nich węgliki spiekane, są najczęściej wykorzystywanymi w przemyśle materiałami narzędziowymi do obróbki skrawaniem [2].

Węgliki spiekane należą do kompozytów ceramiczno-metalicznych złożonych z węglików metali trudno topliwych, najczęściej wolframu (a także tantalu, niobu, tytanu i innych) oraz z metalu wiążącego, którym najczęściej jest kobalt. Pierwsze węgliki wprowadzone na rynek przez niemiecką firmę Krupp pod koniec lat 30 XX wieku, składały się z węglika wolframu (WC) z 5–6% dodatkiem kobaltu (Co) i funkcjonowały pod nazwą handlową widia od niemieckiego „wie diamant”, co oznacza „jak diament” i odnosi się do spektakularnej, jak na tamte czasy, twardości charakteryzującej nową wówczas grupę materiałów [3]. Właściwości węglików spiekanych, a zatem ich potencjał aplikacyjny, w dużej mierze zależne są od ich składu chemicznego (głównie

w odniesieniu do udziału fazy wiążącej) oraz wielkości ziaren węgla wolframu (Rys. 1.).



Rys. 1. Możliwości aplikacyjne węglików spiekanych WC-Co w zależności od wielkości ziaren WC oraz zawartości kobaltu wraz ze wskazaniem orientacyjnej twardości Vickersa [4]

W zależności od zastosowania, zawartość fazy metalicznej waha się od 3 do 30% masowych. Wraz ze wzrostem udziału osnowy, odporność na pękanie węglików spiekanych wzrasta kosztem twardości. W praktyce oznacza to, że w przypadku aplikacji wiążących się z obciążeniami dynamicznymi udział fazy metalicznej będzie większy, niż w przypadku pracy pod stałym obciążeniem. W przypadku wykorzystania węglików spiekanych w obróbce skrawaniem typowa zawartość fazy metalicznej mieści się w przedziale 4–15% [1].

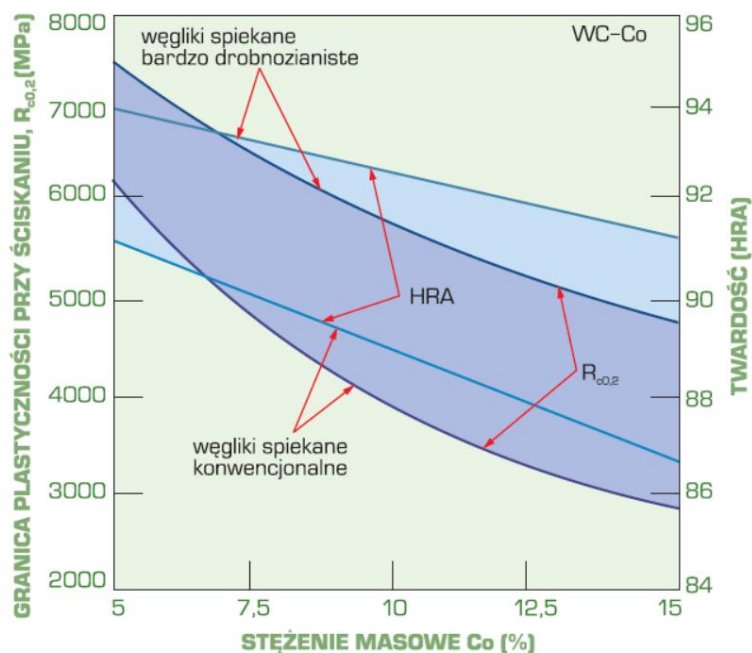
Typowe zastosowania węglików spiekanych w obróbce plastycznej obejmują ciągnadła, walce do walcowania na zimno i gorąco taśm i prętów, matryce do kucia, stemple do wyciskania oraz narzędzia do wytłaczania. Najistotniejszymi właściwościami w przypadku tych aplikacji jest duża wytrzymałość na ściskanie, dobra odporność na

ścieranie, duży moduł sprężystości, dobra odporność na uderzenia i wstrząsy oraz zdolność do przyjmowania i zachowania doskonałego wykończenia powierzchni. W zastosowaniach wymagających wysokiej udatności udział metalicznej osnowy waha się w przedziale 11–25% mas., a średnia wielkość ziaren WC dochodzi nawet do 20 μm . Z drugiej strony aplikacje, w których priorytetem jest wysoka odporność na ścieranie wymagają drobnoziarnistej mikrostruktury przy znacznie ograniczonym udziale Co. W przypadku ryzyka przywierania materiału obrabianego do powierzchni narzędzi dobrym rozwiązaniem są dodatki węglików takich jak TiC, TaC, czy NbC. Modyfikacja materiału osnowy węglików spiekanych może przynieść dalsze korzyści, takie jak zwiększenie odporności korozyjnej w przypadku zastosowania osnowy na bazie niklu. Innymi wartymi wspomnienia zastosowaniami węglików spiekanych jest ich użycie w przemyśle górnictwym i wydobywczym, budownictwie oraz transporcie [2].

W Tab. 1. przedstawiono wybrane właściwości przykładowych węglików spiekanych o różnym składzie chemicznym (Krupp-Widia, Essen). Orientacyjny zakres granicy plastyczności przy ściskaniu oraz twardości węglików WC-Co w zależności od drobnoziarnistości oraz udziału osnowy prezentuje Rys. 2.

Tab. 1. Właściwości wybranych węglików spiekanych (Krupp-Widia, Essen) [5]

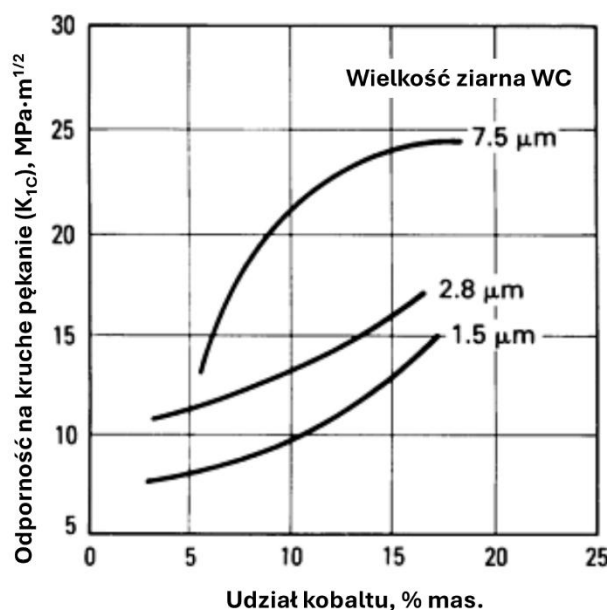
Skład, % mas.					
WC	94,0	85,3	75,0	78,5	60,0
TiC, TaC, NbC	–	2,7	–	10,0	31,0
Co	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
Właściwości					
Gęstość, g/cm^3	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
Twardość, HV30	1580	1290	780	1380	1560
Wytrzymałość na zginanie, MPa	2000	2450	2900	2250	1700
Moduł sprężystości, GPa	630	580	470	560	520
Odporność na kruche pękanie (K_{IC}), $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1
Przewodność cieplna, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	80	65	50	60	25
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, $10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$	5,5	5,9	7,5	6,4	7,2



Rys. 2. Właściwości mechaniczne węglików spiekanych w zależności od udziału Co oraz drobnoziarnistości materiału [6]

Znaczący wpływ na właściwości węglików spiekanych ma rozdrobnienie mikrostruktury, głównie w odniesieniu do wielkości ziaren WC (Rys. 3.). Zgodnie z normą ISO 4499-2:2020 [7], opisującą mikrostrukturę węglików spiekanych pod kątem średniej wielkości ziaren WC, wyróżnić można następujące grupy:

- Nanoziarniste: $< 0,2 \mu\text{m}$,
- Ultra-drobnoziarniste: $0,2\text{--}0,5 \mu\text{m}$,
- Sub-mikronowe: $0,5\text{--}0,8 \mu\text{m}$,
- Drobnoziarniste: $0,8\text{--}1,3 \mu\text{m}$,
- O średniej wielkości ziarna: $1,3\text{--}2,5 \mu\text{m}$,
- Gruboziarniste: $2,5\text{--}6,0 \mu\text{m}$,
- Ultra-gruboziarniste: $>6,0 \mu\text{m}$.

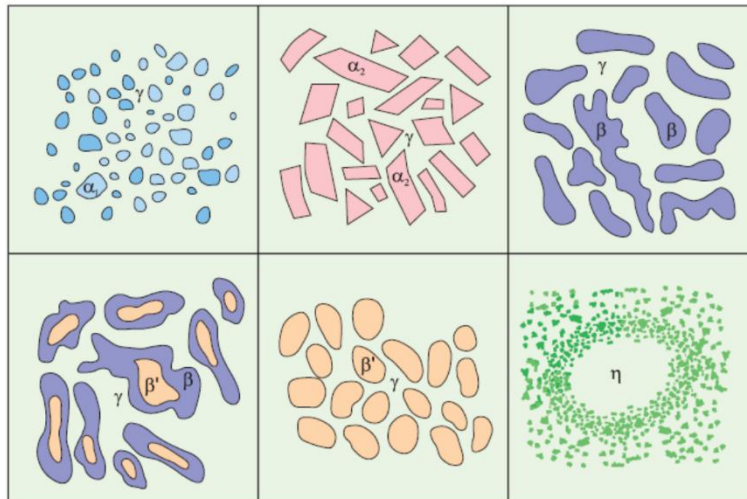


Rys. 3. Wpływ wielkości ziaren WC oraz udziału kobaltowej osnowy na odporność na kruche pękanie węglików spiekanych [8]

W zależności od składu chemicznego oraz technologii wytwarzania w mikrostrukturze węglików spiekanych (z osnową kobaltową) wyróżnić można następujące fazy [6]:

- α – pierwotny WC nieprzereagowany podczas spiekania,
- α_1 – roztwór wtórny kobaltu w WC, który nie uległ przekryształizowaniu podczas spiekania (drobne zaokrąglone ziarna),
- α_2 – roztwór wtórny kobaltu w WC, który uległ przekryształizowaniu podczas spiekania (duże ziarna o regularnym kształcie),
- γ – roztwór stały wolframu i węgla (oraz innych pierwiastków jeśli węgiel spiekany zawiera takie fazy jak TiC, TaC, NbC lub inne) w kobalcie (osnowa węgla spiekane),
- β – węgiel złożony typu (M,W)C, gdzie M to metal z węglaków takich jak TiC, TaC, NbC i innych,
- η – węgiel $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$,
- θ – węgiel $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$,
- χ – węgiel $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$,
- δ – węgiel Co_3C .

Fazy η , θ , χ i δ występują w przypadku niedoboru węgla w strukturze materiału. Rys. 4. przedstawia typową morfologię poszczególnych faz obecnych w otoczeniu metalicznej osnowy (fazy γ).

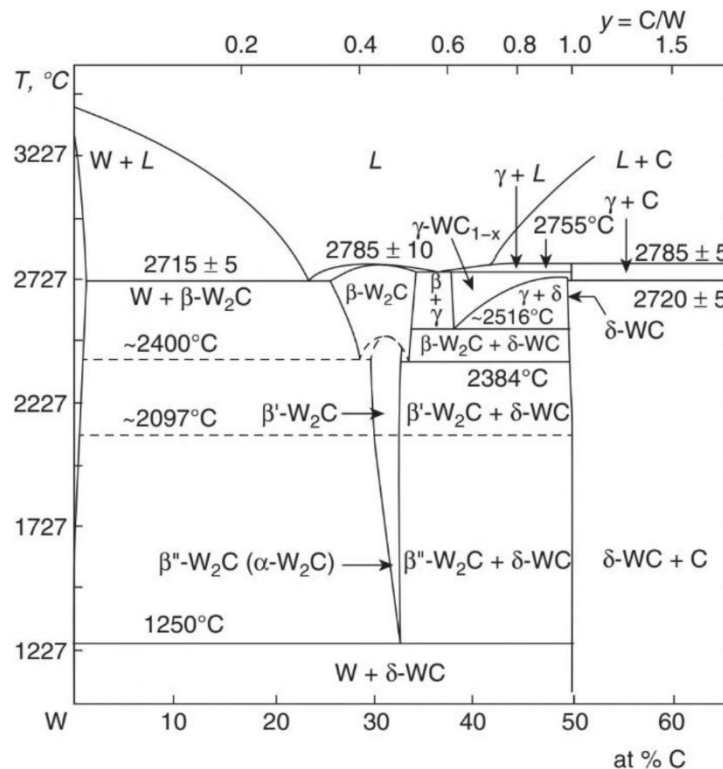


Rys. 4. Morfologia faz możliwych w węglkach spiekanych na osnowie kobaltu [6]

1.1.1. Węgiel wolframu

Metaliczny wolfram, krystalizujący w sieci regularnej przestrzennie centrowanej, w wyniku nawęglania tworzy węgiel wolframu (WC), w którym znacznie mniejsze atomy węgla zajmują miejsce pomiędzy atomami wolframu tworząc strukturę heksagonalną (δ -WC). Węgiel ten zawiera około 6,13% mas. węgla (50% at.) i zgodnie z Rys. 5. nawet niewielkie odchylenia od tej stechiometrii powodują powstanie mieszaniny WC z grafitem (w przypadku nadmiaru węgla) lub, w zależności od temperatury, z metalicznym wolframem albo węglikiem W_2C (w przypadku niedomiaru węgla). Węgiel W_2C występuje w trzech odmianach alotropowych (β - W_2C , β - W_2C' , β - W_2C''), stabilnych w różnych zakresach temperatury. W temperaturze powyżej 2516°C występować może również odmiana WC krystalizująca w sieci regularnej (γ -WC). Zgodnie z układem równowagi termodynamicznej, w temperaturze pokojowej oprócz metalicznego wolframu spotkać można jedynie δ -WC. W przypadku niedomiaru węgla obecny w wysokiej temperaturze węgiel β - W_2C ulega dekompozycji na metaliczny wolfram i δ -WC. Niemniej jednak, w przypadku nieznacznej podstechiometrii węgla podczas procesu produkcyjnego nawęglania wolframu, produktem końcowym będzie mieszanina węglików δ -WC i β - W_2C . Jest to związane z szybkością chłodzenia po procesie nawęglania, która w warunkach przemysłowych jest zbyt szybka, aby pozwolić na dekompozycję β - W_2C . Z tego względu węgiel ten jest najczęściej spotykanym zanieczyszczeniem proszku WC, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia metalurgii proszków i wytwarzania materiałów narzędziowych, jako że jest to węgiel o dużej

kruchości i ma negatywny wpływ na właściwości eksploatacyjne węglików spiekanych [9].



Rys. 5. Układ równowagi fazowej W-C [10]

Jako że postać heksagonalna (δ -WC) jest najszerzej stosowaną w przemyśle postacią węgliku wolframu, przyjęło się, że sformułowanie „węgliki wolframu” odnosi się właśnie do tego związku. Charakteryzuje się on przede wszystkim bardzo wysoką temperaturą topnienia, twardością i odpornością na ścieranie. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w Tab. 2. Istotny wpływ na właściwości węgliku wolframu, w szczególności na jego właściwości mechaniczne takie jak twardość, odporność na kruche pękanie, czy wytrzymałość na zginanie, ma jego mikrostruktura – w zależności od wielkości ziarna, właściwości te mogą się znacznie różnić. Wobec tego faktu, spotkać można nieraz wartości poszczególnych właściwości wyznaczone dla pojedynczych ziaren WC. Ponadto ziarna WC wykazują właściwości anizotropowe (w szczególności w odniesieniu do twardości) w zależności od orientacji płaszczyzn krystalograficznych. Należy jednak podkreślić, iż z aplikacyjnego punktu widzenia, dużo bardziej istotne są właściwości charakteryzujące materiał w skali makroskopowej.

Tab. 2. Podstawowe właściwości węgliku wolframu (WC) [11-13]

Właściwość	Wartość
Temperatura topnienia, °C	2870
Temperatura wrzenia, °C	6000
Gęstość, g/cm ³	15,6
Twardość w skali Mohsa	9,0–9,5
Twardość Vickersa, HV	2600–3600
Odporność na kruche pękanie, MPa·m ^{1/2}	2,0–3,8
Moduł Younga, GPa	625–700
Przewodność cieplna, W/m·K	80–110
Współczynnik rozszerzalności termicznej, 10 ⁻⁶ /K	5,1–5,9

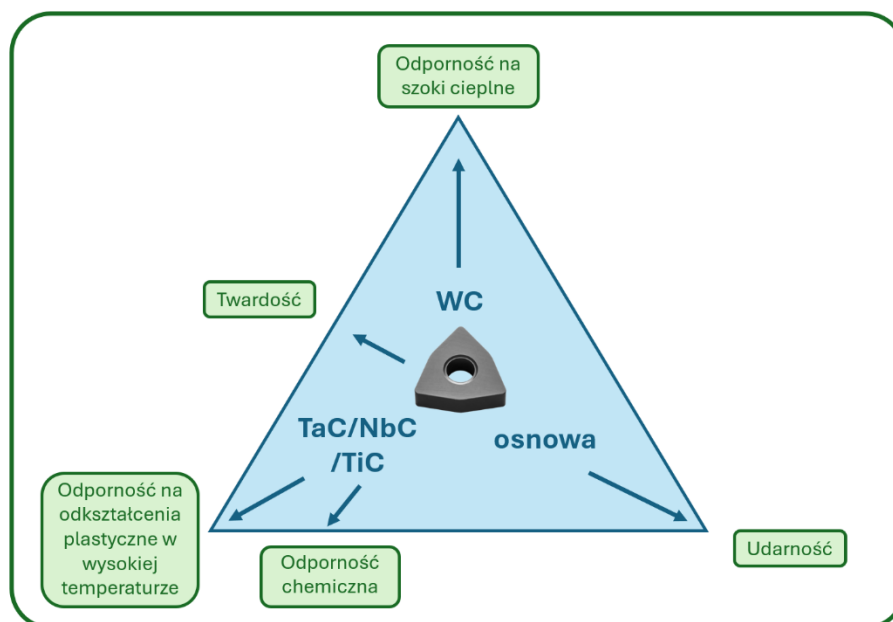
Wykorzystanie czystego węgliku wolframu jako materiału narzędziowego jest dość rzadkie, ze względu na jego relatywnie niską wytrzymałość na zginanie i odporność na kruche pękanie. Węgliki wolframu w postaci niezwiązanej żadną osnową metaliczną, czy dodatkiem innych związków poprawiających wspomniane właściwości, ogranicza się głównie do aplikacji, w których obciążenia mechaniczne są niewielkie i nie mają charakteru udarowego. Bardzo wysoka odporność na ścieranie i wysoka wytrzymałość na ściskanie sprawiają, że czysty WC wykorzystany może być do produkcji elementów narzędzi i przyrządów narażonych głównie na zużycie ściernie w temperaturze pokojowej. Mogą to być na przykład końcówki narzędzi pomiarowych, których stabilność wymiarowa jest szczególnie istotna. Ciekawym zastosowaniem spoza branży materiałów narzędziowych jest wykorzystanie węgliku wolframu w jubilerstwie. Detale o raz wykończonej powierzchni, najczęściej poddanej polerowaniu, przez długi czas zachowują niezmienny wygląd, ze względu na doskonałą odporność na zarysowania.

W odniesieniu do zastosowania węgliku wolframu w węglkach spiekanych, jego niezwykle istotną właściwością jest doskonała zwilżalność względem ciekłego kobaltu, niklu i żelaza w temperaturze 1400–1500°C [1, 14]. Dzięki temu podczas spiekania metaliczna osnowa może łatwo wnikać pomiędzy ziarna fazy zbrojącej, powodując jej efektywne związanie i uzyskanie pełnego zagęszczenia materiału poprzez eliminację porów pomiędzy ziarnami WC [15]. Przekłada się to na zwiększenie odporności na kruche pękanie węglików spiekanych, jako że propagacja mikropęknięć odbywa się najczęściej po granicach ziaren WC [16].

1.1.2. Węgliki metali przejściowych

Wraz z rozwojem węglkowych materiałów narzędziowych opracowywane były węgliki spiekane o składzie bardziej rozbudowanym, niż opracowane przez firmę Krupp węgliki typu WC-Co. Dodatki węglków innych niż WC pozwoliły na osiągnięcie korzystniejszych właściwości, a co za tym idzie na zwiększenie efektywności obróbki skrawaniem. Dodatek węglków na bazie tytanu, krystalizujących w sieci regularnej, powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia pomiędzy narzędziem, a powstającym podczas obróbki wiórem [9]. Prowadzi to do redukcji sił skrawania i obniżenia temperatury, co przekłada się na mniejsze zużycie płytki skrawającej. Ponadto węgiel tytanu, a także inne węgliki metali przejściowych mogą pełnić w kompozycie funkcję inhibitorów rozrostu ziaren. Ich obecność zapobiega nadmiernemu rozrostowi mikrostruktury, co zgodnie z prawem Halla-Petcha skutkuje korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi materiału [17]. Do najczęściej stosowanych dodatków tego typu zalicza się węgiel chromu Cr_3C_2 , węgiel wanadu VC, węgiel niobu NbC, węgiel tytanu TiC oraz węgiel tantalu TaC [18-22]. Dodatkowymi korzyściami płynącymi z obecności takich węglków jak TaC, NbC, czy TiC jest zwiększenie odporności na utlenianie wysokotemperaturowe, odporności korozyjnej, czy odporności na odkształcenia plastyczne w podwyższonej temperaturze (Rys. 6.) [2, 23-25].

Choć rozpuszczalność metali przejściowych takich jak Ti, Nb, Ta w węglku wolframu w temperaturze pokojowej jest bliska zeru [9], dodatek regularnych węglków tych metali do węglków spiekanych prowadzić może do powstania węglków złożonych (M,W)C. W przypadku niewielkich zawartości regularnych węglków MC (poniżej granicznej rozpuszczalności metalu przejściowego w osnowie węgla spiekane), podczas spiekania dochodzi do powstania metalicznego roztworu stałego, z którego następnie podczas chłodzenia dochodzi do wydzielenia węglków złożonych typu (M,W)C o sieci regularnej. W przypadku większej zawartości dodatków węglkowych, opisane reakcje nie zachodzą w pełni, a mikrostruktura końcowa takich materiałów opisana może być jako MC-(M,W)C [26, 27].



Rys. 6. Schematyczny wpływ składu chemicznego na wybrane właściwości węglików spiekanych (opracowanie własne na podstawie [6])

1.1.3. Osnowa węglików spiekanych

KOBALT

Kobalt (Co) jest metalem o liczbie atomowej równej 27, a jego temperatura topnienia wynosi 1493°C. Posiada on właściwości ferromagnetyczne poniżej temperatury Curie, która dla tego pierwiastka wynosi 1121°C. W zależności od zastosowanej obróbki cieplno-mechanicznej jego właściwości mechaniczne mogą się znacznie różnić. W postaci wyżarzonej w 800°C jego twardość wynosi około 200 HV, natomiast po odpowiedniej obróbce może wzrosnąć nawet do około 300 HV [28]. W temperaturze pokojowej występuje w postaci heksagonalnej zwartej (hcp), natomiast powyżej 422°C stabilna termodynamicznie jest odmiana alotropowa krystalizująca w sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc). Gęstość Co_{hcp} wynosi 8,85 g/cm³, postać Co_{fcc} charakteryzuje się natomiast nieznacznie niższą gęstością równą 8,80 g/cm³. Na skutek częściowego rozpuszczenia się wolframu w kobalcie, w węglkach spiekanych osnowa kobaltowa składa się w znacznej mierze z wysokotemperaturowej odmiany alotropowej, krystalizującej w sieci regularnej. Jest to związane ze stabilizowaniem tej postaci kobaltu przez wolfram [29]. W zależności od składu chemicznego i procesu wytwarzania węglików spiekanych stosunek Co_{hcp}/Co_{fcc} może się znacząco różnić. W związku ze znacznie większym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej kobaltu w porównaniu

z WC, po spiekaniu metaliczna osnowa węglików spiekanych znajduje się pod wpływem naprężeń rozciągających [4]. Na skutek tych naprężeń szczątkowych oraz zmęczenia (cyklicznie zmieniających się naprężeń) w osnowie kobaltowej mogą występować zjawiska takie jak bliźniakowanie, błędy ułożenia, czy przemiana $Co_{fcc} \rightarrow Co_{hcp}$ typu martenzytycznego [30-32]. Mimo powszechnie znanych zalet kobaltu jako osnowy węglików spiekanych istnieją powody, dla których użycie tego metalu powinno zostać ograniczone lub całkowicie wyeliminowane – przynajmniej w aplikacjach, w których nie jest to absolutnie konieczne. Więcej informacji o wyzwaniach związanym z wykorzystaniem tego pierwiastka zawarto w rozdziale 1.3.

NIKIEL

Nikiel jest plastycznym metalem krystalizującym w sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc), o gęstości i temperaturze topnienia bardzo zbliżonej do kobaltu. Charakteryzuje się za to nieco niższą twardością i większą plastycznością, co przekłada się na analogiczną relację właściwości węglików spiekanych WC-Co i WC-Ni [33-36]. Faktem jest jednak niższa cena niklu oraz jego większa dostępność na rynku – nikiel nie jest tak krytycznym dla gospodarki materiałem jak kobalt [37]. Głównym powodem, dla którego nikiel znajduje zastosowanie jako materiał osnowy w węglkach spiekanych, są jego doskonałe właściwości takie jak odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze, odporność na działanie agresywnego chemicznie środowiska oraz odporność na nagłe zmiany temperatury [38]. Wykorzystanie niklu w węglkach spiekanych jako głównego materiału osnowy sprowadza się zatem do zastosowań związanych z narażeniem na procesy korozyjne, pękaniem przy zmianach temperatury, czy utlenianiem wysokotemperaturowym [39]. W praktyce oznacza to wykorzystanie materiałów WC-Ni na elementy, dla których kluczowa jest wysoka odporność na zużycie ściernie – głównie w przemyśle chemicznym i żywieniowym, które charakteryzują się wysokimi wymogami co do nie reaktywności materiałów z otoczeniem [40], dużo rzadziej do obróbki skrawaniem [37]. Największy potencjał aplikacyjny węglików z osnową na bazie niklu dostrzeżono dla osnów typu Ni-Co, Ni-Cr lub Ni-Co-Cr [41]. W odniesieniu do narzędzi skrawających nikiel bardzo rzadko stanowi większość w osnowie. Stosowany jest zazwyczaj jedynie jako dodatek do osnowy kobaltowej, mający na celu głównie poprawę odporności korozyjnej narzędzi.

ŻELAZO

Innym metalem brany pod uwagę w kontekście zastępowania kobaltu jest żelazo, które cechuje się relatywnie zbliżonymi do niklu i kobaltu właściwościami mechanicznymi. Podobnie jak w przypadku tych pierwiastków zwilżalność WC przez żelazo jest zadowalająca, co znacząco ułatwia zagęszczanie węglików spiekanych typu WC-Fe [42]. Dostępność i relatywnie niska cena są głównymi wyróżnikami żelaza w porównaniu z innymi metalami mogącymi potencjalnie zastąpić kobalt. Dodatkowym atutem żelaza jest jego zdolność do działania jako inhibitor rozrostu ziaren – nawet w przypadku braku typowych dodatków pełniących tę funkcję, rozrost ziarna w wysokiej temperaturze w materiałach WC-Fe jest mniej dynamiczny, niż w przypadku zastosowania innych osnów metalicznych [39]. Zastosowanie czystego żelaza jako materiału osnowy węglików spiekanych jest jednak dość mocno ograniczone i w praktyce przemysłowej materiały tego typu używane są sporadycznie [4]. Główną wadą żelaza jest bardzo wąskie tzw. „okno węglowe”, czyli zakres zawartości węgla w węgliku spiekany, w którym w materiale obecne są tylko dwie fazy: węgiel wolframu i metaliczna osnowa. W przypadku materiałów typu WC-Fe niewielkie odchyłki w zawartości węgla powodują powstanie fazy η , czyli węglików metalu osnowy (najczęściej M_6C) lub wydzielen węgla w postaci grafitu. Jako że obie te fazy nie są pożądane w mikrostrukturze węglików spiekanych, stanowi to poważne wyzwanie w odniesieniu do łatwości wytwarzania materiałów typu WC-Fe. Dodatkowym utrudnieniem w tym kontekście jest również konieczność obróbki cieplnej materiałów WC-Fe po spiekaniu ze względu na możliwą przemianę martenzytyczną w czasie chłodzenia [43]. Z związku z powyższymi, żelazo występuje najczęściej jako dodatek do osnowy na bazie kobaltu i/lub niklu w węglkach spiekanych przeznaczonych głównie do obróbki drewna i materiałów drewnopochodnych [4].

TYTAN

Tytan (Ti), metal o liczbie atomowej 22, jest znany głównie z wysokiej wytrzymałości właściwej, a więc z wytrzymałości odniesionej do gęstości materiału. Gęstość tytanu równa $4,5 \text{ g/cm}^3$ jest równocześnie graniczną wartością, poniżej której metale określa się jako metale lekkie. Tytan w czystej postaci cechuje niska twardość i duża plastyczność [44]. Istotny wpływ na właściwości mechaniczne tytanu mają zanieczyszczenia, głównie tlen, azot, wodór i węgiel [45], które tworzą z tytanem stałe roztwory międzywęzłowe

[46]. Z uwagi na tą zależność wyróżnia się kilka klas czystości tytanu, oznaczonych od CP-Ti Grade 1 do CP-Ti Grade 4 (czystość komercyjna, z ang. *commercial purity*), różniących się od siebie poziomem dopuszczalnych zanieczyszczeń. Innymi właściwościami wyróżniającymi tytan, są: relatywnie niska przewodność cieplna i elektryczna, paramagnetyczność oraz doskonała odporność chemiczna [46]. Tytan występuje w postaci heksagonalnej zwartej (α -Ti, hcp) w temperaturze do 882°C, powyżej której stabilna (aż do temperatury topnienia – 1668°C) jest odmiana alotropowa β -Ti krystalizująca w sieci regularnej przestrzennie centrowanej (bcc).

W kontekście wykorzystania tytanu jako zamiennika metalicznej osnowy kobaltowej węglików spiekanych, szczególnie istotna jest wysoka reaktywność Ti względem innych pierwiastków, zwłaszcza węgla [47]. Pośród licznych prac nad alternatywnymi osnowami węglików spiekanych wykorzystanie tytanu jest relatywnie rzadkie. Jest to głównie związane z trudnościami w odwzorowaniu mikrostruktury konwencjonalnych węglików spiekanych typu WC-M, gdzie M oznacza metaliczną osnowę. W związku z wysoką reaktywnością tytanu, w przypadku jego obecności w węglikowych materiałach narzędziowych występuje on najczęściej w postaci związanej w fazach takich jak TiC [48-50], (Ti,W)C [51, 52], TiN [53], czy Ti(C,N) [54-56].

Prób spiekania proszków WC i Ti w celu otrzymania węglików spiekanych typu WC-Ti podjęli się m.in. Sugiyama [57], Garbiec [58] oraz Lamim [59]. W przypadku dwóch pierwszych przywołanych prac finalna mikrostruktura otrzymanych materiałów składała się z faz WC, W₂C, TiC i/lub (Ti,W)C, jako że tytan zawarty w wyjściowych mieszaninach proszkowych całkowicie przereagował z WC. Co istotne, w przypadku zawartości tytanu równej 15% mas. (41,9% mol.) doszło do całkowitego odwęglenia pewnej ilości WC, prowadząc do obecności metalicznego wolframu w mikrostrukturze spieczonego materiału. Powstanie wspomnianych faz w układzie WC-Ti można wytłumaczyć następującymi reakcjami, których występowanie zależne jest od udziału tytanu w układzie (Tab. 3.).

Tab. 3. Możliwe reakcje w układzie WC-Ti [57, 58]

Reakcja	x – molowa zawartość Ti w układzie
$(1-x) \cdot WC + x \cdot Ti \rightarrow x \cdot W_2C + x \cdot TiC + (1-3 \cdot x) \cdot WC$	$0 \leq x \leq 1/3$
$(1-x) \cdot WC + x \cdot Ti \rightarrow (1-2 \cdot x) \cdot W_2C + x \cdot TiC + (3 \cdot x-1) \cdot W$	$1/3 \leq x \leq 1/2$
$(1-x) \cdot WC + x \cdot Ti \rightarrow (1-x) \cdot TiC + (1-x) \cdot W + (2 \cdot x-1) \cdot Ti$	$1/2 \leq x \leq 1$

Powyższe reakcje nie uwzględniają jednak możliwości powstania węgla złożonego (Ti,W)C, którego występowanie w układach zawierających WC oraz Ti zostało wielokrotnie zaobserwowane [57-60]. Ponadto w przypadku zastosowania procesów wytwarzania, które mogą prowadzić do otrzymania materiałów niestabilnych termodynamicznie, takich jak np. spiekanie iskrowo-plazmowe (FAST/SPS), uzyskane materiały mogą cechować się składem fazowym odbiegającym od tych wynikających z przytoczonych równań (zarówno pod kątem ilościowym, jak i jakościowym). Analizując możliwe reakcje w układzie WC-Ti zauważyć można, że głównym mechanizmem zachodzącym podczas spiekania jest odwęglanie WC na skutek tworzenia się TiC. Związane jest to z większym powinowactwem węgla do tytanu niż do wolframu, co prowadzi do konsekwentnego wzrostu udziału TiC kosztem WC do momentu przereagowania całego dostępnego w układzie tytanu. W zależności od ilości tytanu mogącego wziąć udział w tej reakcji, w finalnej mikrostrukturze materiału można zaobserwować fazy na bazie WC, W₂C lub W. Warto zaznaczyć, iż w praktyce najczęściej występuje mieszanina poszczególnych faz w zależności od ilości dostępnego tytanu oraz parametrów procesu wytwarzania. Zgodnie z przeprowadzoną analizą literatury otrzymanie węgla spiekane go typu WC-Ti z tytanem w postaci fazy metalicznej jest niezwykle trudne i wiąże się z wieloma wyzwaniami technologicznymi. Jedynymi pracami nad węglikiem spiekany m WC-Ti z udziałem fazy metalicznej na bazie tytanu są prace Lamima [59, 60], który wykazał obecność tytanu na dyfraktogramach rentgenowskich w przypadku materiałów WC-1Co-9Ti oraz WC-10Ti (% mas.). Dalsze badania mikrostrukturalne połączone z mikroanalizą składu chemicznego metodą EDS wskazały, że faza ta jest roztworem stałym wolframu w tytanie. Biorąc pod uwagę wysoką reaktywność tytanu oraz zastosowaną temperaturę spiekania (1500°C) można przypuszczać, że wskazana faza w rzeczywistości posiadała mniejszościowy udział tytanu i opisana być powinna jako faza metaliczna na bazie wolframu. W związku ze zbliżonym położeniem kątowym pików dyfrakcyjnych o największej intensywności dla faz metalicznych na bazie Ti i W, ich identyfikacja powinna być poparta innymi metodami badawczymi, np. obrazowaniem SEM-EDS w połączeniu z EBSD. Analiza procesu zagęszczenia badanych materiałów wskazała, że w przypadku braku dodatku kobaltu, udział porowatości jest znaczący (>5%). Wpływa to negatywnie na właściwości mechaniczne otrzymanego materiału. W rezultacie jednym z wniosków z prowadzonych przez Lamima prac jest stwierdzenie, iż czysty tytan nie jest wskazany jako alternatywa dla kobaltu w węglkach spiekanych. Warty m odnotowania faktem jest jednak proces

wytwarzania zastosowany w cytowanej pracy. Proszki WC, Co i Ti poddane zostały wysokoenergetycznemu mieleniu kulowemu na sucho przez 5 godzin, a następnie po prasowaniu na zimno, pod ciśnieniem prasowania wynoszącym 200 MPa, spiekane były swobodnie w temperaturze 1500°C przez 1 h. Zastosowanie innego procesu technologicznego do wytworzenia omawianego materiału, mogłoby w znaczący sposób wpłynąć na poprawę procesu zagęszczania, a co za tym idzie poprawę właściwości mechanicznych. Przykładem takiego procesu mogłoby być spiekanie iskrowo-plazmowe, którego zalety w kontekście wytwarzania węglików spiekanych omówione zostały szerzej w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy.

1.2. Bezspoinowe węgliki wolframu

Mimo że węgliki spiekane z osnową metaliczną stanowią zdecydowaną większość materiałów narzędziowych stosowanych w przemyśle, niezwykle interesującą grupą materiałów są również węgliki spiekane bez udziału fazy metalicznej. Do tej grupy należą materiały na bazie węglika wolframu znane jako BTC (z ang. *binderless tungsten carbides*). Obecność fazy metalicznej o relatywnie niskiej temperaturze topnienia znacząco ułatwia zagęszczanie materiału, a także pozytywnie wpływa na jego właściwości mechaniczne, w szczególności na odporność na kruche pękanie. Z drugiej strony obecność kobaltu lub innego metalu osnowy może negatywnie wpłynąć na odporność na korozję i utlenianie wysokotemperaturowe [61].

Spiekane materiały na bazie węglika wolframu, najczęściej z dodatkiem takich węglików jak TiC i/lub TaC, znalazły zastosowanie w aplikacjach, w których szczególnie istotna jest bardzo wysoka twardość, odporność na zużycie i korozję [61]. Choć WC i TiC mają tendencję do tworzenia roztworu stałego, właściwości mechaniczne mogą zostać obniżone w związku z możliwymi wydzieleniami grafitu na granicach ziaren WC/TiC [62, 63]. Nadmiar węgla zatem może prowadzić do wytrącania się grafitu, zwiększonej porowatości, a co za tym idzie obniżonej gęstości i twardości. Dlatego właściwości mechaniczne spiekanych materiałów węglkowych bez osnowy metalicznej podyktowane są w dużej mierze zawartością węgla [64]. Podobnie jak w przypadku konwencjonalnych węglików spiekanych z osnową kobaltową znaczący wpływ na właściwości ma wielkość ziaren WC [65]. Niezależnie od dużej ilości czynników mogących mieć wpływ na

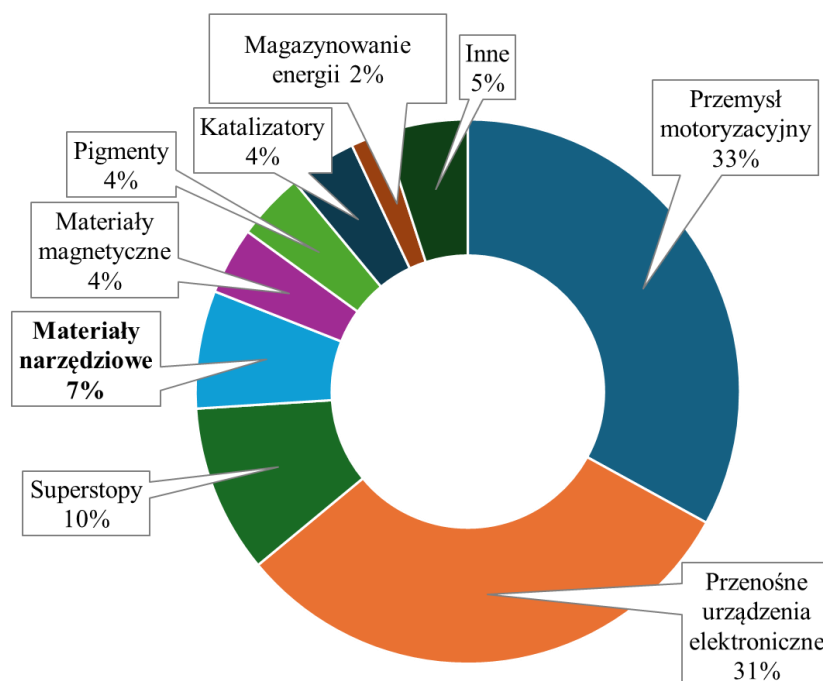
właściwości mechaniczne materiałów BTC ich twardość mieści się zwykle w przedziale 2200–3000 HV, a odporność na kruche pękanie w przedziale 4,5–7,0 MPa·m^{1/2} [65-70].

1.3. Kobalt jako surowiec krytyczny

Pomimo niezaprzeczalnych zalet kobaltu jako metalicznej osnowy węglików spiekanych, istnieje kilka znaczących powodów, dla których wykorzystanie tego metalu powinno być ograniczone, a najistotniejszym z nich jest krytyczność gospodarcza tego surowca. Ocena surowców krytycznych (CRM, z ang. *critical raw materials*) została uruchomiona jako pierwsze działanie w ramach unijnej inicjatywy na rzecz surowców (EU Raw Materials Initiative, RMI), a jednym z jej priorytetowych działań było stworzenie listy surowców krytycznych z punktu widzenia europejskiej gospodarki. Pierwsza taka lista powstała w 2011 roku i jest aktualizowana co trzy lata, tak by odzwierciedlać aktualną sytuację na rynku surowców, zapotrzebowanie przemysłu i różne czynniki geopolityczne. Klasyfikacja surowców na krytyczne i niekrytyczne opiera się na dwóch czynnikach: znaczeniu gospodarczym dla Unii Europejskiej (UE) oraz ryzyku podaży danego surowca [71]. Kobalt widnieje na liście surowców krytycznych nieprzerwanie od czasu wydania pierwszego unijnego raportu CRM, a więc od 2011 roku [72]. Jest to związane zarówno z wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na kobalt, a także z niską dywersyfikacją wydobycia tego pierwiastka.

1.3.1. Zapotrzebowanie na kobalt

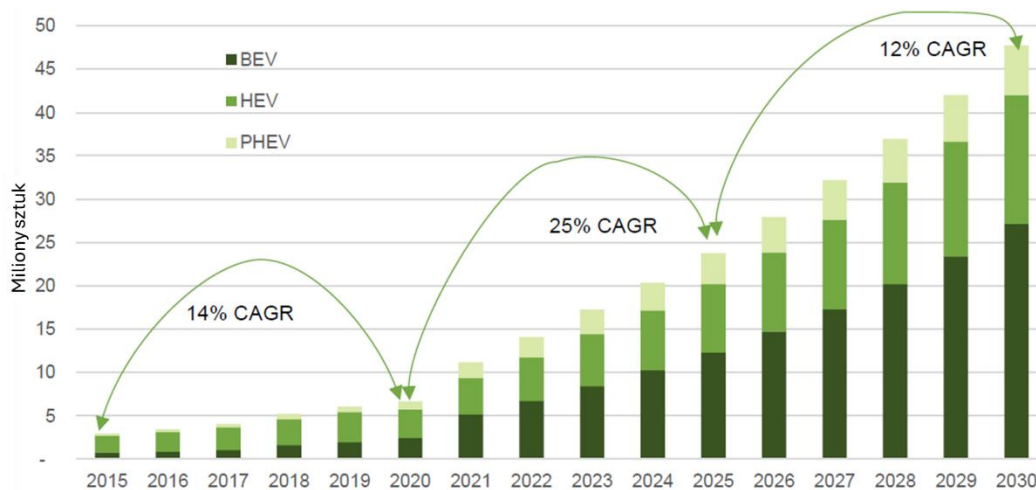
Światowe zapotrzebowanie na kobalt od lat stale rośnie, w 2016 roku wynosiło około 98 000 ton rocznie, co jest wartością niemal trzykrotnie większą od zapotrzebowania w roku 2000 [73]. W 2022 roku była to już wartość zbliżona do 200 000 ton rocznie [74]. W odniesieniu do zapotrzebowania na kobalt w zależności od końcowego zastosowania zauważyć można, iż zdecydowana jego większość wiąże się z produkcją baterii (Rys. 7.). W roku 2021 po raz pierwszy w historii przemysł motoryzacyjny był głównym źródłem zapotrzebowania na kobalt, co związane jest z wprowadzaniem na rynek coraz większej ilości pojazdów elektrycznych, w bateriach których kobalt odgrywa znaczącą rolę.



Rys. 7. Procentowe zapotrzebowanie na kobalt ze względu na jego zastosowanie w 2022 roku
(opracowanie własne na podstawie [75])

Obecnie możliwość zastąpienia kobaltu w produkcji baterii jest na niskim poziomie gotowości technologicznej, a baterie oparte na innych materiałach nie zawierających kobaltu są głównie w fazie badań [74]. Poza zastosowaniem kobaltu w bateriach (zarówno na potrzeby elektroniki, jak i motoryzacji) przemysł materiałów narzędziowych, w tym węglików spiekanych, znajduje się na drugim (po superstopach) miejscu w odniesieniu do zapotrzebowania na ten pierwiastek. Analizy rynkowe jasno wskazują na to, że zastąpienie kobaltu w węglikach spiekanych możliwe jest jedynie wraz z częściową utratą właściwości tych materiałów, co czyni ten scenariusz mało prawdopodobnym [75, 76].

Prognozy zapotrzebowania na kobalt związane są z dynamicznie rozwijającym się rynkiem pojazdów elektrycznych, który w głównej mierze będzie odpowiadać za wzrost popytu na ten surowiec. Przewiduje się, że do roku 2030 sprzedaż różnego rodzaju pojazdów elektrycznych przekroczy 45 milionów egzemplarzy rocznie (Rys. 8.).



Rys. 8. Przewidywany wzrost sprzedaży pojazdów elektrycznych (w milionach sztuk) z podziałem na pojazdy elektryczne (BEV – battery electric vehicles), pojazdy hybrydowe (HEV – hybrid electric vehicles) i pojazdy hybrydowe typu plug-in (PHEV – plug-in hybrid electric vehicles) [75]

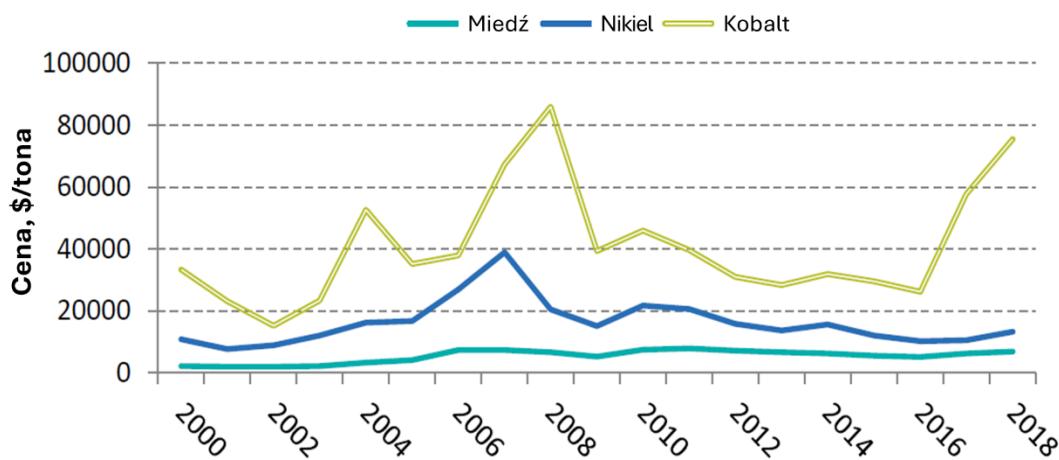
1.3.2. Produkcja kobaltu

Wiodącym eksporterem rafinowanego kobaltu na świecie są Chiny, które w latach 2012–2016 odpowiadały za około 49% światowej produkcji [76], w roku 2023 było to już 60% [71]. Należy jednak zaznaczyć, że wydobycie kobaltu od lat jest zmonopolizowane przez Demokratyczną Republikę Konga (DRK), która w 2023 roku odpowiadała za około 63% światowego wydobycia kobaltu [71]. DRK uważana jest za jeden z najbiedniejszych i najbardziej skorumpowanych krajów na świecie, co znajduje odzwierciedlenie w pozycjach jakie zajmuje w różnego rodzaju rankingach określających jakość życia i stan gospodarki [75]:

- 151 miejsce (na 159 możliwych) w rankingu Human Freedom Index,
- 176 miejsce (na 188 możliwych) pod względem wskaźnika rozwoju społecznego (Human Development Index),
- 178 miejsce (na 184 możliwych) pod względem PKB na kapitał,
- 148 miejsce (na 169 możliwych) pod względem wskaźnika postrzegania korupcji,
- 82 miejsce (na 83 możliwych) w badaniu ryzyka górniczego Instytutu Frasera.

Powyższe zestawienie obrazuje stan gospodarki DRK, co w połączeniu z niestabilną sytuacją polityczną tego kraju oraz niską dywersyfikacją wydobycia kobaltu sprawia, że ryzyko podaży tego surowca jest na wysokim poziomie. Wpływa to również na

niestabilną cenę kobaltu, która w porównaniu do takich metali jak miedź, czy nikiel odnotowuje widocznie większe wahania cen w czasie (Rys. 9.).



Rys. 9. Wahania cen miedzi, niklu i kobaltu w USD za tonę na przestrzeni lat 2000–2018 [73]

Niemniej istotnym aspektem wydobycia kobaltu w DRK jest aspekt etyczny. Rząd DRK szacuje, że około 20% krajowego wydobycia kobaltu pochodzi z wydobycia rzemieślniczego, realizowanego przez niezależnych górników, którzy eksploatują złoża metodami ręcznymi, bez użycia zaawansowanych technologii. Szacuje się, że w sektorze tym działa co najmniej 100 000 górników rzemieślniczych. Z kolei według raportu Amnesty International w procesie wydobycia może uczestniczyć nawet 40 000 dzieci, pracujących po 12 godzin dziennie ze średnim wynagrodzeniem od 1 do 2 \$ dziennie [77]. Praca ta odbywa się w skrajnych warunkach, bez zapewnionych koniecznych środków bezpieczeństwa, a pracownicy narażeni są nie tylko na warunki atmosferyczne, ale także na ryzyko osunięcia się ziemi, zatrucie metalami ciężkimi poprzez wdychanie pyłu, skażenie żywności i wody oraz promieniowanie [76]. Poza licznymi zagrożeniami płynącymi z warunków pracy i przypadkami naruszania podstawowych praw człowieka taki rodzaj wydobycia wiąże się z ograniczeniem dostępu do jakiegokolwiek edukacji i możliwości rozwoju dla dzieci i młodzieży. Poniekąd jest to związane ze zjawiskiem wymuszonej migracji. Z jednej strony wiąże się ona z napływem ludności do obszarów intensywnego wydobycia kobaltu w celach zarobkowych, gdyż praca w nielegalnych kopalniach nieraz jest jedynym sposobem zdobycia środków do życia. Z drugiej strony wynika z konieczności opuszczenia terenów, które wskazane zostały jako bogate w złoża kobaltu – w tym przypadku całe rodziny zmuszone są porzucić ziemię, na których planowe jest utworzenie nowych kopalni [78]. Negatywny wpływ niekontrolowanego wydobycia kobaltu nie kończy się wraz z wyeksploatowaniem danego złoża. Troska

o środowisko i bezpieczeństwo zakłada zabezpieczenie terenu, na którym zakończyło się wydobywanie i odpowiednią rewitalizację terenów zielonych. W DRK znane są liczne przypadki opuszczonych kopalń i stanowisk wydobywczych, które po okresie wydobywania zostały porzucone bez zadbania o bezpieczeństwo ludzi i zwierząt, a także bez żadnych starań o rewitalizację środowiska [79].

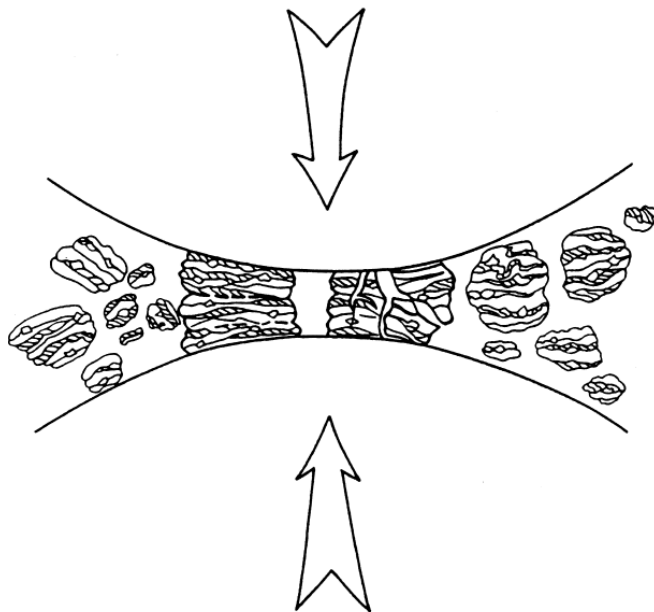
1.3.3. Wpływ kobaltu na zdrowie

Kobalt jest istotny biologicznie, głównie ze względu na swoją obecność w kobalaminie (witaminie B12). Odpowiada ona m.in. za regulowanie produkcji erytrocytów, a jej niedobór może powodować niedokrwistość. Niemniej jednak nadmierna ekspozycja na kobalt może być źródłem wielu problemów zdrowotnych. Podwyższona zawartość kobaltu w organizmie może być spowodowana czynnikami środowiskowymi, zawodowymi, dietetycznymi oraz medycznymi. Doustne przyjmowanie kobaltu (np. w żywności) oraz narażenie wewnętrzne poprzez endoprotezy zawierające ten pierwiastek odpowiedzialne jest za najwyższe ogólnoustrojowe stężenie kobaltu [80]. Pierwiastek ten przy dużym stężeniu w organizmie jest uważany za toksyczny, a głównymi objawami klinicznymi przy ostrym zatruciu kobaltem są m.in. zaburzenia oddychania, tachykardia, krwawienie okołoooczodołowe, paraliż kończyn oraz ostra biegunka [81]. Szkodliwe dla zdrowia jest wdychanie pyłu kobaltowego, które może prowadzić do pylicy płuc i innych chorób układu oddechowego, w tym astmy [82-85]. Zagrożenia płynące ze zbyt wysokiego stężenia kobaltu w organizmie odnoszą się zarówno do etapu jego wydobywania, jak i przetwórstwa i stosowania. W obszarach DRK, w których wydobywanie kobaltu odbywa się w niekontrolowany sposób ludność miejscowa narażona jest na szkodliwy wpływ kobaltu, nawet jeśli nie uczestniczy bezpośrednio w procedurze wydobywania rzemieślniczego [86]. Przeprowadzone badania wskazują na znacznie podwyższone stężenie kobaltu i metali ciężkich pochodzącego z żywności, głównie z warzyw, u dzieci i dorosłych mieszkających w rejonach intensywnego wydobywania kobaltu [87]. W kontekście wytwarzania i używania węglików spiekanych zawierających kobalt jako metaliczną osnowę szczególnie niebezpieczne jest narażenie na pył WC/Co, który został sklasyfikowany przez Agencję Badań nad Rakiem (IARC, z ang. *International Agency for Research on Cancer*) jako „prawdopodobnie rakotwórczą dla ludzi” (grupa 2A) [88]. Konieczna jest zatem odpowiednia ochrona dróg

oddechowych, która może skutecznie ograniczyć zagrożenie wynikające z pacy w środowisku pyłu kobaltowego [89].

1.4. Wysokoenergetyczne mielenie kulowe

Wysokoenergetyczne mielenie kulowe (HEBM, z ang. *high-energy ball milling*) to technologia przetwórstwa materiałów proszkowych w stanie stałym, podczas którego dochodzi do znacznego rozdrobnienia materiału wejściowego. Szczególnym przypadkiem tego procesu jest mechaniczna synteza (MA, z ang. *mechanical alloying*), która umożliwia tworzenie stopów z elementarnych składników proszkowych w wyniku wysokoenergetycznego mielenia kulowego. Istotą mielenia kulowego jest prowadzenie procesu w taki sposób, aby materiał proszkowy poddawany był wysokoenergetycznym zderzeniom pomiędzy mielnikami w postaci kul (Rys. 10.). W wyniku zderzeń kul między sobą, a także kul ze ściankami reaktora (misy), ich energia kinetyczna jest przekazywana cząstkom mielonego proszku, znajdującym się pomiędzy nimi. Dochodzi wówczas do ich deformacji, pęknięcia, a także do łączenia z innymi cząstkami w wyniku zgrzewania na zimno. Mechanizmy te zachodzą równoległe w sposób ciągły podczas trwania procesu mielenia i pozwalają uzyskać efekty, które przedstawiono w dalszej części tego rozdziału [90].



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie kolizji kul (mielników) podczas wysokoenergetycznego mielenia kulowego [91]

1.4.1. Mechaniczna synteza

Proces mechanicznej syntezy został opracowany w latach 70. XX wieku przez zespół Johna Benjamina w wyniku prowadzonych prac nad nadstopami niklu umocnionymi dyspersyjnie tlenkami oraz fazą γ' [92]. Dalszy rozwój tej technologii spowodował jej spopularyzowanie w kontekście wykorzystania do produkcji stopów umocnionych dyspersyjnie tlenkami (stopy ODS, z ang. *oxide dispersion strengthened alloys*) [93]. Postępujący rozwój mechanicznej syntezy pozwolił na lepsze poznanie jej możliwości, a co za tym idzie do wykorzystania jej w celu uzyskania innych korzyści. W zależności od użytych materiałów oraz parametrów procesowych możliwe jest uzyskanie następujących efektów [94]:

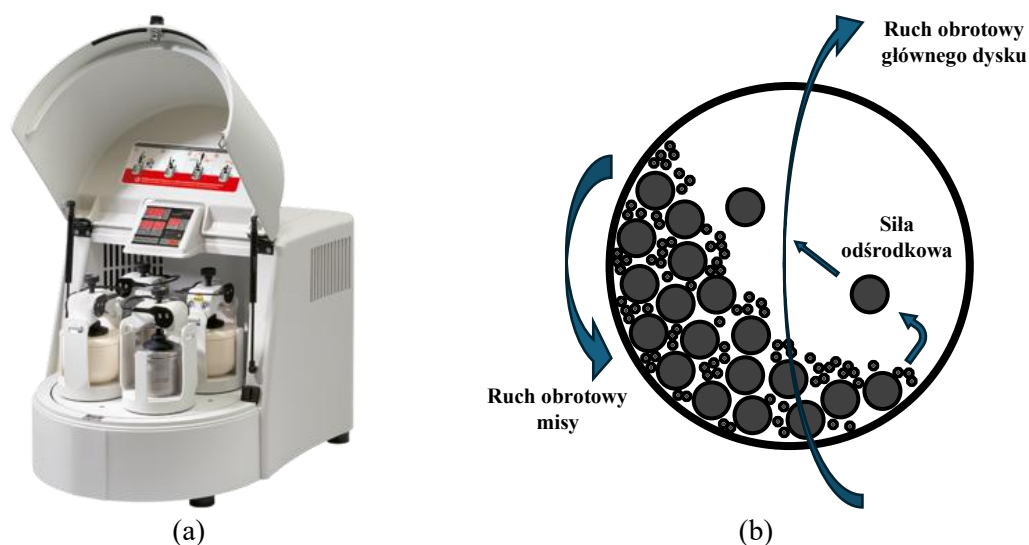
- umocnienie drobno-dyspersyjne (głównie tlenkami),
- rozszerzenie granic rozpuszczalności w stanie stałym,
- redukcja wielkości cząstek proszku i/lub rozdrobnienie mikrostruktury (wielkości krystalitów),
- synteza faz krystalicznych i amorficznych,
- uzyskanie faz i związków metastabilnych,
- stopowanie materiałów z niską wzajemną rozpuszczalnością w stanie stałym,
- amorfizacja struktury materiałów krystalicznych.

Termin „mechaniczna synteza”, czy też „mechaniczne stopowanie”, odnosi się do procesu, w którym dochodzi do powstania roztworów stałych lub innych faz (np. tlenków, węglików, azotków). W praktyce laboratoryjnej procesy wysokoenergetycznego mielenia kulowego stosowane są często w celu homogenizacji różnych materiałów proszkowych i/lub ich rozdrobnienia. W związku z tym istnieje także termin (wysokoenergetycznego) mieszania mechanicznego (MM, z ang. *mechanical mixing*), którego nadrzędnym celem nie jest ingerencja w skład fazowy materiałów proszkowych. Gdy celem procesu jest zniszczenie uporządkowania dalekiego zasięgu w dążeniu do uzyskania nieuporządkowanych związków międzymetalicznych lub faz amorficznych może być on nazwany również mechanicznym zaburzeniem (MD, z ang. *mechanical disordering*) [91].

1.4.2. Planetarne młyny kulowe

Konstrukcja urządzeń, ich pojemność, zakres możliwych parametrów i inne czynniki technologiczne pozwalają wyróżnić kilka rodzajów urządzeń do mielenia kulowego. Poszczególne metody mielenia kulowego różnią się od siebie sposobem wzbudzenia ruchu mielników (kul), a także energetycznością, co ma istotny wpływ na dynamikę zmian wywołanych mieleniem. Wśród urządzeń do mielenia kulowego można wyróżnić m.in. młyny wibracyjne, młyny typu *shaker*, młyny planetarne i attritory.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych młynów kulowych są młyny planetarne (Rys. 11a.). Ich działanie opiera się na jednoczesnym ruchu obrotowym głównego dysku, na którym umieszczone są misy, oraz ruchu obrotowym samych mis. Odpowiedni dobór obydwu prędkości obrotowych pozwala na wymuszony ruch kul, które za sprawą siły odśrodkowej poruszają się zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 11b. Konstrukcja tego typu młynów umożliwia jednocześnie mielenie w kilku misach co jest szczególnie korzystne z punktu widzenia możliwości produkcyjnych.



Rys. 11. Planetarny młyn kulowy Pulverisette 5/4 classic line (Fritsch, Niemcy) (a) oraz schematyczne przedstawienie zasady jego działania (b)

1.4.3. Parametry wysokoenergetycznego mielenia kulowego

Mnogość mechanizmów występujących podczas wysokoenergetycznego mielenia kulowego czyni ten proces dość złożonym. Wyróżnić można znaczną ilość parametrów

procesowych i czynników mających wpływ na końcową mikrostrukturę, skład fazowy oraz wielkość cząstek proszku materiału po mieleniu. Do najbardziej kluczowych z nich należą [91]:

- **Typ młyna** – w zależności od typu stosowanego urządzenia uzyskany efekt mielenia może zostać osiągnięty przy nieco innych parametrach np. czasie mielenia. Jest to związane z różną energetycznością procesu, wynikającą z odmiennego sposobu ruchu misy (reaktora). Wybór danego typu młyna będzie miał również wpływ na maksymalną ilość materiału proszkowego poddawanego mieleniu, co wynika z pojemności mis oraz ich ilości możliwych do zamontowania w urządzeniu. Przykładowo, młynki typu shaker (SPEX) są z reguły jednostanowiskowe, z kolei młyny planetarne mogą być skonstruowane jako jedno-, dwu- lub czterostanowiskowe.
- **Czas mielenia** – jest jednym z najistotniejszych parametrów mielenia. Czas trwania procesu wpływa bezpośrednio na stopień zmian w materiale proszkowym, zarówno pod względem przemian fazowych, zaawansowania procesu rozdrobnienia oraz jednorodności składu chemicznego. Czas mielenia może wynosić od kilku minut do nawet ponad stu godzin.
- **Prędkość obrotowa** – powiązana jest bezpośrednio z energetycznością procesu, a co za tym idzie (wraz z czasem mielenia) jest parametrem ściśle związanym z efektem końcowym mielenia. Zwiększenie prędkości mielenia umożliwia uzyskanie analogicznego efektu mielenia w znacznie krótszym czasie, przy czym nie jest to zależność liniowa. W związku ze wzrostem energii kinetycznej mielników, wraz ze zwiększaniem prędkości obrotowej, obserwuje się również znacznie szybszy wzrost temperatury, co może mieć istotny wpływ na sam proces mielenia.
- **Materiał mis i mielników** – dobierany jest ze względu na mielony materiał proszkowy. W związku z występującym podczas mielenia ciągłym zużyciem ściernym powierzchni mis i mielników, materiał z którego są one wykonane musi być odporny na zużycie. W praktyce stosuje się najczęściej stal (łożyskową, nierdzewną, ulepszaną cieplnie lub narzędziową), węgiel spiekany WC-Co lub tlenek cyrkonu (ZrO_2). W określonych sytuacjach spotkać można również misy i mielniki wykonane ze stopów tytanu, agatu lub korundu. Dobór odpowiedniego oprzyrządowania opiera się zazwyczaj na relacji twardości

materiału mielonego do materiału mis i mielników. Przy założeniu, że twardość narzędzi jest większa od twardości materiału proszkowego stopień zanieczyszczenia materiału mielonego materiałem mis i mielników jest zminimalizowany. Niemniej jednak nigdy nie będzie zredukowany do zera, co jest istotne w przypadku mielenia materiałów wrażliwych na nawet niewielkie zmiany składu chemicznego, zwłaszcza w przypadku stosowania długiego mielenia (np. 60 h).

- **Rozmiar mielników** – jest powiązany z energią zderzeń, a także ma wpływ na możliwy do osiągnięcia efekt finalny mielenia. Odnosi się to głównie do możliwego do uzyskania stopnia rozdrobnienia materiału i jego amorfizacji. Przykładowo do rozdrobnienia proszku do zakresu nanometrycznego konieczne może okazać się użycie kul o mniejszej średnicy. W określonych przypadkach możliwe jest jednoczesne stosowanie mielników o różnej średnicy, co może mieć korzystny wpływ na przebieg procesu mielenia. Najczęściej stosowane są mielniki o średnicy 3, 5 i 10 mm.
- **Współczynnik BPR** – określa stosunek masy mielników (kul) do masy materiału proszkowego (z ang. *ball-to-powder ratio*). Parametr ten ma wpływ na dynamikę mielenia, ponieważ ilość zderzeń (a co za tym idzie ilość energii) na jednostkę ilości proszku jest ściśle związana z ilością (masą) kul. Najczęściej stosowanym współczynnikiem BPR jest 10:1, spotkać można jednak również niższe stosunki, w szczególności gdy głównym celem prowadzonego mielenia nie jest utworzenie nowych faz i/lub dyfuzja pierwiastków.
- **PCA (z ang. *process control agent*)** – to środek (substancja), który może być dodany do materiału mielonego celem kontrolowania dynamiki procesu mielenia i/lub jego efektów. Odbywa się to poprzez zmianę energii powierzchniowej cząstek proszku poprzez adsorpcję PCA. Dodatek PCA ogranicza zjawisko zgrzewania na zimno cząstek proszku, a co za tym idzie, może ograniczyć możliwość powstawania nowych faz w układzie. Obecność PCA wpływa również na proces rozdrabniania, jako że energia konieczna do redukcji rozmiaru cząstek powiązana jest m.in. z energią powierzchniową. Przykładowo, dodatek PCA może umożliwić znacznie większe rozdrobnienie materiału proszkowego, przy jednoczesnym ograniczeniu zmian fazowych. Najczęściej stosowanymi środkami działającymi jako PCA są: etanol, izopropanol, kwas stearynowy, heksan i metanol, w ilościach 1–5% (mas.). Podobnie jak w przypadku doboru materiału

mis i mielników, dobór PCA może mieć wpływ na ewentualne zanieczyszczenia mielonego materiału przez wprowadzenia niepożądanych pierwiastków.

- **Stopień wypełnienia misy** – ma wpływ na możliwość ruchu mielników oraz proszku, co ma decydujący wpływ na przebieg procesu mielenia. W przypadku zbyt dużego stopnia wypełnienia misy, ruch mielników może być ograniczony, co może znacznie zmniejszyć efektywność mielenia. Z drugiej strony, zbyt niski stopień wypełniania misy będzie skutkować znacznymi stratami materiału, jako że w wyniku mielenia część materiału zawsze pozostaje na powierzchni misy i mielników. Wpływa to na finalny uzysk materiału proszkowego po mieleniu, który jest zależny między innymi od stopnia wypełnienia misy (a także od czasu mielenia, prędkości obrotowej, PCA i innych parametrów). W praktyce przyjmuje się, że optymalny stopień wypełnienia misy to około 50% jej pojemności.
- **Atmosfera mielenia** – może mieć kluczowy wpływ na końcowy skład fazowy materiału proszkowego. Ma to szczególne znaczenie w przypadku mielenia materiałów wrażliwych na utlenianie. Wówczas najczęściej stosuje się atmosferę obojętną. W praktyce najczęściej montaż mis odbywa się w komorze rękawicowej wypełnionej argonem, tak aby zapobiec niepożądanym reakcjom mielonego materiału z atmosferą. Z drugiej strony, poprzez odpowiedni dobór atmosfery mielenia możliwe jest kształtowanie końcowego składu fazowego. Atmosfery takie jak azot (lub amoniak), czy wodór mogą być wykorzystane, aby wymusić powstanie odpowiednio azotków lub wodorków.
- **Temperatura mielenia** – rośnie stale podczas trwania procesu na skutek utraty części energii zderzeń w postaci wydzielania ciepła. Parametry takie jak prędkość obrotowa, współczynnik BPR, czy stopień wypełnienia misy mają duży wpływ na tempo przyrostu temperatury podczas mielenia. Zbyt wysoka temperatura może przyczynić się do niekorzystnych przemian fazowych w materiale proszkowym, a w skrajnych przypadkach prowadzić do uszkodzenia mis. Proces mielenia prowadzony jest w związku z tym najczęściej interwałowo – po określonym czasie mielenia następuje przerwa, podczas której misy są chłodzone. Odpowiedni dobór czasu mielenia i czasu przerwy pozwala na zachowanie balansu termicznego, który zagwarantuje bezpieczny zakres temperatury podczas całego procesu. Konieczność wprowadzenia przerw w mieleniu ma jednak negatywny wpływ na produktywność, jako że potrafi kilkukrotnie wydłużyć czas trwania procesu. W określonych przypadkach prowadzenie mielenia

w podwyższonej temperaturze może mieć swoje uzasadnienie, w szczególności w odniesieniu do ułatwionej dyfuzji. Z drugiej strony w przypadku rozdrabniania proszków metali plastycznych, konieczne może okazać się prowadzenie procesu w obniżonej temperaturze. Chłodzenie mis np. ciekłym azotem (kriomielenie) powoduje ograniczenie plastyczności mielonego materiału i umożliwia intensywniejszy proces pęknięcia cząstek proszku, przy jednoczesnym ograniczeniu ich zgrzewania się. W rezultacie ułatwione jest rozdrobnienie materiału proszkowego do zakresu nanometrycznego.

Ilość parametrów procesowych i ich wzajemny wpływ na finalny efekt mielenia świadczą o bardzo złożonym charakterze procesu. Optymalizacja mielenia odbywa się zatem zwykle przy założeniu niezmienności części parametrów. Pozwala to znacząco skrócić proces optymalizacji, zarówno pod kątem czasochłonności, jak i ilości materiałów proszkowych.

1.5. Spiekanie iskrowo-plazmowe

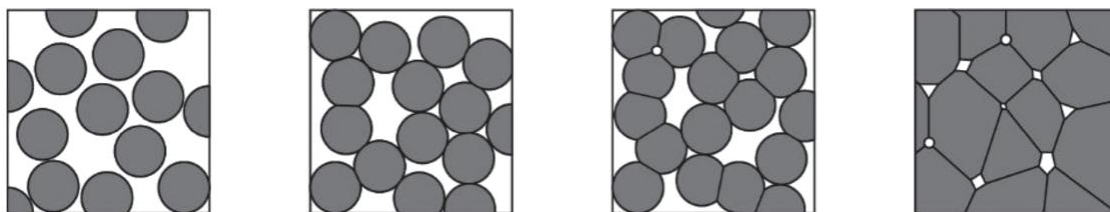
Spiekanie iskrowo-plazmowe FAST/SPS (z ang. *field assisted sintering technique/spark plasma sintering*) jest jedną z metod spiekania wspomaganego prądem elektrycznym (ECAS, z ang. *electric current activated sintering*). Metody te wykorzystują przepływ prądu elektrycznego przez zestaw narzędziowy w celu wygenerowania ciepła oraz ułatwienia procesu konsolidacji materiału proszkowego [95]. W zależności od charakterystyki stosowanego prądu (m.in. typu prądu, jego parametrów, możliwego charakteru impulsowego) wyróżnić można różne technologie spiekania, wśród których, oprócz wspomnianego FAST/SPS, najpopularniejsze to [96]:

- zagęszczanie wyładowaniami elektrycznymi (EDC, z ang. *electro discharge consolidation*) [97],
- spiekanie rezystancyjne (RS, z ang. *resistance sintering*) [98],
- spiekanie impulsowo-plazmowe (PPS, z ang. *pulsed plasma sintering*) [99].

1.5.1. Podstawy działania

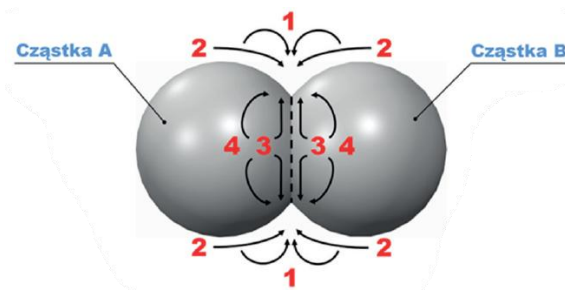
Metoda spiekania iskrowo-plazmowego opiera się na jednoczesnym działaniu ciśnienia prasowania oraz przepływie impulsowego prądu stałego przez zestaw narzędziowy. Ze względu na stosowanie narzędzi o wysokiej przewodności elektrycznej (zwykle grafitu) możliwe jest uzyskanie przepływu prądu o relatywnie niskim napięciu (zazwyczaj poniżej 10 V) oraz wysokim natężeniu (zazwyczaj z zakresu 1–10 kA). Przepływ prądu elektrycznego powoduje wzrost temperatury zgodnie z prawem Joule'a. Ponadto w obszarach, w których cząstki proszku są do siebie zbliżone, ale nie ma pomiędzy nimi kontaktu, może wystąpić wyładowanie elektryczne, które jest źródłem dodatkowego ciepła [100]. Generowanie ciepła w zestawie narzędziowym i w samym materiale proszkowym umożliwia relatywnie szybkie nagrzewanie, np. w porównaniu do izostatycznego prasowania na gorąco (HIP, z ang. *hot isostatic pressing*) [101]. Na skutek równoczesnego współdziałania ciśnienia prasowania oraz temperatury dochodzi do zagęszczenia materiału proszkowego. Proces ten przebiega zgodnie z następującymi etapami (Rys. 12.):

- Cząstki proszku zbliżają się do siebie na skutek działania ciśnienia prasowania. W przypadku materiałów plastycznych może dojść do częściowego odkształcenia cząstek. Dochodzi do wstępnego zagęszczenia materiału oraz do mechanicznego zakleszczania się cząstek.
- Pod wpływem temperatury powstają połączenia pomiędzy cząstkami, tzw. szyjki, które następnie powiększają się w wyniku dyfuzji.
- Kontynuacja procesu zagęszczania odbywa się w wyniku powstawania nowych połączeń między cząstkami proszku i ich wzrostu, co wiąże się z jednoczesnym zmniejszeniem porowatości (rozumianej jako wolnej przestrzeni pomiędzy cząstkami materiału spiekane).
- Proces zagęszczania materiału jest w pełni zakończony wraz z wyeliminowaniem porowatości – w idealnym modelu zagęszczenia do zera. W praktyce, materiał spiekany może cechować się niewielkim udziałem porowatości zamkniętej.



Rys. 12. Etapy zagęszczania materiału proszkowego podczas spiekania. Od lewej: luźno nasypany proszek (stan początkowy), wstępnie zagęszczony materiał z częściowo odkształconymi cząstkami proszku, tworzenie się i rozrost „szyjek” pomiędzy cząstkami proszku, zagęszczona mikrostruktura materiału z niewielkim udziałem porowatości zamkniętej (na podstawie [102])

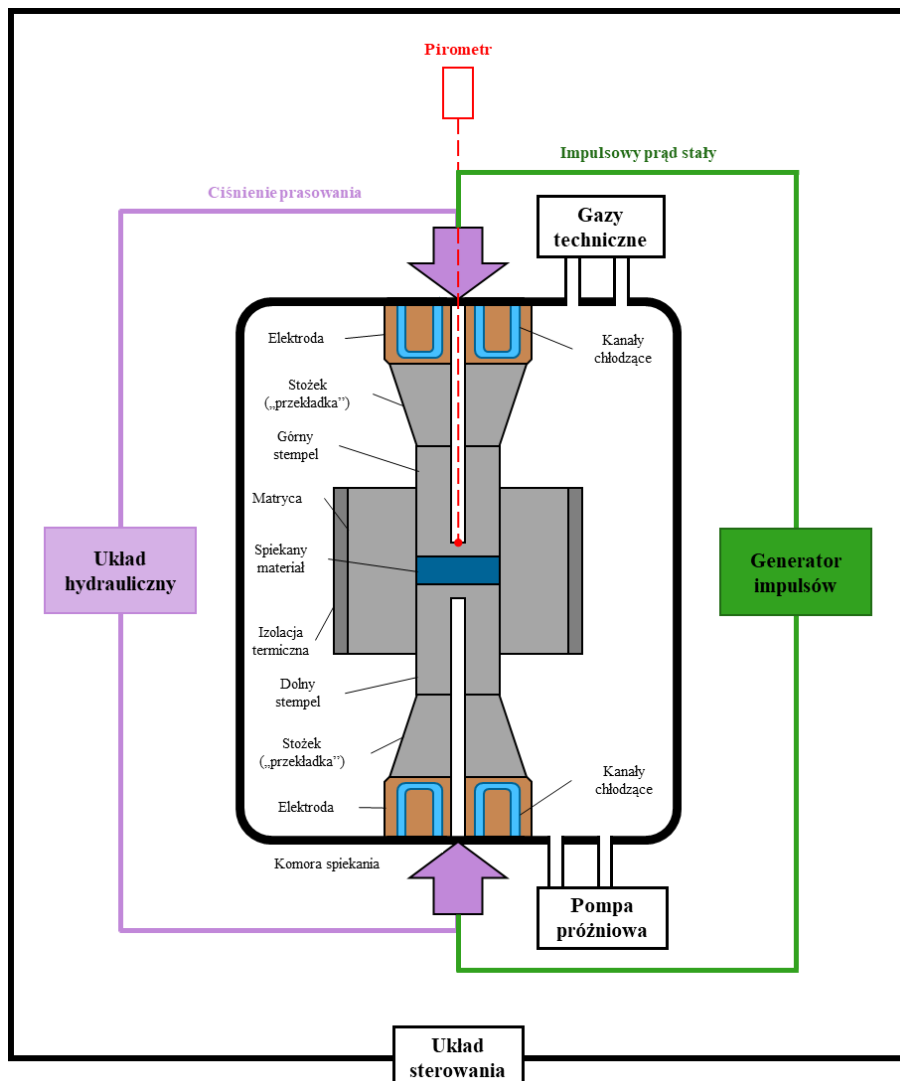
Równoczesne oddziaływanie pola elektrycznego, temperatury oraz ciśnienia w metodzie FAST/SPS odpowiada za efektywne zagęszczanie materiałów proszkowych [103], w szczególności w odniesieniu do tworzenia się połączeń pomiędzy cząstkami oraz rozrostu tychże połączeń, co prowadzi do utworzenia kohezyjnego połączenia i ciągłości metalurgicznej w spiekany materiał. Proces ten możliwy jest dzięki transportowi materii na skutek dyfuzji materiału po granicach ziaren, w objętości cząstek i po ich powierzchni, a także w wyniku parowania i kondensacji materiału (Rys. 13.).



Rys. 13. Mechanizmy transportu materii podczas spiekania FAST/SPS: 1 – parowanie i kondensacja, 2 – dyfuzja powierzchniowa, 3 – dyfuzja po granicach ziaren, 4 – dyfuzja objętościowa [104]

1.5.2. Budowa urządzeń

Typowe urządzenie FAST/SPS złożone jest z następujących układów i podzespołów (Rys. 14.):



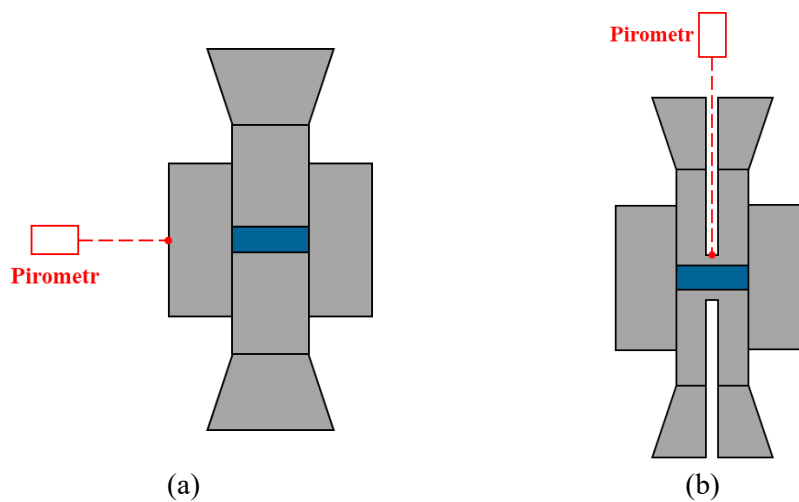
Rys. 14. Schematyczna budowa urządzenia FAST/SPS wraz z najistotniejszymi podzespołami

- **Hydrauliczny układ prasowania.** Odpowiada za zapewnienie ciśnienia prasowania poprzez przyłożenie siły prasującej przez elektrody (będące równocześnie stemplami prasy) do stempli. Maksymalny nacisk prasy hydraulicznej jest jednym z głównych parametrów wpływających na maksymalną średnicę spieku możliwą do wytworzenia z wykorzystaniem danego urządzenia. Najczęściej stosowane ciśnienie prasowania w metodzie FAST/SPS (w przypadku spiekania z wykorzystaniem narzędzi grafitowych) to 50 MPa. Z tego względu maksymalna średnica próbki wynika z możliwości zapewnienia takiego ciśnienia przez układ hydrauliczny.
- **Generator impulsów elektrycznych.** Funkcją tego układu jest przekształcenie prądu sieciowego w prąd stały o charakterze impulsowym, o pożądanym przebiegu, tj. odpowiedniej długości trwania impulsu (t_{on}) oraz przerwy pomiędzy

impulsami (t_{off}). W zależności od potrzeb możliwa jest niemal dowolna modyfikacja charakterystyki impulsowej, np. tworzenie „pakietów” impulsów następujących jeden po drugim, oddzielonych przerwą pomiędzy kolejnymi seriami impulsów.

- **Pompa próżniowa i gazy techniczne.** Układ ten odpowiedzialny jest za zapewnienie atmosfery spiekania. Ze względu na konieczność zapewnienia beztlenowej atmosfery spiekania każdy proces rozpoczyna się od wypompowania powietrza z komory spiekania, a następnie w zależności od potrzeb możliwe jest napełnienie jej dowolnym gazem (zwykle argonem lub azotem), lub kontynuowanie procesu w próżni. Wysokość próżni możliwej do osiągnięcia w danym urządzeniu FAST/SPS wynika z typu wykorzystanej pompy próżniowej. W większości przypadków stosowana jest średnia próżnia na poziomie około 0,05 mbar, jednakże przy rozbudowaniu urządzenia o dodatkową pompę turbomolekularną lub dyfuzyjną możliwe jest osiągnięcie wysokiej próżni.
- **Układ chłodzenia.** Jest to istotny element urządzeń FAST/SPS nie tylko ze względu na ostatni etap procesu spiekania jakim jest chłodzenie zestawu narzędziowego, ale także na konieczność chłodzenia kluczowych elementów podczas całego procesu. Bardzo istotne jest odprowadzanie ciepła z miedzianych elektrod, ze względu na bezpośredni kontakt z narzędziami grafitowymi oraz relatywnie niską temperaturę topnienia miedzi. W przypadku prowadzenia długotrwałych procesów (rzędu kilku godzin), konieczne może być stosowanie dodatkowych elementów przekładkowych wykonanych z kompozytu zbrojonego włóknami węglowymi (CFRC, z ang. *carbon fibre reinforced composite*) umieszczanych pomiędzy elektrodami, a narzędziami grafitowymi. Kompozyt ten cechuje się niższym od grafitu przewodnictwem cieplnym, a co za tym idzie chroni elektrody przed przegrzewaniem się poprzez spowolnienie wzrostu temperatury na ich powierzchniach czołowych.
- **Rejestratory danych.** Wszelkiego rodzaju czujniki umożliwiają precyzyjną rejestrację danych umożliwiając zarówno sterowanie przebiegiem procesu, jak i późniejszą analizę. Szczególnie istotny jest pomiar temperatury, realizowany zwykle z wykorzystaniem pirometru. Dostępne na rynku rozwiązania technologiczne umożliwiają odczyt temperatury pirometrem bocznym (odczyt temperatury zewnętrznej powierzchni matrycy) lub osiowym (odczyt temperatury z wnętrza stempla) (Rys. 15). Pierwsze rozwiązanie wiąże się z większą różnicą

pomiędzy odczytem temperatury, a faktyczną temperaturą materiału spiekanego. Co więcej, różnica ta rośnie wraz ze zwiększaniem średnicy spieku (grubości ścianki matrycy). Przy użyciu pirometru osiowego odczyt realizowany jest z dna otworu wykonanego w stemple. Punkt ten oddalony jest od materiału spiekanego jedynie o 5 mm, co powoduje że taki sposób odczytu temperatury jest obecnie najbardziej dokładnym rozwiązaniem w technologii FAST/SPS. W zależności od potrzeb, urządzenie może być wyposażone także w termopary, które pozwalają na monitorowanie temperatury elektrod, a także innych elementów, np. powierzchni matrycy.



Rys. 15. Odczyt temperatury spiekania z wykorzystaniem pirometru bocznego (a) oraz osiowego (b)

- Układ sterowania.** Umożliwia precyzyjne sterowanie wszelkimi parametrami procesowymi zgodnie z zaprogramowanym uprzednio programem spiekania. Na podstawie odczytów realizowanych w czasie rzeczywistym możliwy jest dobór takich wartości jak np. ciśnienie tłoka w układzie hydraulicznym, napięcie i natężenie prądu elektrycznego i innych, tak by proces przebiegł w sposób zgodny z zamiarem użytkownika. Wśród różnych komponentów wchodzących w skład układu sterowania na szczególną uwagę zasługuje regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (PID, z ang. *proportional-integral-derivative*). Odpowiada on za dobór parametrów prądowych, tak aby wynikająca z nich moc grzewcza urządzenia była adekwatna do założonego przebiegu temperaturowego. W zależności od stosowanego zestawu narzędziowego konieczne może okazać się zoptymalizowanie ustawień poszczególnych

składowych regulatora, w szczególności w przypadku wykorzystywania masywnych zestawów narzędziowych złożonych z wielu elementów składowych oraz w przypadku stosowania przekładek z CFRC.

1.5.3. Parametry procesu

Wpływ parametrów procesowych na przebieg procesu spiekania, stopień zagęszczenia materiału oraz jego właściwości jest istotą optymalizacji procesu FAST/SPS. W celu uzyskania najkorzystniejszych właściwości materiału konieczne jest przeprowadzenie odpowiedniego doboru parametrów procesowych. Najbardziej kluczowy wpływ na stopień zagęszczenia materiału mają parametry takie jak: temperatura spiekania, czas spiekania i ciśnienie prasowania. Z tego względu optymalizacja procesu FAST/SPS rozumiana jest często jako dobór najkorzystniejszych wartości tych trzech parametrów [105]. Niemniej jednak, optymalizacja może skupiać się również na doborze takich parametrów jak: charakterystyka impulsów ($t_{on}:t_{off}$), szybkość nagrzewania, kolejność prasowania względem nagrzewania, sposób odciążania, sposób chłodzenia. Wpływ wybranych parametrów procesowych na proces spiekania FAST/SPS omówiono poniżej:

- **Temperatura i czas spiekania** – podwyższona temperatura jest warunkiem koniecznym spiekania. Odpowiada ona za aktywację procesów dyfuzyjnych i jest głównym czynnikiem powodującym konsolidację materiału proszkowego [106]. Temperatura spiekania materiałów waha się w szerokim zakresie i może wynosić od 50 do 80% temperatury topnienia. Oprócz zagęszczania proszku i wiązania cząstek dyfuzja prowadzi do wzrostu ziaren i przemian fazowych. W niektórych przypadkach podwyższona temperatura może prowadzić do niepożądanych przemian fazowych lub reakcji między spiekającym materiałem, a materiałem narzędzi. W takim przypadku konieczne może okazać się obniżenie temperatury spiekania, które może być (częściowo lub całkowicie) kompensowane m.in. dzięki zastosowaniu zwiększonego ciśnienia prasowania. Warto zwrócić uwagę na ograniczenie stosowanej temperatury spiekania przez wytrzymałość i stabilność materiału narzędzi (w szczególności w przypadku korzystania z narzędzi innych niż grafitowe, np. ze stali żarowytrzymałej), a także ograniczenia sprzętowe wynikające z budowy danego urządzenia (głównie maksymalną moc urządzenia). Wytrzymywanie materiału w temperaturze spiekania wspomaga jego zagęszczanie, ale równocześnie prowadzi do rozrostu

ziaren, a także może prowadzić do przemian fazowych [107]. Technologia FAST/SPS znana jest z możliwości szybkiego zagęszczenia materiałów, co pozwala na ograniczenie rozrostu ziaren podczas spiekania. Ma to istotne znaczenie przy spiekaniu materiałów nanokrystalicznych, jako że umożliwia zachowanie bardzo drobnoziarnistej mikrostruktury materiałów [108]. W tym kontekście odpowiedni dobór czasu i temperatury spiekania ma kluczowe znaczenie.

- **Szybkość nagrzewania** – możliwość stosowania szybkiego nagrzewania (w odniesieniu do innych metod spiekania) w technologii FAST/SPS jest jednym z aspektów wyróżniających tą metodę spiekania. Dzięki wysokiej koncentracji energii oraz bezpośredniemu nagrzewaniu spiekane materiały możliwe jest osiągnięcie wysokiej szybkości nagrzewania, a co za tym idzie skrócenie czasu trwania całego procesu. Zgodnie z danymi literaturowymi maksymalna szybkość nagrzewania w technologii FAST/SPS wynosi $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [95, 100, 109]. Stosowanie szybkiego nagrzewania zmniejsza również ekspozycję spiekanej części na podwyższoną temperaturę, a co za tym idzie opóźnia rozrost ziaren. Niektóre badania wskazują na ułatwienie procesu zagęszczania przy zwiększonej szybkości nagrzewania [109]. Nieodłącznym aspektem związanym ze stosowaniem szybkiego nagrzewania jest jednak gradient temperatury na przekroju próbki. Wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania oraz wielkości (średnicy) próbki niejednorodność rozkładu temperatury rośnie, co bezpośrednio przekłada się na niejednorodność właściwości spiekane materiały.
- **Ciśnienie prasowania** – ma bezpośredni wpływ na zmianę ułożenia cząstek proszku oraz na rozbitcie aglomeratów (głównie w początkowym stadium spiekania), szczególnie w przypadku proszków nanometrycznych [110]. Zastosowanie wysokiego ciśnienia prasowania intensyfikuje proces zagęszczania, co może prowadzić do obniżenia temperatury spiekania. Korzyści płynące z wykorzystania ciśnienia prasowania rzędu kilkuset MPa mogą być szczególnie istotne przy redukcji porowatości resztkowej w ceramice transparentnej zwiększając jej przepuszczalność światła [111]. Ciśnienie prasowania może mieć również wpływ na przemiany fazowe podczas spiekania, np. jego zwiększenie może prowadzić do uprzywilejowanego powstawania danej odmiany alotropowej [112]. Możliwe do zastosowania wartości ciśnienia prasowania są ściśle powiązane z materiałem, z którego wykonane są narzędzia do spiekania.

W przypadku stosowania narzędzi wykonanych z grafitu, kompozytu WC-Co, stali narzędziowej W360, czy stopu molibdenu TZM maksymalne ciśnienie prasowania jest ograniczone odpowiednio do około 100 MPa, 400–500 MPa, 200–300 MPa i 200–400 MPa [113]. Wartości te jednak są ściśle powiązane ze stosowaną temperaturą spiekania.

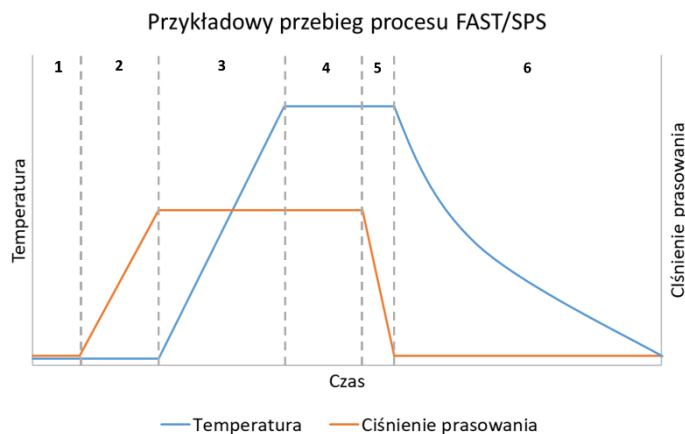
1.5.4. Przebieg procesu

Każdy proces spiekania może być podzielony na cztery główne części: zapewnienie atmosfery spiekania, zapewnienie pożądanych warunków spiekania (temperatura i ciśnienie), wytrzymanie materiału w określonej temperaturze i ciśnieniu (spiekanie) oraz powrót do stanu wyjściowego (odciążanie i chłodzenie). Poszczególne etapy procesu spiekania FAST/SPS omówiono na podstawie przedstawionego na Rys. 16. schematu:

- **Zapewnienie atmosfery spiekania** – jest zawsze pierwszym etapem procesu spiekania, który ma celu zapewnienie beztlenowych warunków w komorze spiekania. Po wypompowaniu powietrza z komory możliwe jest wypełnienie jej gazem obojętnym np. argonem, lub innym gazem ochronnym np. azotem. Jednak w większości przypadków proces realizowany jest w próżni.
- **Prasowanie** – najczęściej odbywa się na zimno, tj. przed rozpoczęciem etapu nagrzewania. W określonych przypadkach możliwe jest prasowanie po osiągnięciu temperatury spiekania lub jednoczesne prasowanie i nagrzewanie. Kolejność występowania tych dwóch etapów może mieć istotny wpływ na właściwości materiału spiekane.
- **Nagrzewanie** – realizowane jest z zachowaniem stałej szybkości nagrzewania lub podzielone jest na kilka podetapów różniących się od siebie dynamiką przyrostu temperatury. W przypadku spiekania próbek o znacznej średnicy (np. powyżej 60 mm) stosowanie zmniejszonej szybkości grzania pod koniec tego etapu korzystnie wpływa na jednorodność rozkładu temperatury w materiale, a także minimalizuje efekt przegrzania (tzw. *overshoot*) po osiągnięciu docelowej temperatury spiekania.
- **Spiekanie** – jako etap procesu spiekania rozumie się czas, w którym materiał przebywa w docelowej temperaturze spiekania i jest poddany docelowemu

ciśnieniu prasowania. Jest to czas, w którym stałość tych parametrów umożliwia ocenę dynamiki zagęszczania na podstawie ruchu stempla.

- **Odciążanie** – może być realizowane przy utrzymaniu temperatury spiekania lub równocześnie z chłodzeniem materiału. Pierwsza z wymienionych opcji pozwala na mniej dynamiczne zmiany naprężeń w materiale, co jest korzystne w przypadku spiekania materiałów podatnych na pękanie, np. ceramiki. Niekiedy korzystne jest utrzymanie ciśnienia prasowania przez cały etap chłodzenia i odciążenie w temperaturze otoczenia, wówczas jest to etap kończący cały proces.
- **Chłodzenie** – najczęściej odbywa się w sposób swobodny, szybkość chłodzenia jest wówczas wynikiem zdolności zestawu narzędziowego do przekazania ciepła do chłodzonych elektrod oraz wydajności układu chłodzącego. Spiekanie relatywnie niewielkich próbek (o średnicy poniżej 40 mm) wiąże się z dość gwałtownym spadkiem temperatury w pierwszych minutach etapu chłodzenia. Związany z tym gradient termiczny może prowadzić do pękania materiału. W takich przypadkach stosowane może być kontrolowane chłodzenie z niewielką szybkością chłodzenia (rzędu 10–50°C/min).



Rys. 16. Przykładowy przebieg procesu spiekania FAST/SPS: 1 – zapewnienie atmosfery spiekania, 2 – prasowanie, 3 – nagrzewanie, 4 – spiekanie, 5 – odciążanie, 6 – chłodzenie

Po każdym procesie realizowanym w próżni konieczne jest wyrównanie ciśnienia w komorze spiekania celem umożliwienia jej otwarcia. Nie jest to jednak czynność mająca jakikolwiek wpływ na przebieg procesu spiekania, a także nie odnosi się do wszystkich procesów. Nie została zatem ujęta w przedstawionym schemacie.

2. Motywacja podjęcia pracy

Rosnące globalne zapotrzebowanie na kobalt, w dużej mierze wynikające z intensywnego rozwoju sektora elektromobilności i produkcji akumulatorów litowo-jonowych, w połączeniu z jego udokumentowanym negatywnym wpływem na zdrowie człowieka – zwłaszcza w formie pyłu zawierającego WC-Co – oraz poważnymi zastrzeżeniami etycznymi związanymi z warunkami wydobycia w Demokratycznej Republice Konga, jednoznacznie wskazuje na konieczność poszukiwania materiałów alternatywnych. Zgodnie z cyklicznie aktualizowanymi raportami Komisji Europejskiej dotyczącymi surowców krytycznych, kobalt pozostaje jednym z kluczowych, a zarazem najbardziej problematycznych pierwiastków z punktu widzenia bezpieczeństwa dostaw i zrównoważonego rozwoju.

W kontekście zastosowań przemysłowych, szczególnie w obszarze materiałów narzędziowych do obróbki skrawaniem, kwestia ta nabiera szczególnego znaczenia. Konwencjonalne węgliki spiekane typu WC-Co wciąż dominują na rynku, co czyni tę grupę materiałów istotnym celem dla badań nad substytucją kobaltu. Ograniczenie jego udziału w kompozytach narzędziowych może przyczynić się nie tylko do poprawy bezpieczeństwa pracy, ale także do zwiększenia niezależności surowcowej i zgodności z priorytetami polityki materiałowej Unii Europejskiej.

W niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na opracowaniu technologii wytwarzania nowego typu bezkobaltowych materiałów narzędziowych przeznaczonych do obróbki skrawaniem. Jako obiecujący zamiennik dla tego metalu wskazano tytan, będący materiałem nietoksycznym i znacznie łatwiej dostępnym niż kobalt.

W pracy podjęto próbę opracowania technologii wytwarzania materiału narzędziowego na bazie proszków węgliku wolframu i tytanu, poprzez optymalizację parametrów wysokoenergetycznego mielenia kulowego oraz spiekania iskrowo-plazmowego. Zoptymalizowany proces pozwala na uzyskanie właściwości mechanicznych co najmniej porównywalnych z powszechnie stosowanymi węglnikami spiekany WC-Co, przy jednoczesnej eliminacji kobaltu. Podejście to wpisuje się w działania na rzecz ochrony zdrowia i środowiska, a także wspiera realizację zasad odpowiedzialności społecznej.

3. Metodyka prowadzonych prac

3.1. Koncepcja przeprowadzenia badań

Prace zostały rozpoczęte od scharakteryzowania materiałów wyjściowych. Następnie przeanalizowano wpływ parametrów procesu wysokoenergetycznego mielenia kulowego mieszaniny proszków węgla wolframu i tytanu na dynamikę zachodzących przemian fazowych. Na podstawie uzyskanych wyników badań dobrano końcowe parametry procesu mielenia, z wykorzystaniem których wytworzono materiał proszkowy przeznaczony do konsolidacji metodą FAST/SPS.

Pierwotną koncepcją była próba wytworzenia materiału narzędziowego o składzie fazowym typowym dla węglików spiekanych – metalicznej osnowy i węgla wolframu. Prace prowadzone w początkowej fazie były zatem skupione na możliwości wytworzenia materiału z zachowaniem metalicznej postaci tytanu. Po przeanalizowaniu wyników badań uzyskanych w tym etapie, podjęta została decyzja o kontynuowaniu prac, skupiając się na właściwościach mechanicznych wytwarzanych materiałów. W tym celu ponownie wyłoniono zestaw parametrów do przygotowania materiału proszkowego, a następnie przeprowadzono proces optymalizacji procesu spiekania. Po wytypowaniu najbardziej korzystnych parametrów procesów mielenia i spiekania scharakteryzowano wybrany wariant materiału narzędziowego. Kończącym etapem prowadzonych badań było wytworzenie prototypów płytki skrawającej i przeprowadzenie testów eksploatacyjnych w warunkach pracy narzędzia.

Wyniki zawarte w rozdziale 4 przedstawione zostały zgodnie z opisaną powyżej koncepcją, nie zaś według chronologii prowadzenia badań.

3.2. Materiały

Do prac badawczych zostały wykorzystane następujące materiały proszkowe:

- węgiel wolframu (WC) o czystości 99,5% i średniej wielkości cząstek (APS, z ang. *average particle size*) $<1 \mu\text{m}$ dostarczony przez firmę KAMB Import-Export,

- tytan (Ti) o czystości 99,5% i wielkości cząstek <45 μm (325 mesh) wyprodukowany przez Thermo Fisher Scientific,
- węgiel tytanu (TiC) o czystości 99,5% i APS <2 μm dostarczony przez firmę KAMB Import-Export,
- węgiel wanadu (VC) o czystości 99,5% i APS <2 μm dostarczony przez firmę KAMB Import-Export,
- węgiel chromu (Cr_3C_2) o czystości 99,5% i APS <2 μm dostarczony przez firmę KAMB Import-Export.

3.3. Metodyka badawcza

3.3.1. Przygotowanie materiałów proszkowych

Wysokoenergetyczne mielenie kulowe prowadzone było w młynie planetarnym Pulverisette 5 Premium Line (Fritsch, Niemcy) z wykorzystaniem mis o pojemności 250 ml i mielników (kul o średnicy 10 mm) wykonanych z kompozytu WC-12Co. W niniejszej pracy analizowano wpływ poszczególnych parametrów procesu mielenia, w tym: prędkości obrotowej w zakresie 200–500 obr/min, BPR w zakresie 10:1 i 5:1, czasu mielenia w zakresie od 5 min do 10 h, a także dodatku PCA. W wybranych procesach stosowano jako PCA kwas stearynowy oraz alkohol izopropylowy (izopropanol) w ilościach 1 i 5% mas. Jeśli nie zaznaczono inaczej proces mielenia prowadzony był na sucho (bez dodatku PCA) przy współczynniku BPR równym 10:1. Wszystkie operacje na materiałach proszkowych prowadzone były w ochronnej atmosferze argonu o klasie czystości 5.0 w komorze rękawicowej LABstar Pro (MBraun, Niemcy). Materiały proszkowe ważone były w komorze rękawicowej z zastosowaniem wagi laboratoryjnej PS 1000.R2 (Radwag, Polska). Alternatywnie, mieszaniny proszkowe były także poddane mieszaniu mechanicznemu w mieszalniku typu shaker Turbula T2F (WAB, Szwajcaria) z prędkością obrotową 60 obr/min przez 1 h.

3.3.2. Spiekanie FAST/SPS

Procesy spiekania materiałów proszkowych prowadzono w urządzeniu HP D 25-3 (FCT Systeme, Niemcy) w średniej próżni (0,05 mbar). Do spiekania używano narzędzi

wykonanych z ultra-drobnoziarnistego grafitu klasy 2334 (Mersen, Francja) oraz folii grafitowej o grubości 0,4 mm (Mersen, Francja). W wybranych procesach wykorzystano azotek boru w sprayu BOROFLON (Atal Grafiti, Włochy) w celu zapewnienia izolacji elektrycznej. Jako izolację termiczną użyto filcu grafitowego o grubości 10 mm (SGL Carbon, Niemcy).

3.3.3. Metody badawcze

Rozkład wielkości cząstek. Materiały proszkowe w stanie dostawy oraz wybrane warianty proszków po procesie mielenia poddane zostały badaniu rozkładu wielkości cząstek proszku metodą dyfrakcji laserowej z wykorzystaniem urządzenia Mastersizer 300 (Malvern PANalytical, Holandia). Pomiary przeprowadzono metodą na mokro z wykorzystaniem przystawki Hydro EV i ciekłego medium pomiarowego w postaci wody destylowanej. Celem rozbicia aglomeratów proszku materiał poddawano ciągłej sonikacji przy użyciu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz.

Dyfrakcja rentgenowska. Pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej prowadzone były z wykorzystaniem dyfraktometru Aeris (Malvern PANalytical, Holandia) wyposażonego w lampę z anodą miedzianą będącą źródłem promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$. Pomiary prowadzono w geometrii Bragga-Brentano w zakresie kątowym 2θ równym $30\text{--}90^\circ$, krokiem równym $0,0109^\circ$, czasem na krok równym 37,995 s. Analiza jakościowa otrzymanych dyfraktogramów przeprowadzona została z wykorzystaniem oprogramowania HighScore oraz bazy danych ICDD PDF-4+. Szerokości połówkowe pików (FWHM, z ang. *full width at half maximum*) zostały wyznaczone w oprogramowaniu do analizy danych Data Viewer (Malvern PANalytical, Holandia).

Gęstość. Badania gęstości przeprowadzono zgodnie z normą ISO 18754:2020 metodą ważenia hydrostatycznego z wykorzystaniem wagi laboratoryjnej EX225DM (OHAUS, Szwajcaria).

Twardość. Twardość Vickersa była mierzona przy użyciu twardościomierza FM-700 (Future-Tech, Japonia) z wykorzystaniem obciążenia 98,07 N zgodnie z normą ISO 6507-1:2023. Wartości twardości każdej próbki są wartością średnią z pięciu pomiarów.

Odporność na kruche pękanie. Analiza odporności na kruche pękanie prowadzona była w oparciu o współczynnik K_{IC} wyznaczony metodą Plamqvista (zgodnie z normą ISO 28079:2009) na podstawie pomiarów długości pęknięć radialnych wokół odcisków powstałych podczas badania twardości Vickersa. Wartości współczynnika K_{IC} dla każdej próbki są wartością średnią z pięciu pomiarów.

Nanoindentacja. Wyznaczenie modułu Younga w skali mikroskopowej możliwe było dzięki badaniu nanoindentacji wykonanemu z wykorzystaniem urządzenia Picodentor HM500 (Fischer, Niemcy) przy sile obciążającej 300 mN i czasie działania obciążenia 5 s. Wykonano 5 pomiarów, na podstawie których obliczono wartość średnią modułu Younga oraz odchylenie standardowe.

Badania ultradźwiękowe. Umożliwiły one wyznaczenie modułu Younga w skali makroskopowej. Do pomiaru czasów przejścia przez próbkę fal ultradźwiękowych podłużnych i poprzecznych stosowano defektoskop cyfrowy EPOCH 3 wyposażony w głowice szerokopasmowe oraz komputer PC z zainstalowanym specjalistycznym oprogramowaniem. Stałe sprężystości obliczono na podstawie prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w materiale próbki oraz jej gęstości z użyciem programu Modulus 1.0. oraz poniższego równania:

$$E = \rho * C_T^2 \frac{3C_L^2 - 4C_T^2}{C_L^2 - C_T^2}$$

gdzie:

E – moduł Younga, GPa,

C_L – prędkość fali podłużnej, km/s,

C_T – prędkość fali poprzecznej, km/s,

ρ – gęstość materiału, g/cm³.

Niepewność pomiaru była nie większa niż 2% wartości mierzonej.

Obserwacje mikroskopowe. Obserwacje mikrostruktury prowadzono wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy Inspect S (FEI, USA) wyposażony w detektor Octane Elect (EDAX, USA) oraz mikroskop Mira 3 (Tescan, Czechy) wyposażony w detektor EDS-UltimMax (Oxford Instruments, Wielka Brytania) oraz oprogramowanie Aztec Energy Live Standard. Obrazowanie SEM-EBDS wykonano stosując skaningowy

mikroskop elektronowy SU70 (Hitachi, Japonia) wyposażony w detektor EBSD eFlash HD (Bruker, USA). Obserwacje mikrostruktury i składu chemicznego na granicach ziaren przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego Spectra 200 (ThermoFisher, Holandia) wyposażonego w detektor EDS Super-X (ThermoFisher, Holandia).

Właściwości tribologiczne. Odporność na zużycie ściernie przeanalizowano na podstawie badań w konfiguracji kula-tarcza (z ang. *ball-on-disc*) na testerze tribologicznym T-21 (Łukasiewicz – ITEE, Polska) przy obciążeniu 40 N, prędkości obrotowej 200 obr/min i promieniu tarcia 8 mm. Testy prowadzone były do momentu osiągnięcia drogi tarcia równej 1000 m. Testy przeprowadzono w skojarzeniu materiałowym z kulą stalową ze stali łożyskowej 100Cr6 w temperaturze pokojowej, a także z kulą z azotku krzemu Si₃N₄ w temperaturze pokojowej oraz 700°C. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczony został współczynnik tarcia (CoF, z ang. *coefficient of friction*) oraz objętościowy wskaźnik zużycia (SWR, z ang. *specific wear rate*). Do obliczeń średniego współczynnika tarcia podczas każdego z testów wzięto pod uwagę wyniki zebrane po początkowym okresie dotarcia pary tarczej (około 20 m drogi tarcia). Objętość zużytego materiału została obliczona na podstawie gęstości materiału oraz różnicy masy próbki przed i po teście, zmierzonej z wykorzystaniem wagi laboratoryjnej EX225DM (OHAUS, Szwajcaria). Wyznaczone właściwości tribologiczne są uśrednionymi wartościami z trzech testów. Do obliczeń wykorzystano następujący wzór:

$$SWR = \frac{VL}{F * SD}$$

gdzie:

SWR – objętościowy wskaźnik zużycia,

VL – objętość ubytku materiału (z ang. *volume loss*), mm³,

F – obciążenie, N,

SD – droga tarcia (z ang. *sliding distance*), m.

3.3.4. Testy eksploatacyjne

Celem weryfikacji przydatności opracowanego materiału narzędziowego wytworzono prototypy płytek skrawających o geometrii RNGN1204T01220. Są to płytki okrągłe o średnicy 12,7 mm i grubości 4,76 mm. Ponadto płytki te posiadają fazę wzmacniającą krawędź skrawającą o szerokości nominalnej 0,12 mm i kącie pochylenia względem powierzchni natarcia równym -20° .

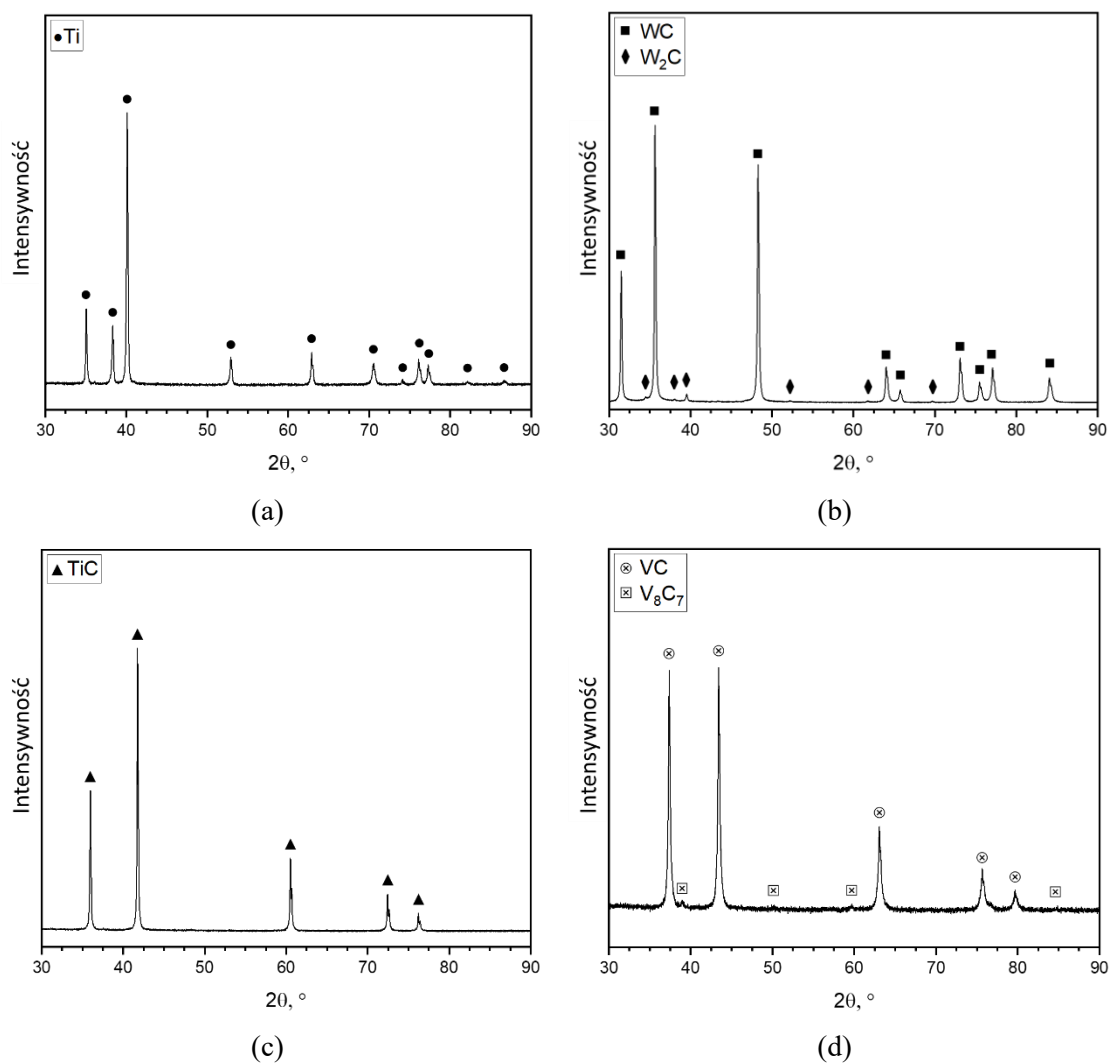
Ocenę właściwości skrawnych płytek dokonano podczas toczenia wzdłużnego wałka ze stali 1.0503 (C45) o twardości 220 HB. Sprawdzano charakter zużycia i jego wielkość na powierzchni przyłożenia (parametr VB_C wg normy PN-ISO 3685:1996) za pomocą mikroskopu warsztatowego; na tej podstawie określano trwałość ostrza jako czas jego pracy do uzyskania wartości starcia $VB_C = 0,3$ mm. Mierzono także chropowatość powierzchni obrobionej (parametr R_a i R_z) za pomocą profilometru Hommel Tester T1000E (HommelWerke, Niemcy). Jako narzędzie referencyjne wykorzystano płytkę z węgla spiekane WC-Co, gat. H10S (o zawartości kobaltu równej 4,5% mas.) o takiej samej geometrii, RNGN1204T01220, jak testowane płytki. Płytki zamocowane zostały w oprawce nożowej składanej z uchwytem tradycyjnym typu CRDNN 2525M 12-ID (Sandvik Coromant, Szwecja) na płytce typu RNGN 120404 z opcjonalną płytką podporową oraz dodatkowymi podkładkami do mocowania płytek o różnych grubościach. Próby skrawania przeprowadzono na sterowanym numerycznie centrum tokarsko-frezarskim typu NL2000SY (DMG Mori Seiki, Japonia). Testy eksploatacyjne prowadzono na sucho (bez użycia chłodziwa) z zastosowaniem następujących parametrów:

- prędkość skrawania, $V_c = 120$ m/min,
- posuw, $f = 0,10$ mm/obr,
- głębokość skrawania, $a_p = 0,5$ mm.

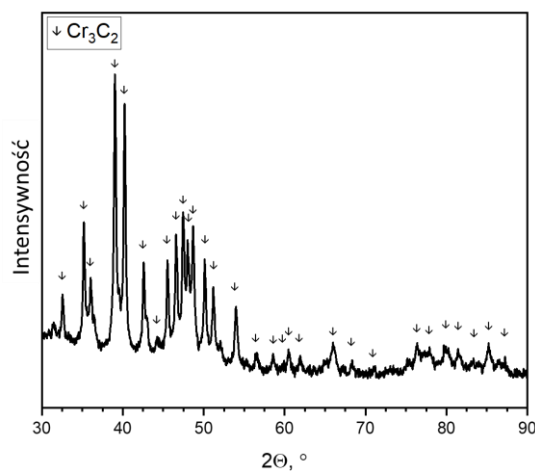
4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Charakteryzacja materiałów wyjściowych

Wyjściowe materiały proszkowe poddane zostały badaniu składu fazowego celem weryfikacji ich jakości w odniesieniu do czystości fazowej (Rys. 17.).



Rys. 17. Dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowych materiałów proszkowych: Ti (a), WC (b), TiC (c), VC (d) oraz Cr_3C_2 (e)

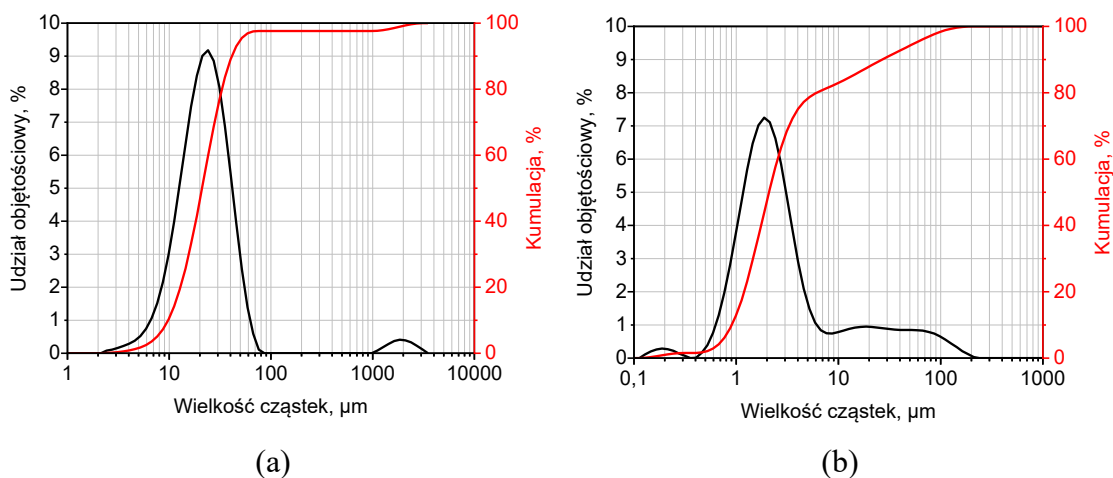


(e)

cd. Rys. 17. Dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowych materiałów proszkowych: Ti (a), WC (b), TiC (c), VC (d) oraz Cr_3C_2 (e)

Rys. 17. przedstawia dyfraktogramy proszków Ti, WC, TiC, VC oraz Cr_3C_2 . W większości przypadków badanie XRD wykazało jednofazowy skład materiałów, jednakże w przypadku proszków WC oraz VC wykazano obecność zanieczyszczenia w postaci węglików o innej stechiometrii. Były to odpowiednio węgliki W_2C oraz V_8C_7 , których obecność wynika z procesu produkcji węglików WC i VC.

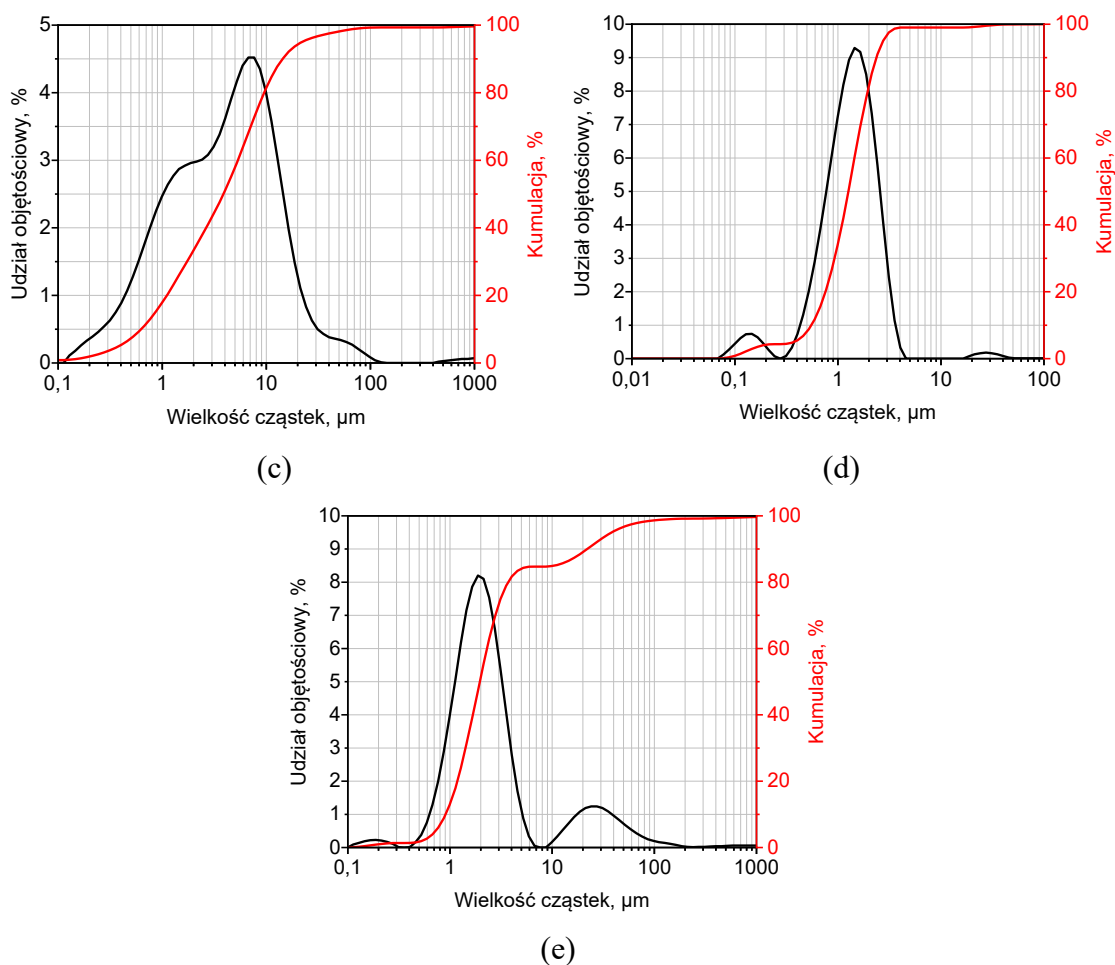
Wykorzystując metodę dyfrakcji laserowej wyznaczono również rozkład wielkości cząstek materiałów proszkowych. Wyniki tych badań przedstawia Rys. 18. W Tab. 4. zebrano wielkości charakterystyczne D_{10} , D_{50} i D_{90} oznaczające średnicę cząstek proszku, poniżej której znajduje się odpowiednio 10%, 50% i 90% wszystkich badanych cząstek.



(a)

(b)

Rys. 18. Krzywe rozkładu wielkości cząstek proszków: Ti (a), WC (b), TiC (c), VC (d) oraz Cr_3C_2 (e)



cd. Rys. 18. Krzywe rozkładu wielkości cząstek proszków: Ti (a), WC (b), TiC (c), VC (d) oraz Cr_3C_2 (e)

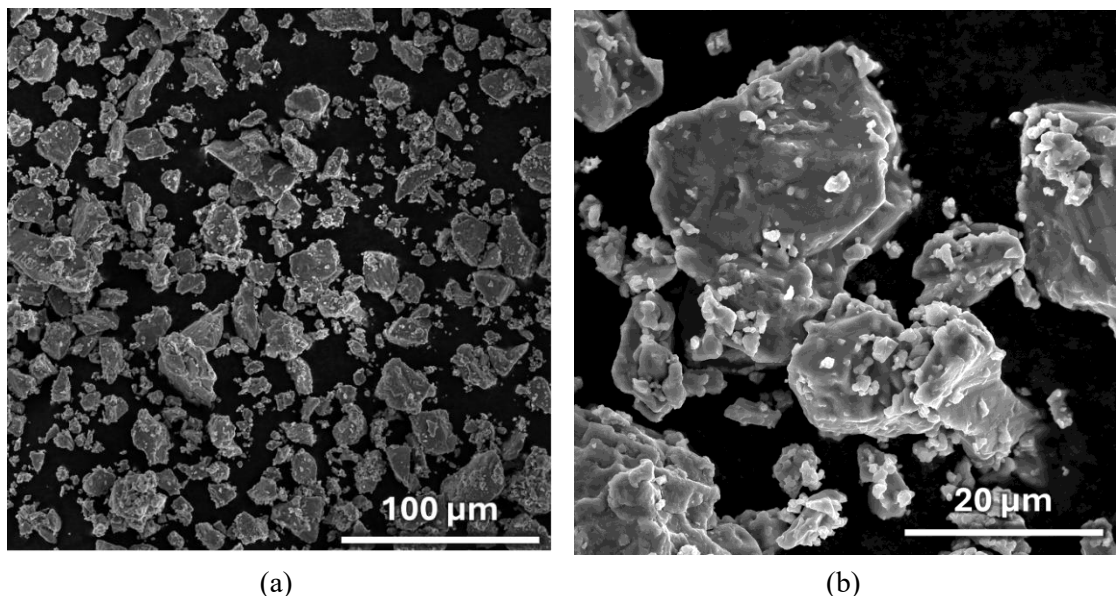
Tab. 4. Wyniki rozkładu wielkości cząstek proszków wyjściowych

Material	D_{10} , μm	D_{50} , μm	D_{90} , μm
Ti	11,10	23,90	47,10
WC	1,03	2,38	30,40
TiC	0,71	4,40	16,30
VC	0,63	1,43	2,69
Cr_3C_2	1,03	2,22	25,00

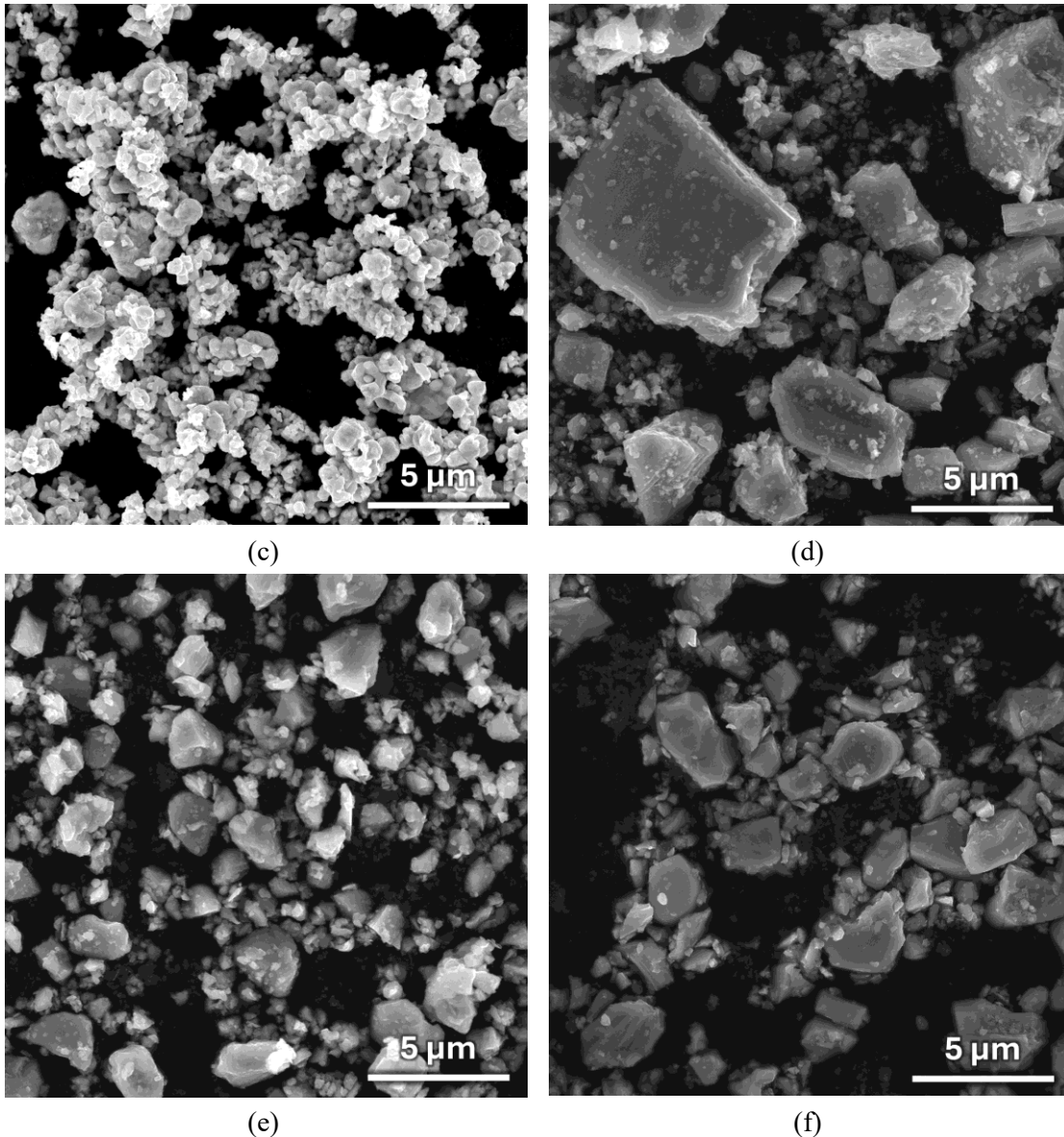
Zgodnie z deklaracją producenta proszku Ti wielkość jego cząstek wynosi poniżej 45 μm , cząstki powyżej tego rozmiaru stanowią bardzo niewielką część, o czym świadczy wartość D_{90} zbliżona do deklarowanej maksymalnej wielkości cząstek proszku. Uzyskany wynik spowodowany jest częściową aglomeracją cząstek proszku, co

potwierdza wykres rozkładu wielkości cząstek (Rys. 18a.), na którym widoczna jest frakcja cząstek (aglomeratów) o wielkości rzędu 1–2 mm. W przypadku proszków WC, TiC oraz Cr₃C₂ wyznaczone wielkości charakterystyczne D₅₀ wskazują na większą od deklarowanej średnią wielkość cząstek. Wartość ta może być jednak nieznacznie zaburzona przez tendencję do aglomeryzacji, co skutkuje obecnością frakcji proszku o wyraźnie większej wielkości, rzędu kilkudziesięciu µm. Potwierdza to wartość parametru D₉₀, która jest kilkakrotnie większa od wartości D₅₀. Spośród wszystkich przeanalizowanych materiałów, proszek VC cechuje się najmniejszą skłonnością do aglomeryzacji oraz najwęższym zakresem wielkości cząstek. Odzwierciedla to zbliżona wartość wielkości charakterystycznych D₁₀, D₅₀ oraz D₉₀.

Przeprowadzone obserwacje SEM pozwoliły scharakteryzować morfologię proszków (Rys. 19.).



Rys. 19. Mikrofotografie SEM ukazujące morfologię proszków wyjściowych: Ti (a i b), WC (c), TiC (d), VC (e), Cr₃C₂ (f)



cd. Rys. 19. Mikrofotografie SEM ukazujące morfologię proszków wyjściowych: Ti (a i b), WC (c), TiC (d), VC (e), Cr_3C_2 (f)

Wykorzystywane w badaniach proszki węglików charakteryzują się typową dla tej grupy materiałów nieregularną i ostro-krawędziową postacią. Morfologia proszku tytanu wynika z najpowszechniej stosowanej metody jego produkcji, jaką jest metoda Krolla. W wyniku procesu redukcji chlorku tytanu (TiCl_4) magnezem (Mg) powstaje gąbka tytanowa, która następnie jest rozdrabniana do postaci proszku [114]. Na skutek zastosowanej metody wytwarzania zaobserwować można obecność znacząco mniejszych cząstek proszku widocznych przy zastosowaniu większego powiększenia (Rys. 19b.).

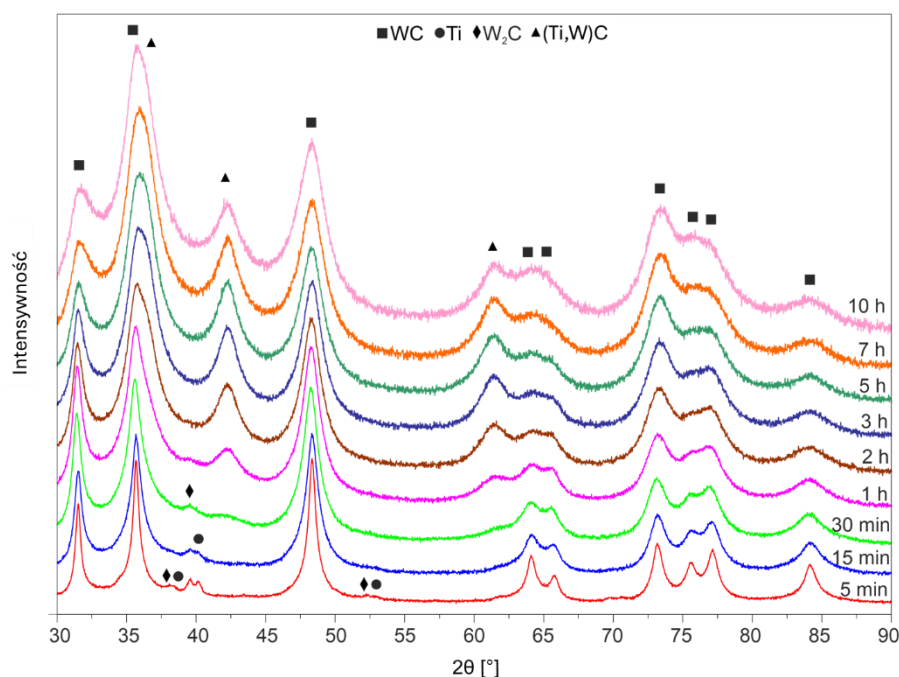
4.2. Wysokoenergetyczne mielenie kulowe

Do prac prowadzonych w zakresie wysokoenergetycznego mielenia kulowego proszku WC-Ti wytypowano dwa warianty składu chemicznego różniące się zawartością tytanu. Składy te wybrano na podstawie wcześniej prowadzonych prac nad spiekanymi materiałami WC-Ti [58]. Szczegółowe informacje dotyczące składu chemicznego przedstawia Tab. 5.

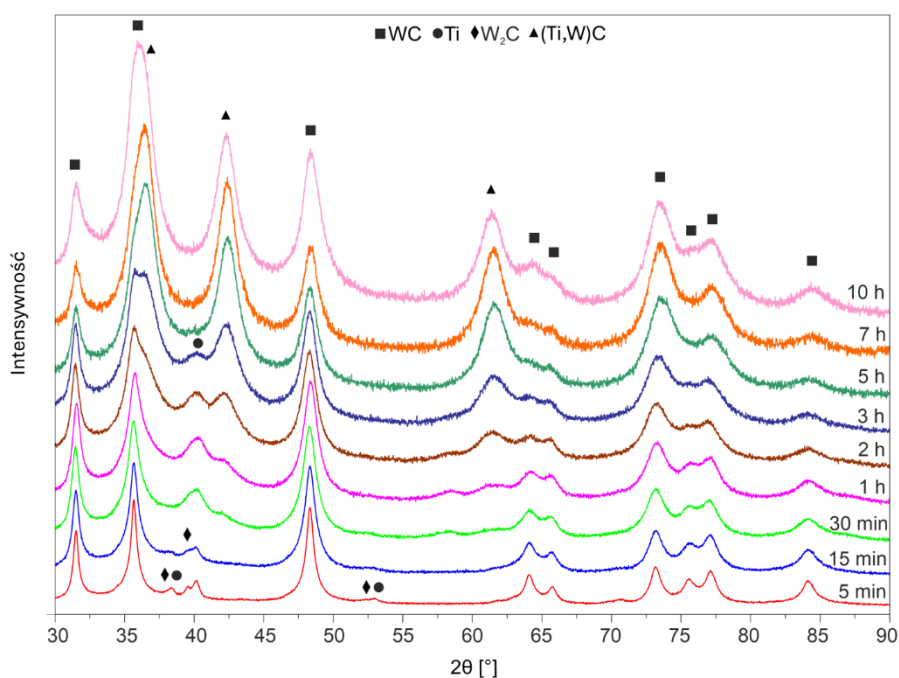
Tab. 5. Skład chemiczny mieszanin proszkowych WC-Ti z uwzględnieniem udziału masowego, objętościowego i molowego

Oznaczenie materiału	Udział masowy, %		Udział objętościowy, %		Udział molowy, %	
	WC	Ti	WC	Ti	WC	Ti
WC-5Ti	95	5	84,6	15,4	82,3	17,7
WC-15Ti	85	15	62,0	38,0	58,1	41,9

Badania rozpoczęto od analizy zmian fazowych zachodzących w materiale wraz z przebiegiem procesu mielenia. Stosując prędkość obrotową równą 500 obr/min oraz BPR 10:1 przeprowadzono proces mielenia na sucho (bez dodatku PCA) w czasie od 5 min do 10 h (Rys. 20. i Rys. 21.).



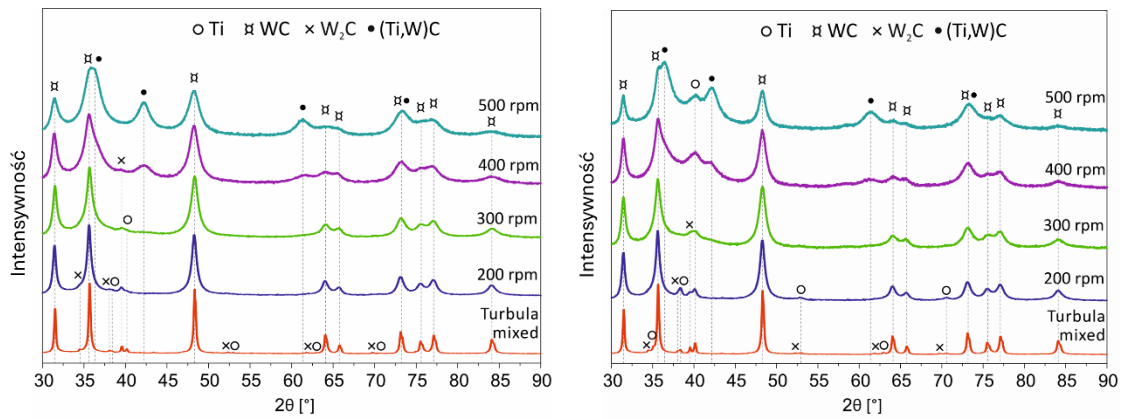
Rys. 20. Dyfraktogramy rentgenowskie proszku WC-5Ti poddanego wysokoenergetycznemu mieleniu w czasie od 5 min do 10 h



Rys. 21. Dyfraktogramy rentgenowskie proszku WC-15Ti poddanego wysokoenergetycznemu mieleniu w czasie od 5 min do 10 h

Wraz z postępowaniem procesu mielenia dochodzi do dyfuzji węgla i utworzenia węglika na bazie TiC będącego roztworem wolframu w węglu tytanu. W istocie węgiel ten jest węglikiem złożonym $(\text{Ti}_{1-x}, \text{W}_x)\text{C}$ o stechiometrii zależnej od stopnia zachodzących zmian. Celem uproszczenia w dalszej części pracy faza ta określana jest jako węgiel $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$. W wyniku zachodzących zmian węgiel W_2C zanika w pierwszej godzinie mielenia. Dochodzi również do rozdrobnienia struktury krystalicznej materiału proszkowego, o czym świadczy poszerzenie pików na dyfraktogramach rentgenowskich. Finalną strukturą fazową w przypadku obu analizowanych materiałów po 10 h mielenia jest mieszanina węglików WC oraz $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$.

Wpływ prędkości obrotowej na dynamikę przemian fazowych oceniono poddając mieleniu na sucho materiały WC-5Ti i WC-15Ti przez czas 3 h. Uzyskane wyniki odniesiono do próbek referencyjnych w postaci proszków poddanych mieszaniu w mieszalniku Turbula przez 1 h (Rys. 22.).



(a)

(b)

Prędkość obrotowa	FWHM-WC (101), °
Mieszalnik Turbula	0,254
200 obr/min	0,541
300 obr/min	0,763
400 obr/min	1,068
500 obr/min	1,338

(c)

Prędkość obrotowa	FWHM-WC (101), °
Mieszalnik Turbula	0,253
200 obr/min	0,548
300 obr/min	0,775
400 obr/min	0,892
500 obr/min	0,897

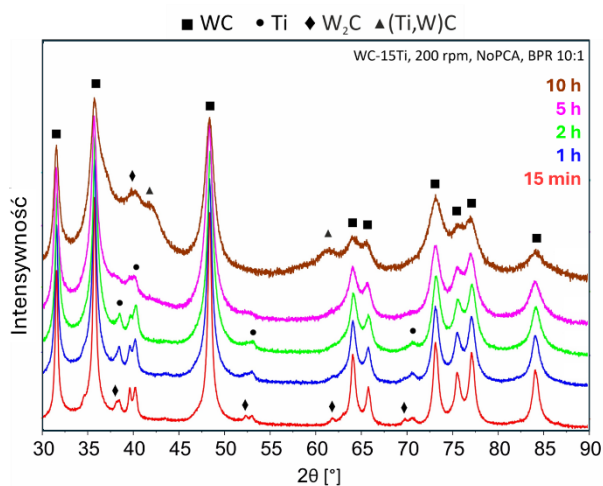
(d)

Rys. 22. Dyfraktogramy rentgenowskie materiału WC-5Ti (a) oraz WC-15Ti (b) po 3 h mielenia przy zastosowaniu prędkości mielenia od 200 do 500 obr/min oraz po wymieszaniu na mieszalniku Turbula wraz z zestawieniem szerokości połówkowych piku fazy WC pochodzącego od rodziny płaszczyzn (101) w materiale WC-5Ti (c) oraz WC-15Ti (d)

Zwiększenie prędkości obrotowej podczas mielenia poskutkowało intensyfikacją zmian zachodzących w materiale. W przypadku proszku WC-5Ti mielenie przy zastosowaniu 200 i 300 obr/min nie wprowadziło znaczących zmian fazowych, natomiast wykorzystanie 400 obr/min spowodowało powstanie węglika (Ti,W)C. Dalszy wzrost prędkości obrotowej – do 500 obr/min – doprowadził do zaniku pików świadczących o obecności węglika W_2C i otrzymania dwufazowego materiału węglkowego złożonego z WC i (Ti,W)C. Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku mielenia mieszaniny proszkowej WC-15Ti, jednakże w przypadku większej zawartości tytanu, potrzeba więcej czasu aby przereagował on w całości. Po 3 h procesu prowadzonego przy 500 obr/min pewna część tego pierwiastka pozostała w swojej metalicznej postaci. Pomimo zbliżonego składu fazowego obydwu badanych materiałów warto zwrócić uwagę na większy udział fazy (Ti,W)C w materiale o większej zawartości tytanu.

Zastosowana prędkość obrotowa podczas mielenia wpływa również na dynamikę rozdrobnienia struktury krystalicznej, co ocenić można analizując szerokość połówkową pików. Podczas gdy w większości przypadków analizie poddawany jest pik o największej intensywności, w prowadzonych badaniach zdecydowano się na analizę pików WC odpowiadającego rodzinie płaszczyzn (101), zlokalizowanej przy kącie 2Θ ok. $48,3^\circ$, jako że jest to pik niepokrywający się swoim położeniem z inną fazą występującą w układzie. W przypadku mielenia proszku WC-5Ti zwiększenie prędkości obrotowej prowadzi nie tylko do szybszych zmian fazowych, ale również do intensywniejszego rozdrobnienia struktury krystalicznej, o czym świadczy rosnące poszerzenie pików wraz ze wzrostem tego parametru procesowego. W zakresie do 300 obr/min rozdrobnienie obydwu materiałów postępuje analogicznie. Jednakże podczas dalszego wzrostu prędkości obrotowej w przypadku mielenia WC-15Ti dalsze poszerzenie pików nie jest tak znaczące jak w materiale o mniejszej zawartości Ti.

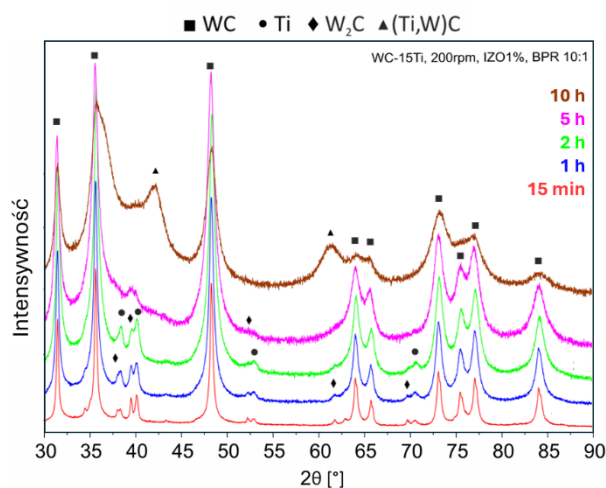
Ocena wpływu PCA na dynamikę zmian fazowych i rozdrobnienia struktury krystalicznej mielonych materiałów została przeprowadzona podczas mielenia proszku WC-15Ti przy 200 obr/min. Przeanalizowano dyfraktogramy rentgenowskie po mieleniu w czasie od 15 min do 10 h. Jako PCA użyto alkoholu izopropylowego (ozn. IZO) oraz kwasu stearynowego (ozn. SA, z ang. *stearic acid*) w ilościach 1 i 5% mas. Ze względu na znaczne zanieczyszczenie komory spiekania w przypadku stosowania kwasu stearynowego – co zostało wykazane w prowadzonych równoległe procesach optymalizacji procesu FAST/SPS – zrezygnowano ze stosowania tego PCA w większej zawartości. Otrzymane wyniki zestawiono z danymi otrzymanymi w wyniku analogicznego procesu mielenia prowadzonego na sucho (ozn. NoPCA) – przedstawione one zostały na Rys. 23.



(a)

Czas mielenia	FWHM-WC (101), °
15 min	0,356
1 h	0,453
2 h	0,555
5 h	0,705
10 h	0,964

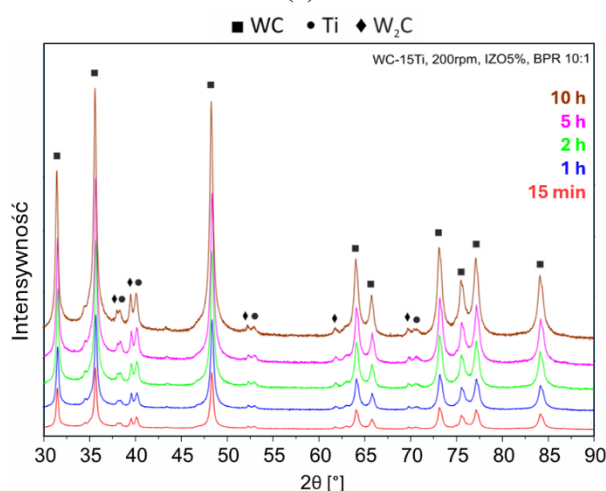
(b)



(c)

Czas mielenia	FWHM-WC (101), °
15 min	0,271
1 h	0,403
2 h	0,509
5 h	0,712
10 h	1,025

(d)

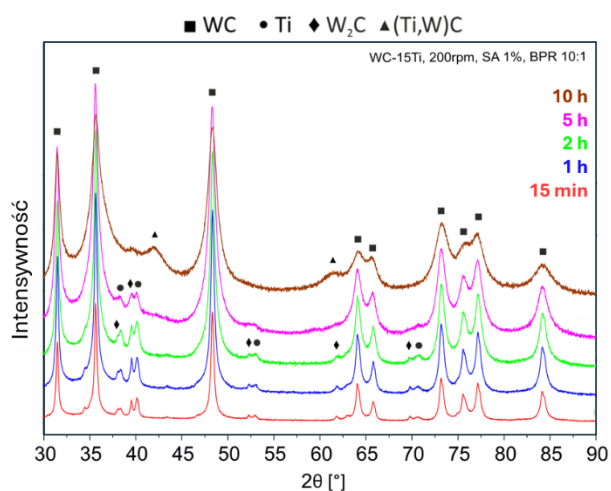


(e)

Czas mielenia	FWHM-WC (101), °
15 min	0,273
1 h	0,287
2 h	0,292
5 h	0,296
10 h	0,305

(f)

Rys. 23. Dyfraktogramy rentgenowskie i szerokości połówkowe dla proszku WC-15Ti poddanemu mieleniu przy 200 obr/min bez dodatku PCA (a i b), oraz z dodatkiem PCA w postaci: 1% mas. izopropanolu (c i d), 5% mas. izopropanolu (e i f) oraz 1% mas. kwasu stearynowego (g i h)



(g)

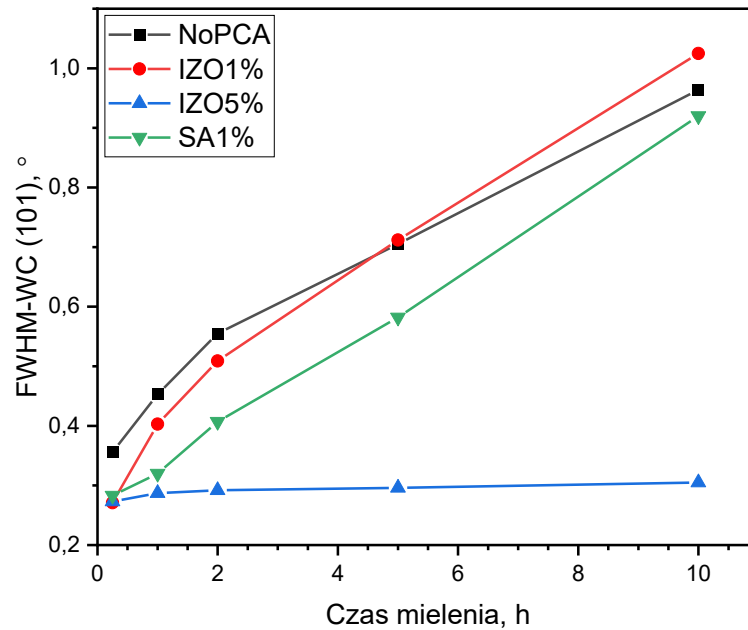
Czas mielenia	FWHM-WC (101), °
15 min	0,283
1 h	0,320
2 h	0,407
5 h	0,582
10 h	0,920

(h)

cd. Rys. 23. Dyfraktogramy rentgenowskie i szerokości połówkowe dla proszku WC-15Ti poddanemu mieleniu przy 200 obr/min bez dodatku PCA (a i b), oraz z dodatkiem PCA w postaci: 1% mas. izopropanolu (c i d), 5% mas. izopropanolu (e i f) oraz 1% mas. kwasu stearynowego (g i h)

Zgodnie z przewidywaniami obecność PCA znacząco wpływa na dynamikę zachodzących w układzie zmian fazowych. Analizując skład fazowy materiału WC-15Ti w trakcie mielenia, zauważyć można silniejszy wpływ kwasu stearynowego na zahamowanie powstawania nowych faz, w porównaniu do tej samej ilości izopropanolu. Zastosowanie PCA w postaci SA 1% spowodowało późniejsze utworzenie się węglika (Ti,W)C, którego piki można zaobserwować dopiero po 10 h mielenia. W przypadku zastosowania izopropanolu w ilości 5% mas. doszło do całkowitego powstrzymania zmian fazowych, w wyniku czego dyfraktogramy nie różnią się znacząco od siebie niezależnie od czasu mielenia. Co istotne, analizowane warianty użycia PCA nie spowodowały zmian w kontekście rodzaju powstających faz, a jedynie wpływały na ich dynamikę.

Wpływ dodatku na rozdrobnienie struktury krystalicznej zobrazowany został poprzez zmianę szerokości połówkowej w funkcji czasu mielenia dla poszczególnych warunków mielenia w odniesieniu do użytego PCA (Rys. 24.).



Rys. 24. Poszerzenie piku WC (101) w funkcji czasu mielenie przy zastosowaniu różnych wariantów PCA dla mielenia proszku WC-15Ti przy 200 obr/min

Zmiana energii powierzchniowej cząstek proszku w wyniku dodatku PCA pozwala zachować równowagę pomiędzy procesami zgrzewania na zimno cząstek i ich pęknięcia. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie większego rozdrobnienia, a także zwiększenie uzysku mielonego materiału na skutek ograniczenia jego przywierania do powierzchni mis i mielników. Zostało to wykazane m.in. dla proszków Mg-Al przez Lu i Zhanga [115]. W przypadku mielenia proszków WC-Ti zmniejszony uzysk zaobserwowano jedynie podczas mielenia na sucho przez czas 10 h. Dodatek izopropanolu i kwasu stearynowego w ilości 1% mas. spowodował nieznaczne spowolnienie procesu rozdrabniania, przy czym wpływ kwasu stearynowego był większy niż izopropanolu. Warty uwagi jest fakt, że w przypadku 1% mas. dodatku izopropanolu mielenie przez 10 h poskutkowało osiągnięciem większego rozdrobnienia niż w przypadku mielenia na sucho. Użycie PCA w postaci izopropanolu w ilości 5% mas. niemal całkowicie zahamowało proces rozdrabniania, skutkując pomijalnym poszerzeniem piku rzędu $0,03^\circ$.

Mając na uwadze powyższą analizę, w szczególności wpływ na dynamikę zachodzących zmian fazowych i rozdrobnienia, a także wpływ PCA na uzysk oraz możliwość potencjalnego zanieczyszczenia (wpływu na skład chemiczny), dowiedziono iż stosowanie PCA w badanym przypadku jest uzasadnione jedynie dla prowadzenia procesu mielenia przez minimum 10 h. Spośród analizowanych wariantów,

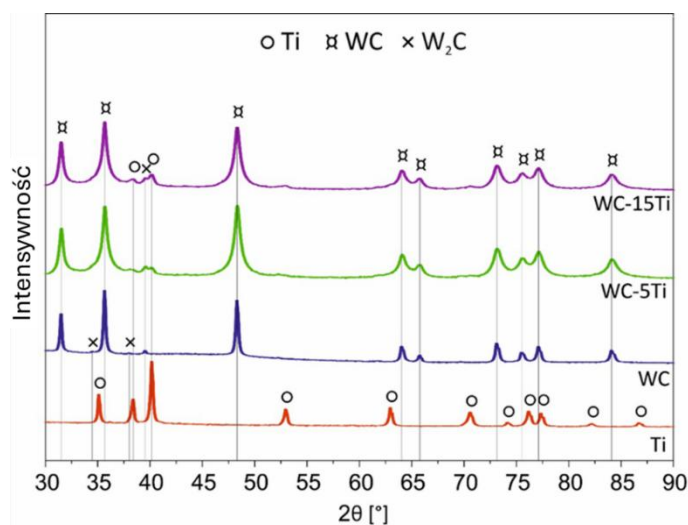
najkorzystniejszym jest użycie alkoholu izopropylowego w ilości 1% mas. Prowadzenie procesu mielenia przez krótszy czas nie wymaga stosowania dodatku PCA. W niniejszej pracy wykorzystywano maksymalny czas mielenia równy 3 h, zdecydowano się zatem na stosowanie mielenia na sucho.

4.3. Spiekanie FAST/SPS z maksymalną szybkością nagrzewania

Do pierwszych prac mających na celu wytworzenie materiału narzędziowego z metaliczną osnową tytanu wytypowano materiały proszkowe o zawartości 5 i 15% mas. Ti poddane krótkiemu procesowi mielenia (Tab. 6.). Przygotowanie mieszaniny proszkowej w ten sposób miało na celu wymieszanie materiałów przy jednoczesnym uniknięciu zmian fazowych wiążących się ze zmniejszeniem udziału metalicznego tytanu w materiale proszkowym. Obecność tytanu w jego metalicznej postaci została potwierdzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 25.).

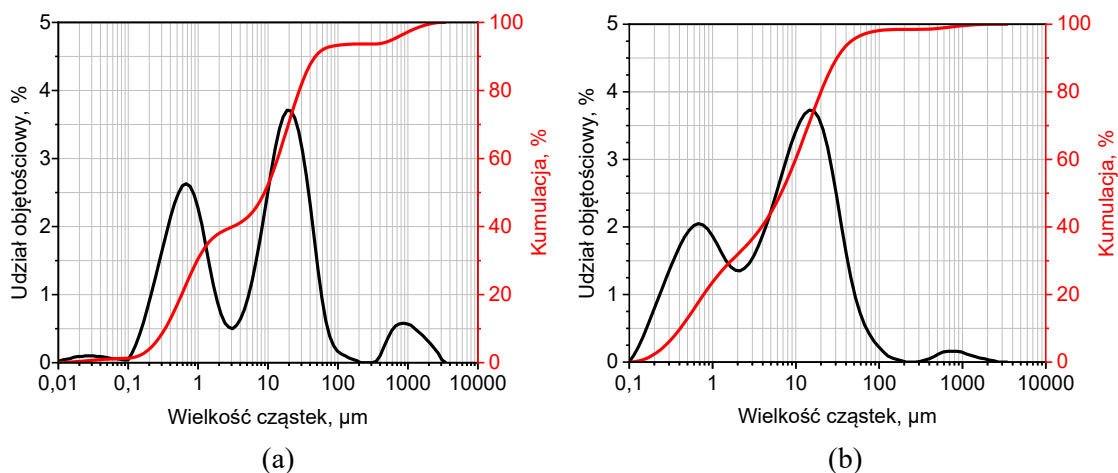
Tab. 6. Parametry procesu HEBM zastosowane do przygotowania materiału proszkowego do pierwszych prób spiekania FAST/SPS

Czas mielenia	Prędkość obrotowa	Dodatek PCA	Współczynnik BPR
5 min	500 obr/min	Brak (mielenie na sucho)	10:1



Rys. 25. Dyfraktogramy rentgenowskie mieszanin proszkowych WC-5Ti i WC-15Ti po 5 min mielenia wraz z materiałami wyjściowymi WC i Ti

Celem scharakteryzowania wpływu przeprowadzonego procesu mielenia na rozdrobnienie materiałów proszkowych wykonano pomiary rozkładu wielkości cząstek. Wyniki tych pomiarów przedstawia Rys. 26 i Tab. 7.



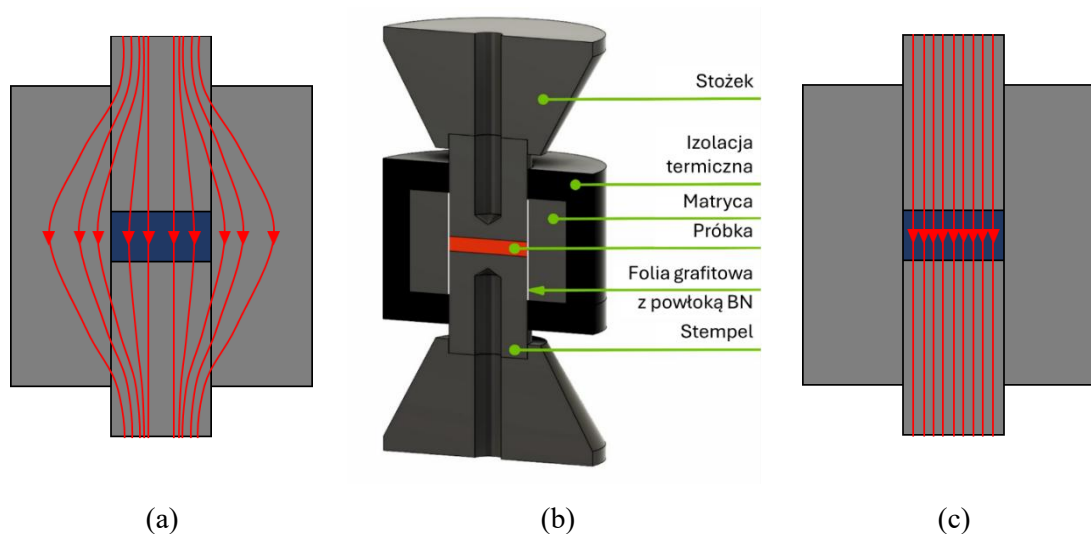
Rys. 26. Krzywe rozkładu wielkości cząstek proszków WC-5Ti (a) i WC-15Ti (b) poddanych procesowi mielenia przez 5 min

Tab. 7. Wyniki rozkładu wielkości cząstek proszków WC-5Ti i WC-15Ti poddanych procesowi mielenia przez 5 min

Material	D ₁₀ , μm	D ₅₀ , μm	D ₉₀ , μm
WC-5Ti	0,38	10,10	54,10
WC-15Ti	0,47	7,54	35,30

Obydwa analizowane materiały charakteryzują się bimodalnym rozkładem wielkości cząstek z frakcją cząstek submikronowych oraz dominującą frakcją o wielkości cząstek rzędu 10–20 μm. Warto zwrócić uwagę na większy poziom rozdrobnienia materiału proszkowego o większej zawartości tytanu (a więc proszku o większych cząstkach), o czym świadczą mniejsze wartości charakterystyczne D₁₀, D₅₀ oraz D₉₀, niż w przypadku materiału WC-5Ti. W procesie wysokoenergetycznego mielenia kulowego zachodzą równocześnie procesy zgrzewania na zimno cząstek proszku (proces ten odpowiada za zwiększanie wielkości cząstek) oraz ich pęknięcia (co z kolei prowadzi do zmniejszenia wielkości cząstek). Uzyskanie większego rozdrobnienia cząstek w przypadku większej zawartości tytanu może świadczyć o ograniczonym udziale procesu zgrzewania na zimno i/lub zintensyfikowanym procesie pęknięcia cząstek umocnionych przez odkształcenie plastyczne w przypadku większego udziału plastycznej fazy metalicznej w wyjściowym materiale proszkowym.

Podjęte próby ograniczenia przemian fazowych podczas spiekania celem zachowania metalicznej postaci tytanu wymagały przeprowadzenia procesu zagęszczania w możliwie krótkim czasie. Z tego względu przeprowadzono serię procesów z maksymalną szybkością nagrzewania oraz krótkim czasem spiekania rzędu kilku minut. W celu uzyskania największych możliwych szybkości nagrzewania zmodyfikowano zestaw narzędziowy służący do spiekania poprzez zastosowanie dodatkowej izolacji termicznej oraz dodatek azotku boru na folii grafitowej. Filc grafitowy o małym współczynniku przewodności cieplnej umieszczony na powierzchniach czołowych matrycy pozwolił na ograniczenie strat ciepła podczas nagrzewania. Ponadto przyczynił się do zwiększenia równomiernego rozkładu temperatury w zestawie narzędziowym. Na powierzchni czołowej stempli oraz pomiędzy stemplami i spiekającym materiałem, a wewnętrznymi ściankami matrycy w większości procesów umieszczana jest folia grafitowa. Jej zadaniem jest ograniczenie przywierania materiału spiekanego do powierzchni narzędzi (zwiększając ich trwałość) oraz zwiększenie przewodności elektrycznej na powierzchni styku poszczególnych elementów zestawu narzędziowego. Modyfikacja powierzchni folii grafitowej znajdującej się przy wewnętrznych ściankach matrycy poprzez pokrycie jej nieprzewodzącym prąd elektryczny azotkiem boru zmienia sposób przepływu prądu przez zestaw narzędziowy. Ograniczenie możliwości przepływu prądu w taki sposób skutkuje znaczącym zwiększeniem gęstości prądu przepływającego przez spiekany materiał (Rys. 27.). Powoduje to znaczący wzrost ilości ciepła generowanego w materiale proszkowym.



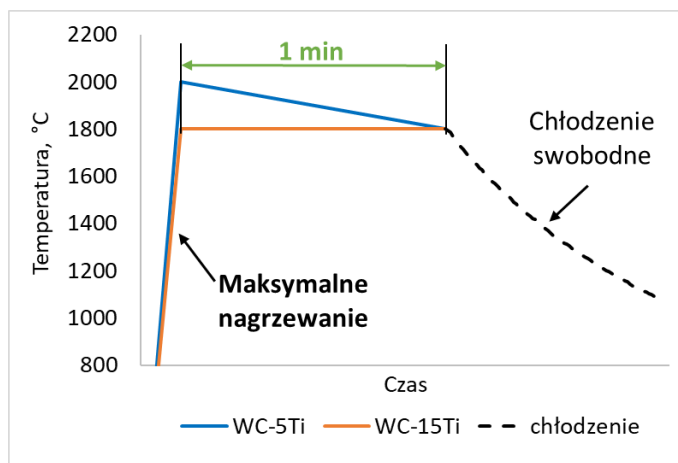
Rys. 27. Schematyczny przepływ prądu (czerwone strzałki) przez konwencjonalny zestaw narzędziowy (a), zmodyfikowany zestaw narzędziowy (b), schematyczny przepływ prądu przez zmodyfikowany zestaw narzędziowy

Uzyskanie możliwie szybkiego nagrzewania było możliwe również dzięki odpowiedniemu zaprogramowaniu procesu spiekania. Szybkość nagrzewania podczas procesu FAST/SPS w większości przypadków definiuje się poprzez określenie końcowej temperatury w zadanym czasie, co ostatecznie przekłada się na zaprogramowaną szybkość nagrzewania. W prowadzonych pracach zastosowano odmienne podejście polegające na określeniu jedynie temperatury końcowej etapu nagrzewania i zrealizowaniu nagrzewania wykorzystując całą dostępną moc urządzenia. Poza ograniczeniami sprzętowymi, na efektywną moc modułu nagrzewania wpływ ma stosunek $t_{on}:t_{off}$, czyli stosunek czasu trwania impulsów i przerwy pomiędzy nimi (wyrażony w ms). Jednymi ze spotykanych w literaturze wartościami $t_{on}:t_{off}$ są 15:3, 125:5, 4:6, 8:2, 3:1, czy też 6:4 [106, 116-118]. W prowadzonych badaniach zastosowano czas trwania impulsów równy 20 ms z długością przerwy pomiędzy impulsami na poziomie 1 ms. Relatywnie wysoki stosunek $t_{on}:t_{off}$ pozwolił na efektywne wykorzystanie około 95% mocy grzewczej urządzenia.

W przeprowadzonym procesie optymalizacji spiekania materiałów WC-5Ti i WC-15Ti wskazano najbardziej obiecujące parametry w odniesieniu do uzyskanych właściwości mechanicznych – twardości i odporności na kruche pękanie. Jednocześnie, istotnym czynnikiem wpływającym na finalny dobór parametrów było uzyskane zagęszczenie materiału proszkowego. Parametry i schematyczny przebieg procesu spiekania wytworzonych materiałów przedstawia Tab. 8. i Rys. 28.

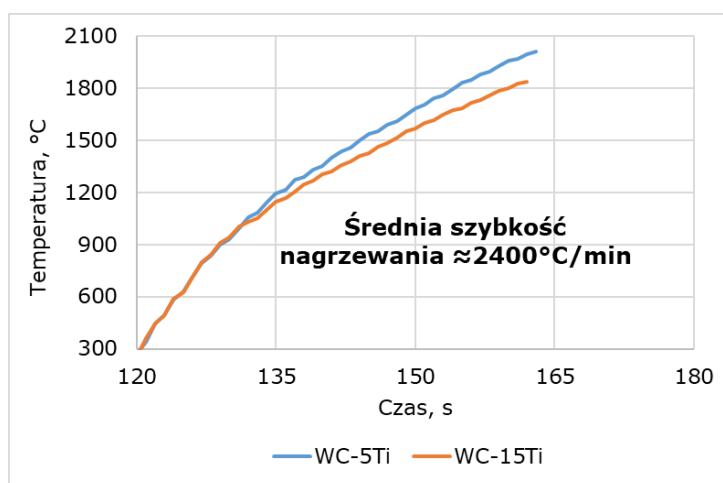
Tab. 8. Parametry procesu FAST/SPS zastosowane do wytworzenia próbek przy maksymalnej szybkości nagrzewania

Material	Wymiary próbki, mm	Temperatura spiekania, °C	Czas spiekania, min	Ciśnienie prasowania, MPa	Szybkość nagrzewania, °C/min
WC-5Ti	Ø30 × 5	2000/1800	1	100	~2400
WC-15Ti		1800			



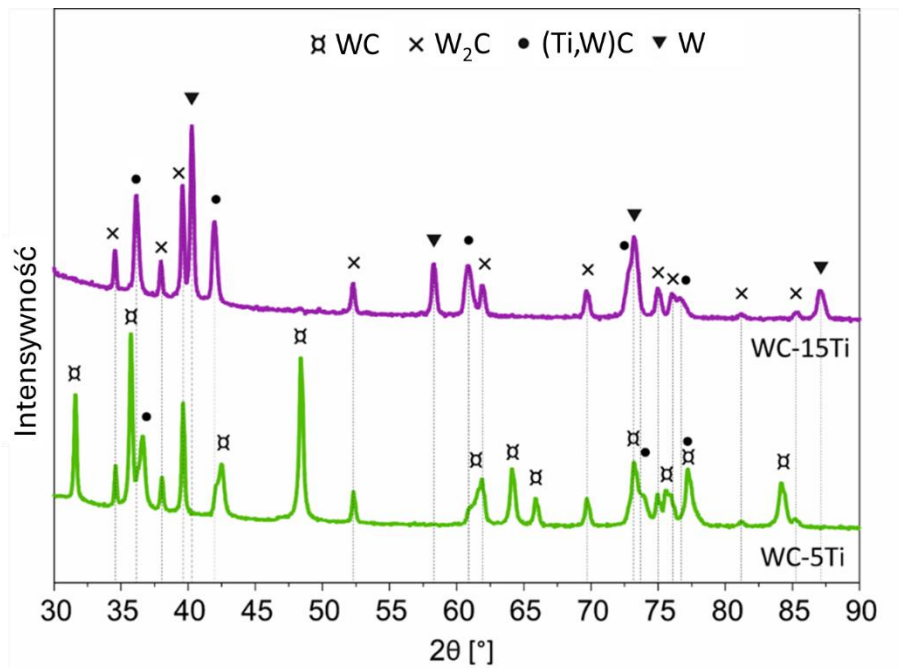
Rys. 28. Schematyczny przebieg procesu FAST/SPS z zastosowaniem maksymalnej szybkości nagrzewania

W wyniku wprowadzonych modyfikacji osiągnięto wyjątkowo dużą szybkość nagrzewania. Rys. 29. przedstawia krzywe temperatury podczas etapu nagrzewania dla obu analizowanych wariantów materiałowych. Średnia szybkość nagrzewania z zakresu od temperatury pokojowej do temperatury spiekania wyniosła w przybliżeniu 2400°C/min.



Rys. 29. Krzywe temperatury z etapu nagrzewania z maksymalną szybkością dla materiałów WC-5Ti i WC-15Ti

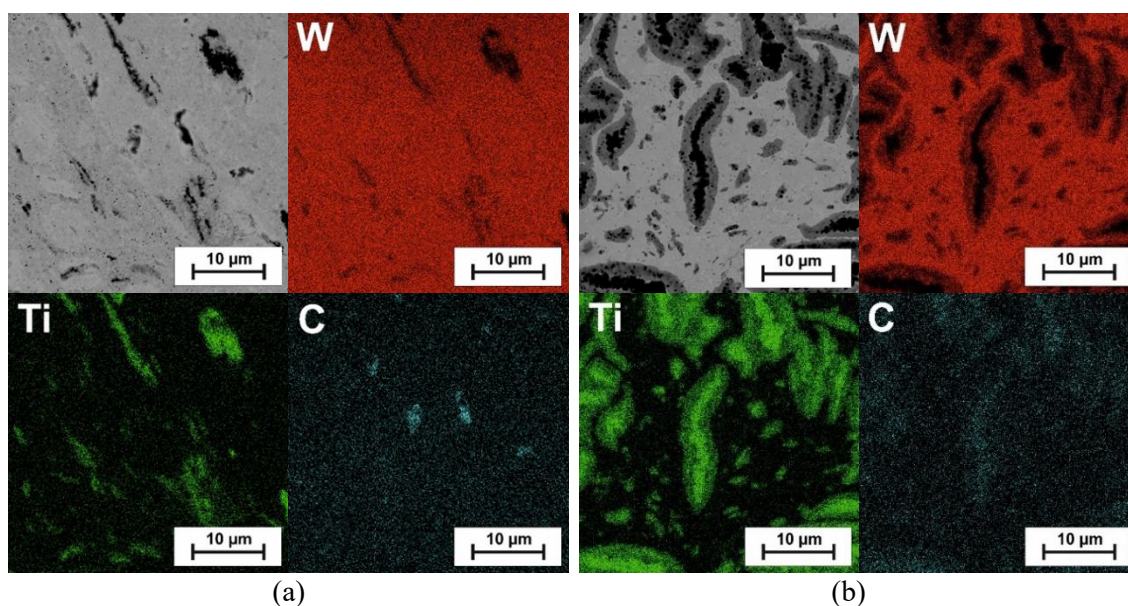
Materiały wytworzone w szybkim procesie spiekania poddane zostały badaniu składu fazowego. Dyfraktogramy uzyskane dla obu wariantów składu chemicznego przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Dyfraktogramy spieków WC-5Ti i WC-15Ti wytworzonych w szybkim procesie spiekania

Pomimo zachowania metalicznego tytanu w materiałach proszkowych po procesie HEBM oraz maksymalnej do uzyskania w rozważanej konfiguracji szybkości nagrzewania, a co za tym idzie krótkiego czasu trwania procesu spiekania, w wytworzonych materiałach spiekanych nie wykazano obecności fazy na bazie tytanu. W materiale z 5% dodatkiem tytanu zidentyfikowano jedynie fazy węglikowe WC, W_2C oraz (Ti,W)C. Natomiast w przypadku obecności większej ilości tytanu postępująca reakcja odwęglania węgla WC doprowadziła do zaniku tej fazy, na rzecz węgla W_2C oraz fazy metalicznej na bazie wolframu. W materiale WC-15Ti uzyskano zatem strukturę fazową w postaci faz węglikowych oraz metalicznej, jednak ze względu na relatywnie niską plastyczność metalicznego wolframu, nie jest to pożądana struktura. Obecność fazy na bazie wolframu nie gwarantuje odporności na kruche pękanie na zadowalającym poziomie, co opisano szerzej w dalszej części niniejszego rozdziału.

Wykorzystując obrazowanie SEM wraz z mapowaniem składu chemicznego EDS przeanalizowano mikrostrukturę otrzymanych w wyniku spiekania materiałów (Rys. 31.).



Rys. 31. Mikrostruktura wraz z mapami rozkładu pierwiastków w spiekach WC-5Ti (a) oraz WC-15Ti (b)

Bardzo krótki proces mielenia i dynamiczny proces spiekania nie pozwoliły na pełną homogenizację składu chemicznego. Obszary bogate w tytan przy jednocześnie mniejszej zawartości wolframu jednoznacznie wyróżniają się w mikrostrukturze. W szczególności w przypadku materiału o większej zawartości tytanu (Rys. 31b.) widoczne są obszary o charakterystycznym lamelarnym (płatkowym) kształcie, typowym dla materiałów o dużej plastyczności poddanych wysokoenergetycznemu mieleniu kulowemu.

Tab. 9. Właściwości materiałów WC-5Ti i WC-15Ti otrzymanych w procesie FAST/SPS z maksymalną szybkością nagrzewania

Material	Gęstość, g/cm ³	Porowatość otwarta, %	Twardość, HV10	Odporność na kruche pękanie (K _{IC}), MPa·m ^{1/2}
WC-5Ti	13,21	0,8	1992 ± 73	7,28 ± 0,61
WC-15Ti	11,49	0,1	1543 ± 45	6,39 ± 0,21

Pomiary gęstości, stanowiące podstawę do oceny procesu zagęszczania materiałów, wraz z badaniami twardości i odporności na kruche pękanie pozwoliły na wyłonienie najkorzystniejszych parametrów wytwarzania. Wyznaczona porowatość materiału WC-5Ti wskazuje na nieukończony w pełni proces zagęszczania, jednakże wartość poniżej 1% pozwala uznać materiał za zagęszczony na akceptowalnym poziomie. Charakteryzuje

się on dużą twardością i odpornością na kruche pękanie (Tab. 9.). Mając na uwadze brak metalicznej osnowy w wytworzonym materiale, uzyskane wyniki odporności na kruche pękanie są bardzo obiecujące pod kątem prowadzenia dalszych badań. Niemniej jednak, uzyskane wartości odchylenia standardowego twardości jak i odporności na kruche pękanie wskazują na pewną niejednorodność właściwości. Jest to wynik zarówno niejednorodnego w skali mikroskopowej składu chemicznego, jak i wytworzenia materiału w bardzo dynamicznym procesie spiekania, co wiąże się z obecnością gradientów termicznych w materiale podczas spiekania. W przypadku większej zawartości tytanu, a co za tym idzie obecności metalicznej fazy na bazie wolframu, uzyskana twardość materiału jest znacząco mniejsza. Jednocześnie nie zaobserwowano podwyższenia odporności na kruche pękanie charakterystycznej dla węglików spiekanych o większym udziale osnowy metalicznej. Jest to związane z niewielką odpornością na kruche pękanie wolframu, który jest metalem o znacznie mniejszej plastyczności od metali wykorzystywanych jako osnowa węglików spiekanych [119]. Uzyskane wyniki właściwości mechanicznych pozwoliły na wskazanie materiału WC-5Ti jako bardziej obiecującego pod kątem aplikacyjnym. Z tego względu zdecydowano na kontynuowanie badań nad opracowaniem technologii wytwarzania materiału narzędziowego skupiając się na tym wariacie składu chemicznego.

Podczas prac badawczych prowadzonych nad procesami spiekania z maksymalną szybkością nagrzewania zidentyfikowano problem technologiczny związany z trwałością narzędzi grafitowych. Gatunek grafitu 2334 firmy Mersen dedykowany do zastosowań w technologii FAST/SPS cechuje się wytrzymałością na ściskanie równą 230 MPa. Zgodnie z danymi producenta wytrzymałość ta zachowana jest do temperatury 2500°C [120]. Maksymalna temperatura zarejestrowana w prowadzonych procesach spiekania mieści się zatem w bezpiecznym zakresie dla tego gatunku grafitu. Jednak zastosowana geometria zestawu narzędziowego, w szczególności stempli wyposażonych w centryczny otwór umożliwiający pomiar temperatury, stwarza ryzyko lokalnego przegrzania grafitu. Najmniejsze pole przekroju, a co za tym idzie największa gęstość prądu, zlokalizowane jest w stemplach na wysokości wspomnianego otworu. Ponadto ewentualne odkształcenia części stempli wystających ponad wewnętrzny otwór matrycy nie są w żaden sposób ograniczone poprzez matrycę, która mogłaby przejąć część naprężeń obecnych w stemplach. Prowadzić to może do lokalnego przekroczenia maksymalnej wytrzymałości na ściskanie w wysokiej temperaturze w obszarze występowania

przegrzania, którego wystąpienie jest wprost proporcjonalne do zastosowanej szybkości nagrzewania. W prowadzonych procesach połączenie niekorzystnych (w odniesieniu do trwałości narzędzi grafitowych) parametrów takich jak ciśnienie prasowania i szybkość nagrzewania doprowadziły do plastycznej deformacji grafitu i zniszczenia stempli (Rys. 32.).



Rys. 32. Przykładowe spęczenie stempli na skutek lokalnego przegrzania podczas procesu prowadzonego z maksymalną szybkością nagrzewania

Opisane wyżej aspekty spiekania z maksymalną szybkością nagrzewania, a w szczególności:

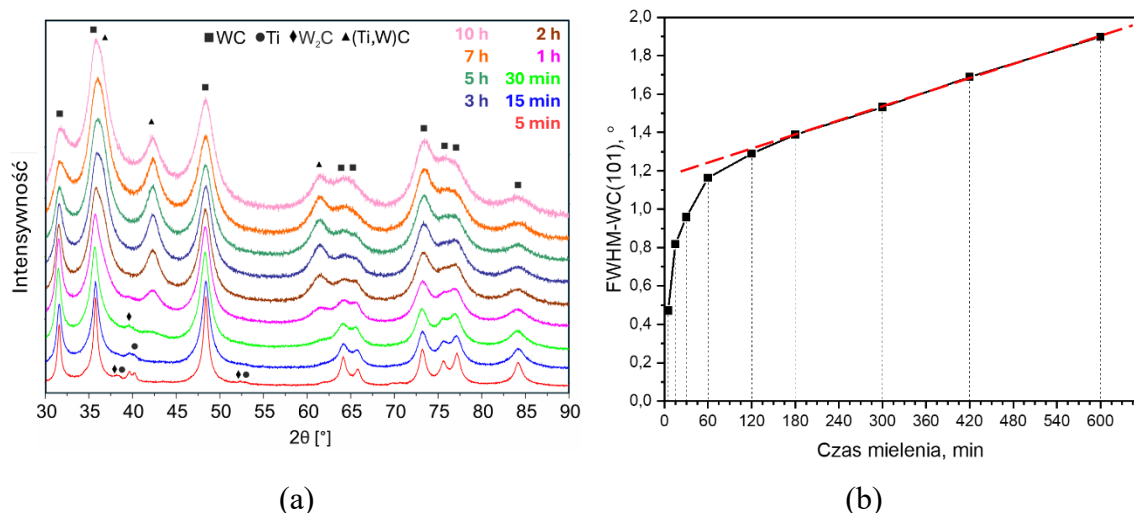
- brak obecności fazy metalicznej na bazie tytanu,
- niejednorodność składu chemicznego w skali mikroskopowej,
- szybkie zużycie narzędzi grafitowych na skutek deformacji stempli,

przyczyniły się do wskazania tego typu procesów spiekania jako nieadekwatnych w odniesieniu do celu niniejszej pracy, tj. opracowania technologii wytwarzania materiału narzędziowego. Otrzymane właściwości mechaniczne wytworzonych spieków wykazały jednak potencjał materiału WC-5Ti, uzasadniając konieczność prowadzenia dalszych badań nad tą kompozycją materiałową. Wnioski wysunięte po przeanalizowaniu pierwszego etapu prowadzonych badań wskazały na konieczność zmiany podejścia i skupienia się na dążeniu do otrzymania pożądaných, z aplikacyjnego punktu widzenia, właściwości mechanicznych niezależnie od możliwego do uzyskania składu fazowego wytwarzanych materiałów.

4.4. Optymalizacja procesu spiekania FAST/SPS

Prace skupione na otrzymaniu materiału kompozytowego z metaliczną osnową wykazały, że nie jest możliwe uzyskanie pożądanego składu fazowego stosując opisywane technologie wytwarzania. W dalszej części pracy przedstawiono zatem wyniki badań prowadzone nad materiałem WC-5Ti, mające na celu optymalizację procesów HEBM-FAST/SPS pod kątem uzyskania najbardziej obiecujących właściwości mechanicznych – twardości oraz odporności na kruche pękanie. W związku z tym dobrano drugi zestaw parametrów wysokoenergetycznego mielenia kulowego, który gwarantowałby lepszą homogenizację składu fazowego, jednocześnie zapewniając silniejsze rozdrobnienie materiału, korzystne z punktu widzenia właściwości mechanicznych spieczonego materiału.

Przeprowadzona na początku realizacji prac analiza wpływu czasu mielenia na przemiany fazowe oraz rozdrobnienie struktury krystalicznej materiału, pozwoliła na wskazanie optymalnego czasu mielenia (Rys. 33.).

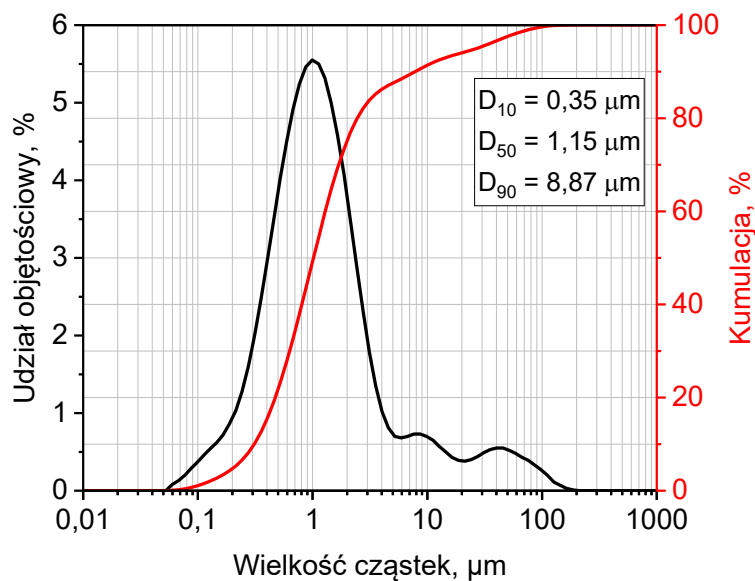


Rys. 33. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) oraz zmiana szerokości połówkowej w funkcji czasu mielenia (b) dla materiału WC-5Ti poddanemu procesowi HEBM z prędkością obrotową 500 obr/min bez dodatku PCA

Rozdrobnienie struktury krystalicznej zobrazowane zmianą szerokości połówkowej pików wskazuje na najintensywniejsze zmiany podczas pierwszych 3 h prowadzenia procesu. Wraz z dalszym wzrostem czasu mielenia obserwuje się w przybliżeniu liniową zmianę szerokości połówkowej. Mając na uwadze pożądaną zachowanie jak

największego uzysku materiału po procesie mielenia, wybrano optymalny czas mielenia równy 3 h. Proces HEBM prowadzony w taki sposób skutkuje otrzymaniem materiału proszkowego o węglikowej strukturze dwufazowej złożonej z WC i (Ti,W)C.

Wpływ dłuższego czasu mielenia został przeanalizowany nie tylko ze względu na rozdrobnienie struktury krystalicznej, ale także ze względu na wpływ na wielkość cząstek proszku. Wykonane pomiary rozkładu wielkości cząstek proszku WC-5Ti poddanemu mieleniu przez 3 h przedstawiono na Rys. 34.

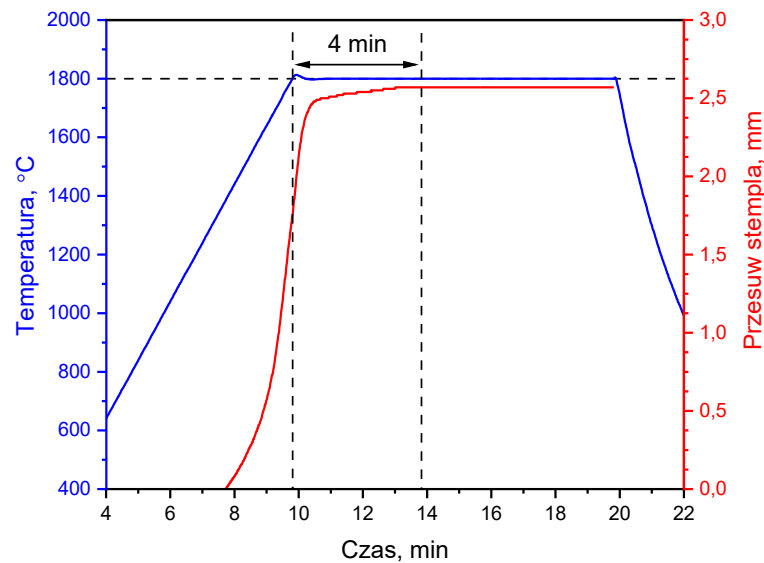


Rys. 34. Krzywe rozkładu wielkości cząstek proszku WC-5Ti poddanemu procesowi mielenia przez 3 h

Zaobserwowany rozkład wielkości cząstek w przypadku procesu mielenia prowadzonego przez 3 h cechuje się węższym zakresem wielkości cząstek niż miało to miejsce w przypadku krótszego mielenia. Krzywa rozkładu wielkości cząstek wskazuje na ujednoczenie wielkości cząstek i zanik bimodalnego rozkładu zaobserwowanego po mieleniu przez 5 min (Rys. 26.). Dłuższe mielenie skutkuje uzyskaniem dominującej frakcji proszku o około mikronowej wielkości ($D_{50} = 1,15 \mu\text{m}$).

Materiał proszkowy przygotowany w opisany wyżej sposób wykorzystano do przeprowadzenia optymalizacji procesu spiekania FAST/SPS. Prowadzone równoległe prace pozwoliły wyłonić najkorzystniejsze parametry spiekania: temperaturę i czas spiekania, sposób chłodzenia oraz wymiary próbki. Optymalizację czasu spiekania wykonano na podstawie analizy krzywych przesuwu stempla podczas procesu spiekania

próbek o średnicy 30 mm. Przykładowe skrócenie czasu spiekania dla 1800°C przedstawiono na Rys. 35.



Rys. 35. Przykładowa krzywa spiekania ze wskazaniem zoptymalizowanego czasu spiekania

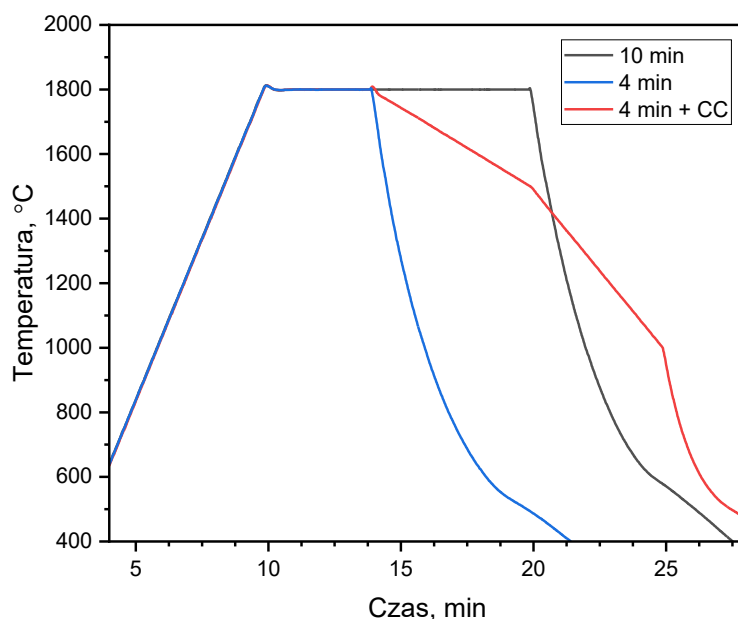
W warunkach stałej temperatury oraz ciśnienia prasowania ruch stempla odzwierciedla proces zagęszczania materiału. Analizując jego przemieszczenie możliwe jest wskazanie czasu, po którym nie dochodzi do dalszego zagęszczania materiału, tym samym możliwe jest wskazanie potencjalnie optymalnej wartości tego parametru procesu. Weryfikacja wpływu skrócenia czasu spiekania została przeprowadzona w oparciu o badania twardości i odporności na kruche pękanie wytworzonych materiałów.

Podczas prowadzenia prac związanych z optymalizacją procesu spiekania zidentyfikowany został problem w postaci pękania próbek podczas etapu chłodzenia. Gwałtowna zmiana temperatury podczas pierwszych minut chłodzenia (szybkość chłodzenia około 400°C/min, Rys. 35.) spowodowała powstanie naprężeń termicznych, które w konsekwencji doprowadziły do częściowego lub całkowitego pękania próbek (Rys. 36.).



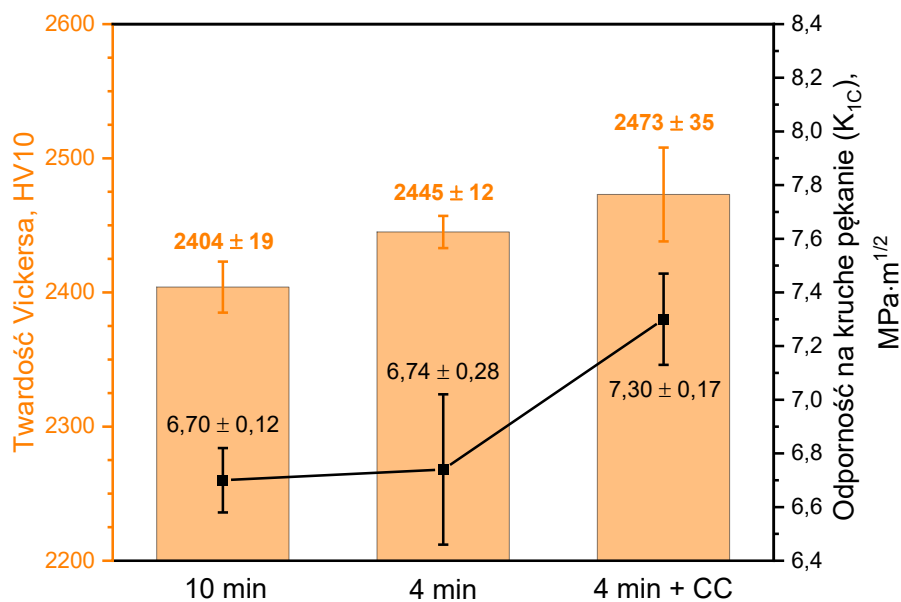
Rys. 36. Przykłady próbek pękniętych podczas procesu spiekania

Celem zminimalizowania naprężeń termicznych zdecydowano o wprowadzeniu modyfikacji etapu chłodzenia poprzez wprowadzenie dwuetapowego chłodzenia z kontrolowaną szybkością (ozn. CC, z ang. *controlled cooling*). W zakresie 1800–1500°C wynosiła ona 50°C/min, a następnie od 1500 do 1000°C była równa 100°C/min (Rys. 37.).

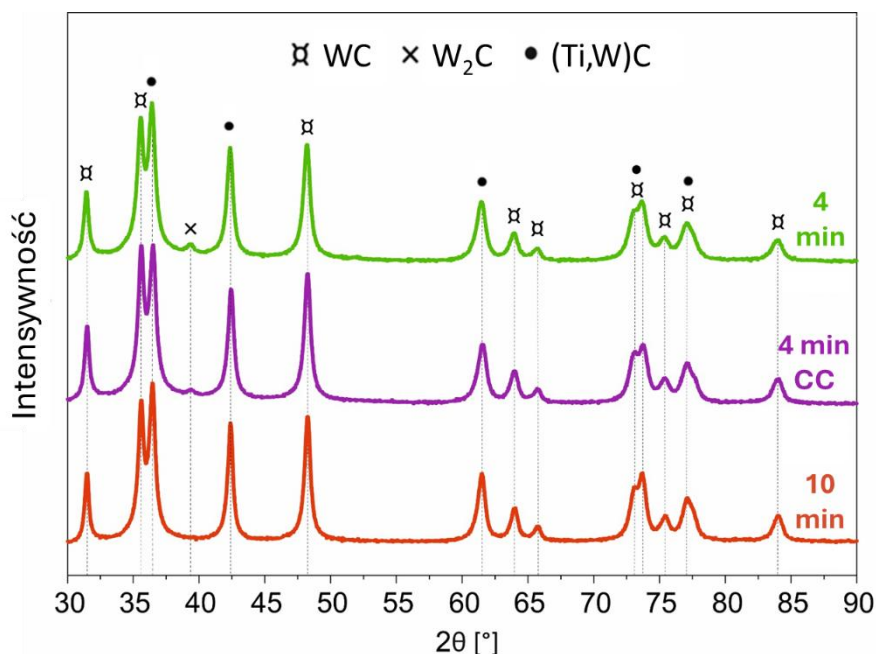


Rys. 37. Krzywe temperatury dla spiekania przez 10 i 4 min z chłodzeniem swobodnym (ozn. odpowiednio 10 min i 4 min) oraz przez 4 min z kontrolowanym chłodzeniem (ozn. 4 min + CC)

Wprowadzenie kontrolowanego chłodzenia zgodnie z założeniami pozwoliło wyeliminować zjawisko pęknięcia materiału. Wpływ opisanych wyżej zmian parametrów spiekania w temperaturze 1800°C na właściwości mechaniczne (twardość i odporność na kruche pęknięcie) przedstawiono na Rys. 38, z kolei wpływ na skład fazowy na Rys. 39.



Rys. 38. Wpływ czasu spiekania i kontrolowanego chłodzenia (ozn. CC) na właściwości mechaniczne materiału WC-5Ti spieczonego w temperaturze 1800°C

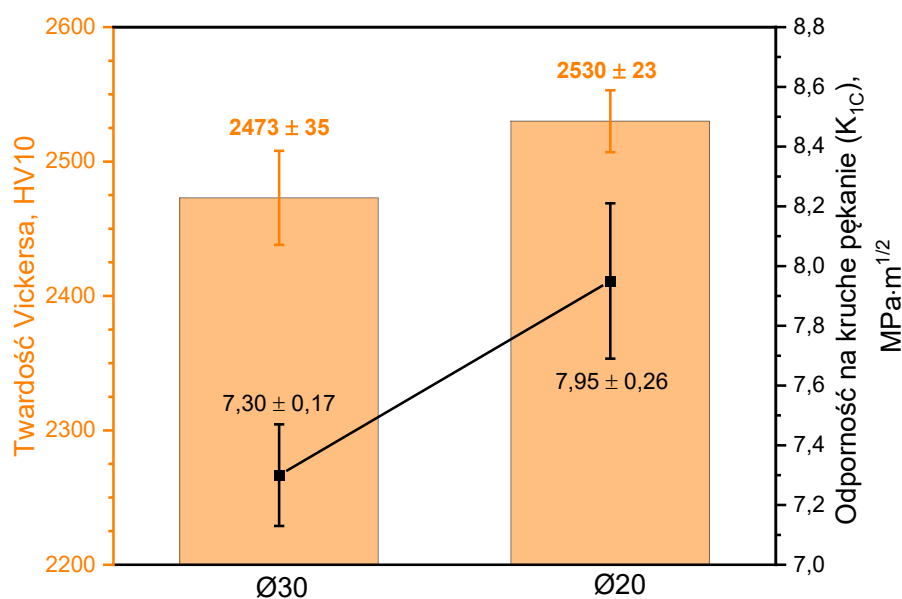


Rys. 39. Wpływ czasu spiekania i kontrolowanego chłodzenia (ozn. CC) na skład fazowy materiału WC-5Ti spieczonego w temperaturze 1800°C

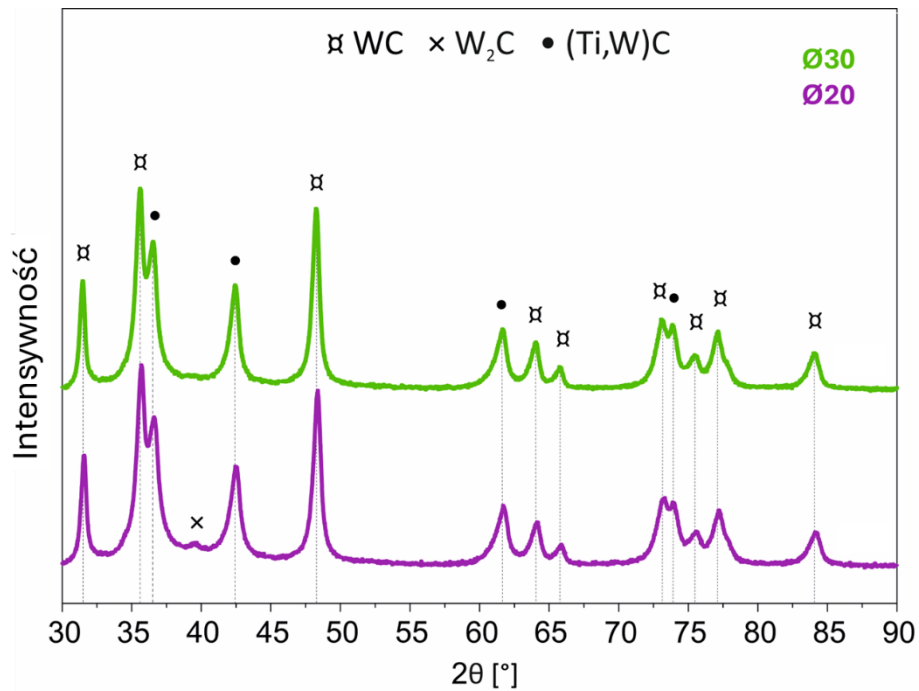
Skrócenie czasu spiekania z 10 do 4 min poskutkowało pomijalną zmianą odporności na kruche pękanie i nieznacznym wzrostem twardości. Natomiast wprowadzenie kontrolowanego chłodzenia przyczyniło się do wzrostu zarówno twardości, jak i odporności na kruche pękanie. Zmiany te, w szczególności znaczna poprawa współczynnika K_{1C} , wyraźnie wskazują na zasadność wprowadzonej modyfikacji

chłodzenia. Zależność ta jest zgodna z opisywanymi w literaturze badaniami nad wpływem kontrolowanego chłodzenia na naprężenia w materiałach spiekanych metodą FAST/SPS [121-123]. Zmiana parametrów nie wpłynęła w znaczący sposób na zmianę składu fazowego. Jedyną zmianą jaką można zaobserwować na dyfraktogramach dotyczy fazy W_2C , której udział niezależnie od parametrów spiekania był bardzo niewielki. Wraz ze zwiększaniem czasu, w którym materiał poddany był działaniu wysokiej temperatury (dłuższy czas spiekania oraz wprowadzenie kontrolowanego chłodzenia) faza ta zanikała. W przypadku spiekania przez 10 min uległa całkowitemu rozkładowi, tym samym otrzymano materiał dwufazowy, złożony jedynie z węglików WC i $(Ti,W)C$. W przypadku wprowadzenia kontrolowanego chłodzenia, przy zachowaniu czasu spiekania równego 4 min, zaobserwowano jedynie nieznaczne zmniejszenie intensywności pików pochodzącego od fazy W_2C .

Jednorodność temperatury w spiekany materiał zależy w dużym stopniu od rozmiarów próbki. Wraz ze wzrostem średnicy rośnie gradient temperatury między środkiem, a brzegami próbki. Mając na uwadze przeznaczenie aplikacyjne materiału, tj. płytki skrawające, przeanalizowano wymiary maksymalne popularnych modeli płytek stosowanych w przemyśle. Większość z nich jest wystarczająco mała, by wpisać ich geometrię w spiek o średnicy 20 mm. Zbadano zatem wpływ zredukowania średnicy próbki z 30 na 20 mm na właściwości mechaniczne materiału (Rys. 40.) oraz skład fazowy (Rys. 41.).



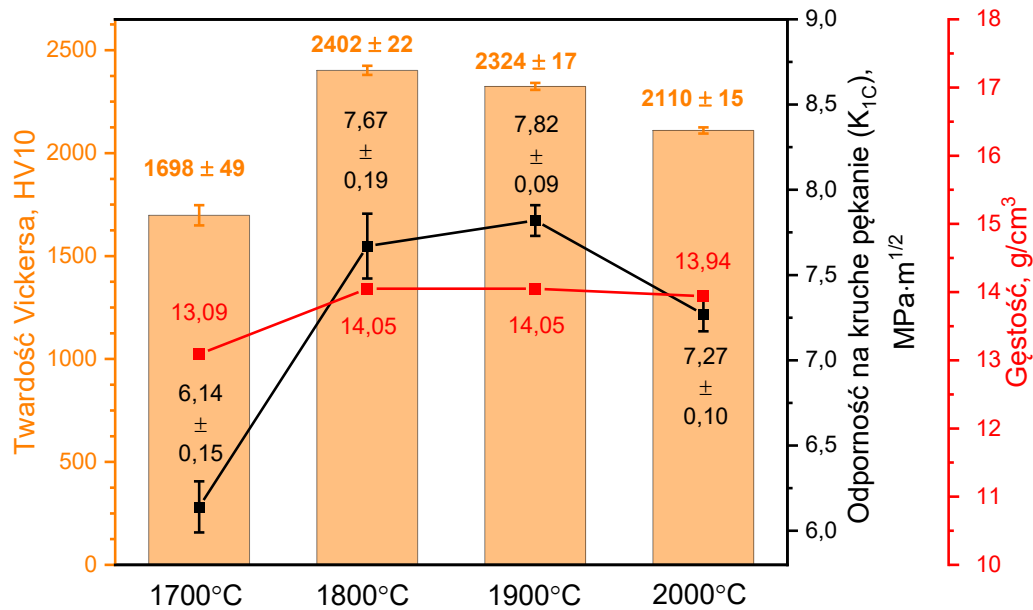
Rys. 40. Wpływ średnicy próbki na właściwości mechaniczne materiału WC-5Ti spieczonego w 1800°C przez 4 min z kontrolowanym chłodzeniem



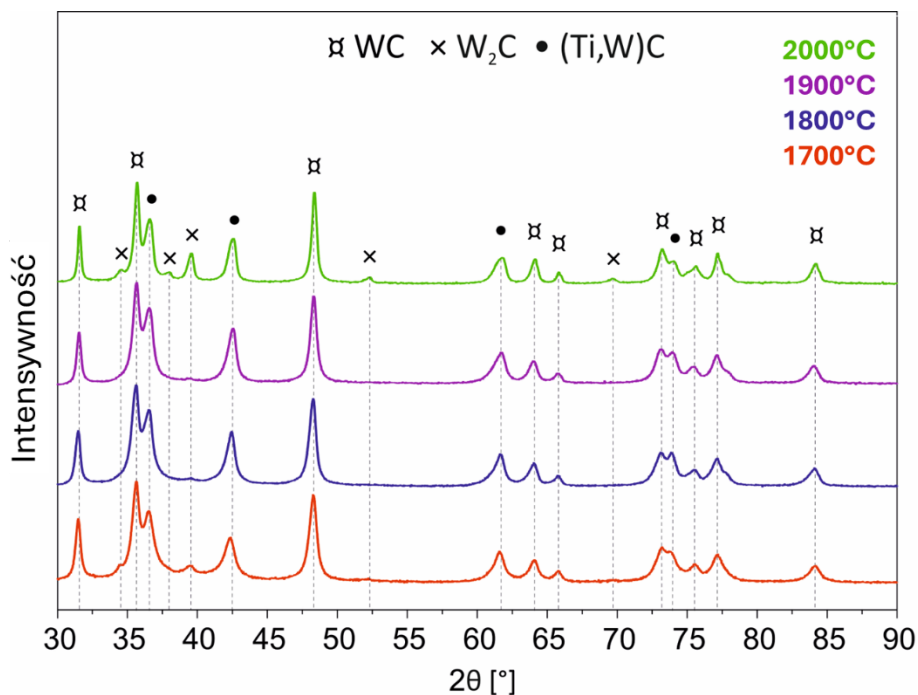
Rys. 41. Wpływ średnicy próbki na skład fazowy materiału WC-5Ti spieczonego w 1800°C przez 4 min z kontrolowanym chłodzeniem

Rezultatem zredukowania średnicy spiekanej próbki była poprawa twardości oraz odporności na kruche pękanie. Jest to związane najprawdopodobniej ze zmniejszeniem naprężeń obecnych w materiale w związku ze zmniejszonym gradientem temperatury podczas procesu spiekania. Zmiana średnicy próbki nie wpłynęła w istotny sposób na skład fazowy materiału, który w obu przypadkach jest niemal identyczny. Jediną różnicą zaobserwowaną na dyfraktogramach jest nieznaczna obecność fazy W_2C w mniejszej próbce. Jak wykazano powyżej, jej obecność nie wpłynęła jednak negatywnie na właściwości mechaniczne. Biorąc pod uwagę mniejszą ilość materiału koniecznego do wytworzenia próbki o mniejszej średnicy (ponad dwukrotnie – 22,0 i 49,5 g odpowiednio dla 20 i 30 mm średnicy), wskazano próbki o średnicy 20 mm jako bardziej uzasadnione ekonomicznie.

Równolegle przeprowadzono analizę wpływu temperatury spiekania na twardość i odporność na kruche pękanie próbek o średnicy 20 mm spiekanych przez 10 min w zakresie temperatury 1700–2000°C (Rys. 42.). Wraz z właściwościami mechanicznymi analizie poddano również skład fazowy materiału (Rys. 43.). Wszystkie procesy przeprowadzono z wykorzystaniem kontrolowanego chłodzenia zgodnie ze schematem ukazany na Rys. 37.



Rys. 42. Wpływ temperatury spiekania na właściwości mechaniczne i gęstość materiału WC-5Ti spiekane przez 10 min z kontrolowanym chłodzeniem

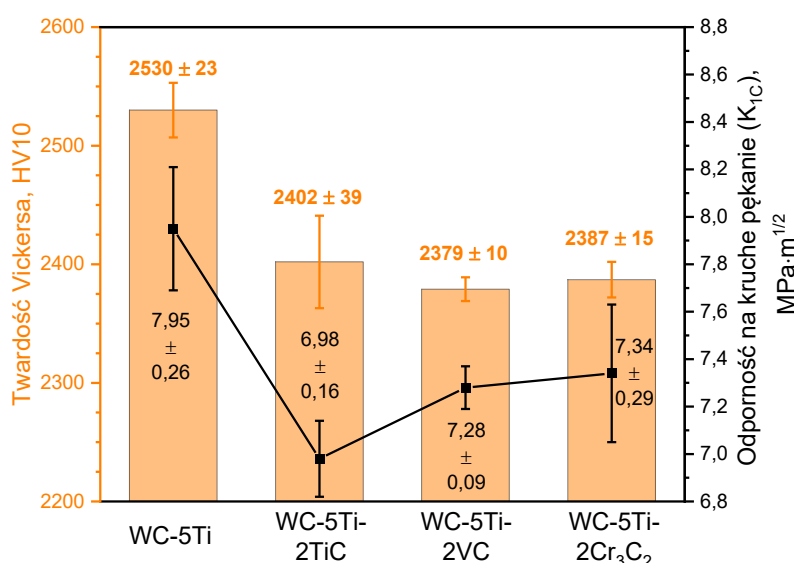


Rys. 43. Wpływ temperatury spiekania na skład fazowy materiału WC-5Ti spiekane przez 10 min z kontrolowanym chłodzeniem

Spiekanie w temperaturze 1700°C nie pozwoliło na pełne zagęszczenie materiału – gęstość tak wytworzonej próbki była równa 13,09 g/cm³ przy porowatości otwartej równej 5,6%. Miało to wyraźny wpływ na właściwości mechaniczne, zarówno twardość jak i odporność na kruche pękanie. W przypadku materiałów w pełni zagęszczonych

wzrost temperatury spiekania powodował konsekwentne zmniejszenie twardości materiału, co prawdopodobnie powiązane jest głównie z rozrostem mikrostruktury oraz zmianą w udziale poszczególnych faz. Odporność na kruche pękanie po nieznacznym wzroście dla temperatury spiekania równej 1900°C (w porównaniu do temperatury o 100°C niższej), ponownie spadła w przypadku najwyższej temperatury spiekania. Jest to ściśle powiązane z gwałtownym wzrostem udziału kruchej fazy W_2C . Zawartość tego węgla maleje do pomijalnych wartości w przypadku spiekania w temperaturze powyżej 1700°C, jednak na skutek wzrostu udziału węgla złożonego (Ti,W)C dochodzi do dalszego odwęglania węgla WC, w wyniku którego powstaje W_2C . Analiza wpływu temperatury spiekania na właściwości mechaniczne pozwoliła stwierdzić, że najkorzystniejsze zestawienie twardości i odporności na kruche pękanie osiągnięto dla temperatury spiekania równej 1800°C.

Możliwość dalszej poprawy właściwości mechanicznych zbadano analizując wpływ dodatku węglików TiC, VC i Cr_3C_2 w ilości 2% mas. W tym celu wytworzono próbki o składzie WC-5Ti-2MC (gdzie MC oznacza węgiel tytanu, wanadu lub chromu) wykorzystując parametry procesu HEBM opisane na początku tego rozdziału. Następnie próbki o średnicy 20 mm zostały spieczone w temperaturze 1800°C w czasie 4 min z wykorzystaniem kontrolowanego chłodzenia. Wpływ zmiany składu chemicznego został oceniony na podstawie analizy właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów (Rys. 44.). Analiza składu fazowego otrzymanych materiałów nie wykazała istotnego wpływu dodatku na reakcje zachodzące podczas spiekania – wykazano jedynie obecność pików pochodzących od dodatków węglików tytanu, wanadu i chromu.



Rys. 44. Właściwości mechaniczne spieków WC-5Ti i WC-5Ti-2MC

Dodatek węglików MC kosztem udziału węglika wolframu spowodował obniżenie twardości spieków o ponad 100 HV, obniżając jednocześnie odporność na kruche pękanie. Pozytywny wpływ dodatku węglików metali przejściowych na właściwości mechaniczne węglików spiekanych wiąże się z ich funkcją inhibitora rozrostu ziaren [18-21]. W przypadku materiałów narzędziowych bez metalicznej osnowy dodatek węglików nie skutkuje ograniczeniem rozrostu ziaren osnowy, a co za tym idzie modyfikacja składu chemicznego w ten sposób nie jest uzasadniona. Podobną prawidłowość w odniesieniu do dodatku innych węglików takich jak MO_2C , NbC , czy TaC zaobserwował Poetschke [124].

Przeprowadzone badania wpływu różnych parametrów procesów wysokoenergetycznego mielenia kulowego i spiekania iskrowo-plazmowego na dynamikę zmian fazowych, rozdrobnienie struktury krystalicznej, zagęszczenie materiału oraz jego właściwości mechaniczne pozwoliły na wskazanie najkorzystniejszego zestawu parametrów wytwarzania. Tab. 10. przedstawia zebrane wartości parametrów wskazanych jako optymalne w odniesieniu do planowanego zastosowania analizowanego materiału.

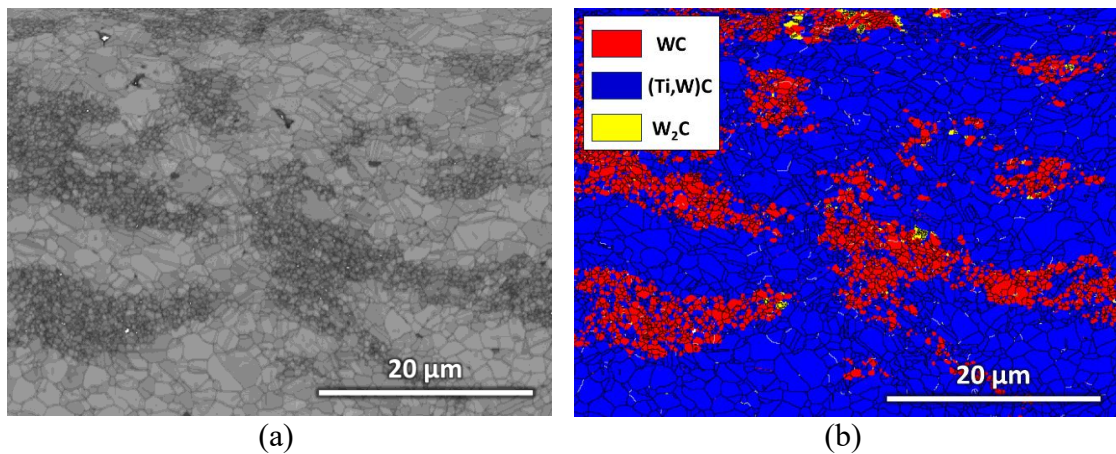
Tab. 10. Zoptymalizowane parametry wytwarzania HEBM-FAST/SPS materiału narzędziowego typu WC-Ti

Material	Wysokoenergetyczne mielenie kulowe (HEBM)				
WC-5Ti (5% mas. Ti)	Czas mielenia	Prędkość obrotowa	Współczynnik BPR	Dodatek PCA	Atmosfera mielenia
	3 h	500 obr/min	10:1	-	argon
	Spiekanie iskrowo-plazmowe (FAST/SPS)				
	Temperatura spiekania	Czas spiekania	Ciśnienie prasowania	Szybkość nagrzewania	Chłodzenie
	1800°C	4 min	50 MPa	200°C/min	1800–1500°C: 50°C/min 1500–1000°C: 100°C/min

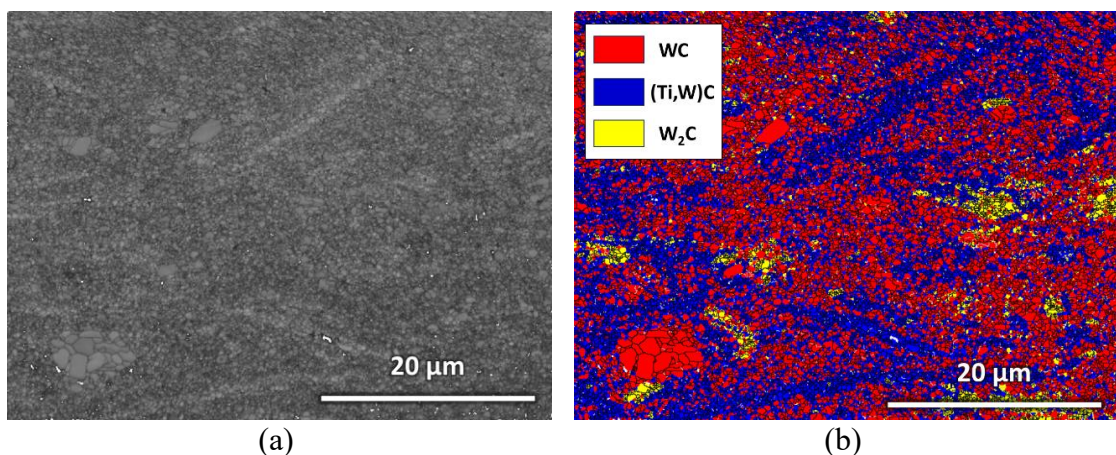
4.5. Charakterystyka opracowanego materiału węglkowego

Wariant materiału wskazany jako najkorzystniejszy z punktu widzenia właściwości mechanicznych został poddany dalszym badaniom w celu jego pełnego scharakteryzowania. Poszczególne wyniki zostały zestawione z innymi wariantami badanego materiału WC-Ti lub z dostępnymi komercyjnie materiałami narzędziowymi.

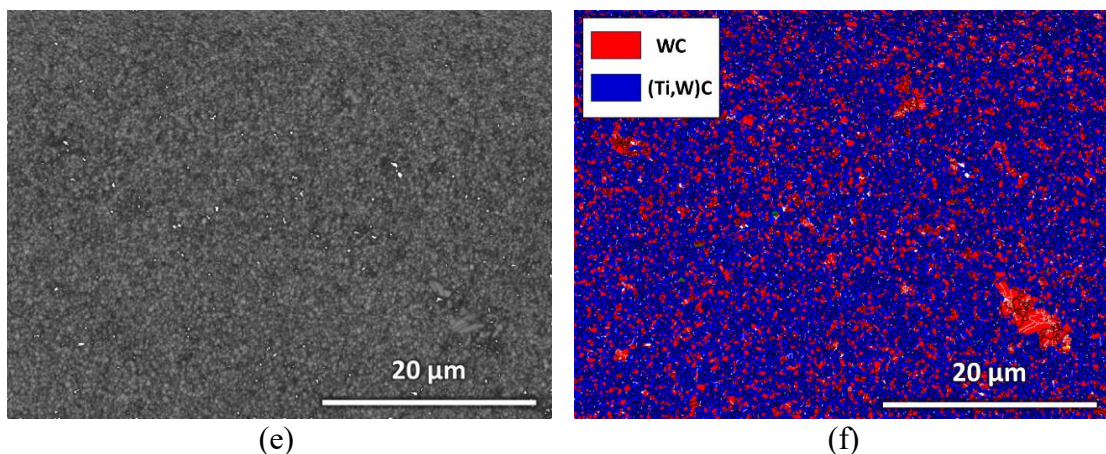
Rys. 45–47. przedstawiają mikrostrukturę oraz rozkład poszczególnych faz wykonany na podstawie obserwacji SEM-EBSD dla wybranych wariantów materiału WC-5Ti wytworzonego z zastosowaniem różnych parametrów procesów HEBM i FAST/SPS.



Rys. 45. Mikrostruktura (a) oraz rozkład faz (b) materiału WC-5Ti mielonego przez 5 min i spiekanego w temperaturze 2000°C z maksymalną szybkością nagrzewania ok. 2400°C/min



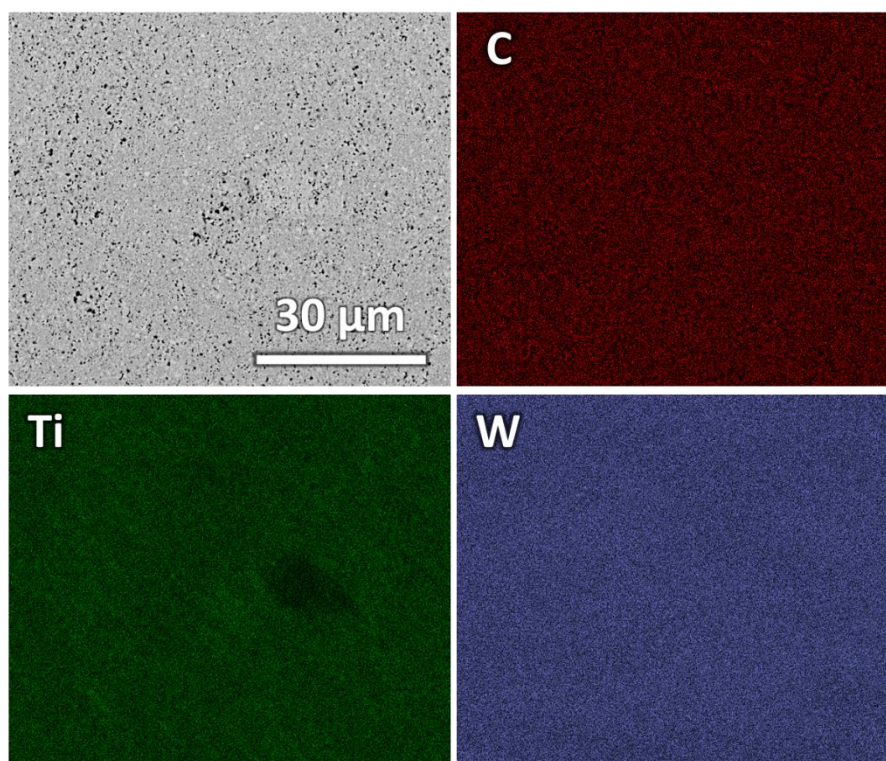
Rys. 46. Mikrostruktura (a) oraz rozkład faz (b) materiału WC-5Ti mielonego przez 5 min i spiekanego w temperaturze 1800°C z szybkością nagrzewania 200°C/min



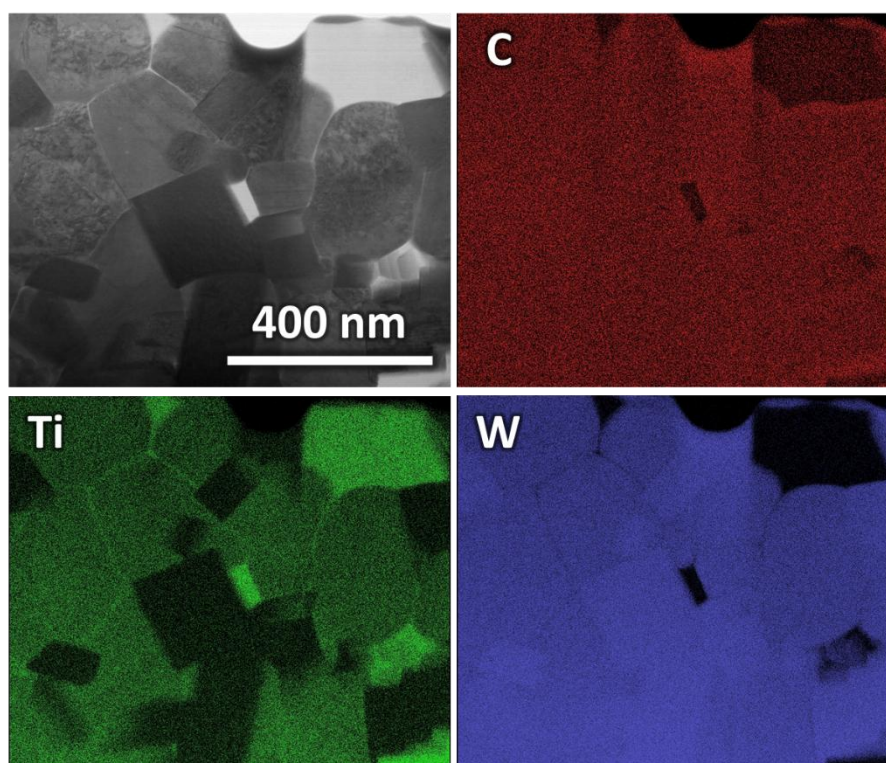
Rys. 47. Mikrostruktura (a) oraz rozkład faz (b) materiału WC-5Ti mielonego przez 3 h i spiekane w temperaturze 1800°C z szybkością nagrzewania 200°C/min

Zastosowanie krótszego czasu mielenia (Rys. 45. i Rys. 46.) skutkuje mniej jednorodną mikrostrukturą oraz wyraźną segregacją fazową, analogiczną do rozkładu pierwiastków przedstawionego na Rys. 31. Wyższa temperatura spiekania wiąże się również z wyraźnym rozrostem mikrostruktury, w szczególności w odniesieniu do węgliku (Ti,W)C powstałego na skutek spiekania reaktywnego. Najbardziej jednorodną mikrostrukturę zaobserwowano dla materiału poddanego mieleniu przez 3 h, a następnie spiekane w temperaturze 1800°C z szybkością nagrzewania wynoszącą 200°C/min (Rys. 47.). Zarówno wyższa temperatura spiekania, jak i dłuższy czas mielenia wiążą się z bardziej intensywną reakcją pomiędzy pierwiastkami, co widoczne jest jako większy udział fazy (Ti,W)C. Obecność niepożądanego fazy W_2C została zmniejszona w materiale spiekane w 2000°C, jednak całkowite pozbycie się jej zostało osiągnięte poprzez zastosowanie dłuższego czasu mielenia.

W celu analizy mikrostruktury ostatecznego wariantu materiału WC-5Ti przeprowadzono obrazowanie SEM wraz z mapowaniem rozkładu pierwiastków (Rys. 48.). Analiza w bardzo dużym powiększeniu, w szczególności obserwacja rozkładu pierwiastków na granicach ziaren została przeprowadzona z wykorzystaniem obrazowania TEM (Rys. 49.).



Rys. 48. Mikrostruktura oraz mapy rozkładu pierwiastków finalnego wariantu materiału WC-5Ti wykonane podczas obserwacji za pomocą SEM



Rys. 49. Mikrostruktura oraz mapy rozkładu pierwiastków finalnego wariantu materiału WC-5Ti wykonane podczas obserwacji za pomocą TEM

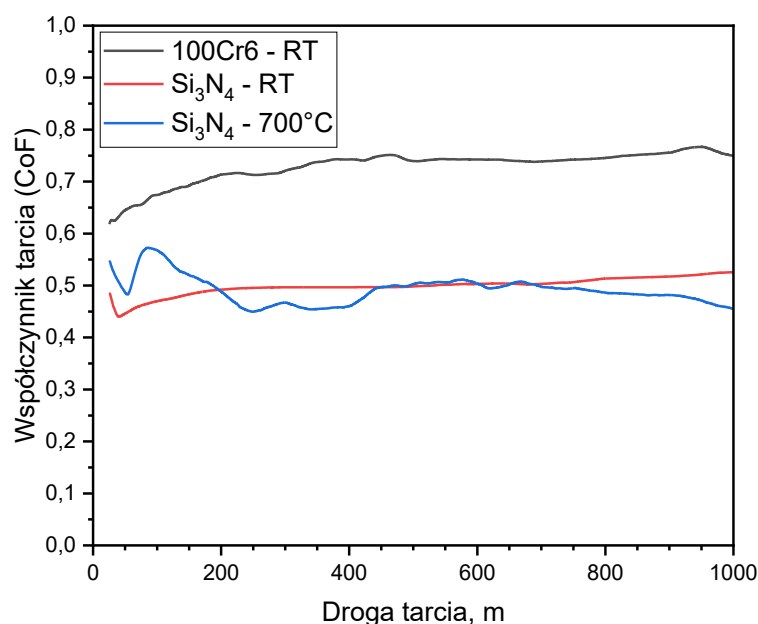
Wykazany w obserwacjach SEM jednorodny rozkład pierwiastków związany jest m.in. ze znacznym rozdrobnieniem mikrostruktury oraz z jednorodnym rozkładem faz. Obserwacje przeprowadzone przy znacznie większym powiększeniu pozwoliły na analizę rozkładu pierwiastków w poszczególnych ziarnach oraz na granicach międzyfazowych. Wykazano zróżnicowany udział tytanu i wolframu w nanometrycznych obszarach materiału, jest on jednak równomierny w obrębie poszczególnych ziaren. Dowodzi to obecności ziaren fazy węglkowej ($Ti_xW_{1-x}C$) o niezdefiniowanej stechiometrii. Charakterystyczna, regularna i ostro krawędziowa postać ziaren WC typowa dla tego węglika pozostaje w zgodzie ze śladową ilością tytanu zaobserwowaną w tych obszarach. W mikrostrukturze obecne są także miejsca z nieznacznym udziałem wolframu – w miejscach tych faza $(Ti,W)C$ charakteryzuje się zdecydowaną przewagą tytanu i zbliżona jest do fazy TiC. Analiza obszarów międzyfazowych, w których stwierdzono podwyższony udział tytanu, pozwala wskazać najłatwiejszą drogę dyfuzji tego pierwiastka. Zwiększona zawartość tytanu na granicach ziaren może być częściowo odpowiedzialna za uzyskane korzystne właściwości mechaniczne, w szczególności za wysoką, jak dla materiałów typu BTC, odporność na kruche pękanie.

Uzupełnieniem analizy właściwości mechanicznych było wyznaczenie modułu Younga. Wykonane zostało to dwoma metodami: nanoindentacji oraz ultradźwiękową. Wartość wyznaczona pierwszą metodą wyniosła 610 ± 29 GPa, natomiast drugą – 535 ± 5 GPa. Różnice w tych pomiarach wynikają z metodyki badania, a także faktu, że metoda nanoindentacji charakteryzuje właściwości w bardzo niewielkim obszarze, co związane jest z relatywnie niskim obciążeniem (300 mN). Pomiarzy wykonane z wykorzystaniem ultradźwięków pozwalają natomiast na analizę właściwości w skali makroskopowej. Niezależnie od zastosowanej metodyki badań, uzyskane wyniki wskazują na bardzo dużą sztywność materiału, co jest typowe dla materiałów o wysokiej twardości, w tym np. dla węglkowych materiałów narzędziowych [5, 125, 126].

Zachowanie materiału w warunkach pracy ciernej przeanalizowano podczas testów tribologicznych w różnych skojarzeniach materiałowych w temperaturze pokojowej oraz 700°C. Uśrednione wyniki dla przeanalizowanych warunków prowadzenia testów zestawiono w Tab. 11. Przykładowe wykresy współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia przedstawia Rys. 50.

Tab. 11. Właściwości tribologiczne wyznaczone w podanych warunkach prowadzenia testu

Material kuli w parze trącej	100Cr6	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
Temperatura badania	Temperatura pokojowa	Temperatura pokojowa	700°C
Współczynnik tarcia (CoF)	0,73 ± 0,04	0,52 ± 0,03	0,49 ± 0,04
Wskaźnik zużycia (SWR), 10 ⁻⁶ ·mm ³ /(N·m)	0,81 ± 0,24	1,33 ± 1,10	-13,11 ± 25,79



Rys. 50. Przykładowy współczynnik tarcia w funkcji drogi tarcia dla różnych warunków prowadzenia testu (legenda wskazuje materiał kuli w parze trącej oraz temperaturę prowadzenia testu, gdzie RT oznacza temperaturę pokojową, z ang. *room temperature*)

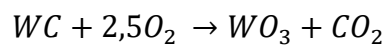
Wyznaczone wartości współczynnika tarcia cechują się niskim odchyleniem standardowym, co wskazuje na ich wysoką powtarzalność podczas testu. W porównaniu do testów przeprowadzonych z użyciem kulki stalowej, współczynnik tarcia dla skojarzenia z kulką ceramiczną jest wyraźnie niższy, co więcej jest także niezależny od temperatury badania (odchylenie od jego wartości mieści się w zakresie odchylenia standardowego). Materiał cechuje się niewielkim wskaźnikiem zużycia w temperaturze pokojowej niezależnie od materiału przeciwpróbki. Niewielki ubytek masy próbki podczas testu świadczy o jej wysokiej odporności na zużycie ściernie. W przypadku testu przeprowadzonego w temperaturze 700°C masa próbki po teście wzrosła, o czym świadczy ujemny wskaźnik zużycia. Jest to spowodowane utlenianiem

wysokotemperaturowym materiału i utworzeniem na jego powierzchni warstwy tlenkowej, złożonej głównie z tlenku WO_3 . Wskazuje na to wygląd powierzchni próbki, który cechuje żółta barwa charakterystyczna dla tego tlenku [127] (Rys. 51.).



Rys. 51. Powierzchnia próbki WC-5Ti po teście tribologicznym przeprowadzonym w temperaturze $700^{\circ}C$

Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi, które opisują utlenianie WC w temperaturze $>600^{\circ}C$ zgodnie z reakcją [128, 129]:



Wytworzony materiał cechuje się korzystnymi właściwościami tribologicznymi w temperaturze pokojowej. Jednak jego długotrwałe użycie w temperaturze powyżej $600^{\circ}C$, w której dominującym mechanizmem zużycia jest utlenianie [130] jest dyskusyjne. Brak znaczącej zmiany współczynnika tarcia w temperaturze $700^{\circ}C$ wskazuje na niewielki wpływ utleniania na zachowanie się materiału w warunkach pracy ciernej. Niemniej jednak tworzenie się tlenku WO_3 , skutkuje porowatością powierzchni [131], co może prowadzić do postępującej w czasie dekompozycji materiału, ostatecznie wykluczając jego zastosowanie w temperaturze powyżej $600^{\circ}C$. Wyznaczenie bezpiecznego dla użytkowania badanego materiału zakresu temperatury wymaga dalszych badań w celu wyznaczenia granicznej temperatury stabilności termicznej.

4.6. Testy eksploatacyjne

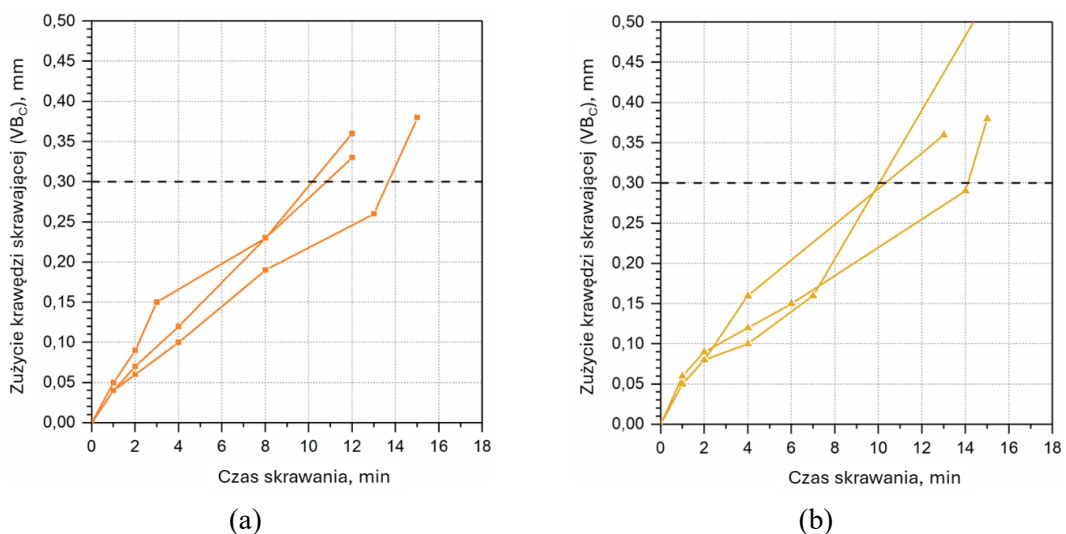
W celu zbadania możliwości aplikacyjnych opracowanego materiału narzędziowego wytworzono prototyp płytki skrawającej. Stosując zoptymalizowane parametry

wytwarzania (Tab. 10.) wykonano prefabrykat – spiek WC-5Ti o wymiarach $\text{Ø}20 \times 5,5 \text{ mm}$, który został poddany obróbce wykańczającej w postaci szlifowania w celu zapewnienia finalnej geometrii oraz odpowiedniej jakości krawędzi skrawającej (Rys. 52.).

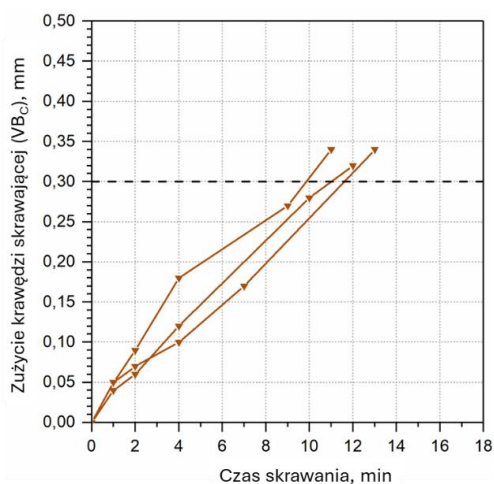


Rys. 52. Prototyp płytki skrawającej typu RNGN1204T01220 wykonanej z opracowanego materiału WC-Ti

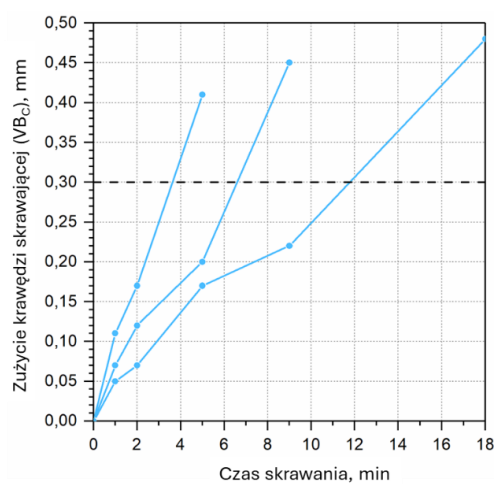
Tak przygotowane prototypy poddano testom eksploatacyjnym (operacji toczenia) w celu wyznaczenia ich trwałości określonej jako czas pracy do osiągnięcia założonego kryterium stępienia ($VB_C = 0,3 \text{ mm}$). Wyniki zestawiono z wartościami uzyskanymi dla komercyjnie dostępnej płytki H10S o zawartości kobaltu (4,5% mas.) zbliżonej do początkowej zawartości tytanu w badanym materiale WC-Ti. Stopień zużycia krawędzi skrawającej (parametr VB_C) w funkcji czasu skrawania dla poszczególnych próbek przedstawia Rys. 53. Uśrednione wyniki trwałości narzędzia przedstawiono na Rys. 54.



Rys. 53. Zużycie krawędzi skrawającej (VB_C) w funkcji czasu skrawania dla materiału WC-Ti: próbka nr 3474 (a), 3475 (b) i 3476 (c) oraz dla próbki referencyjnej H10S (d)

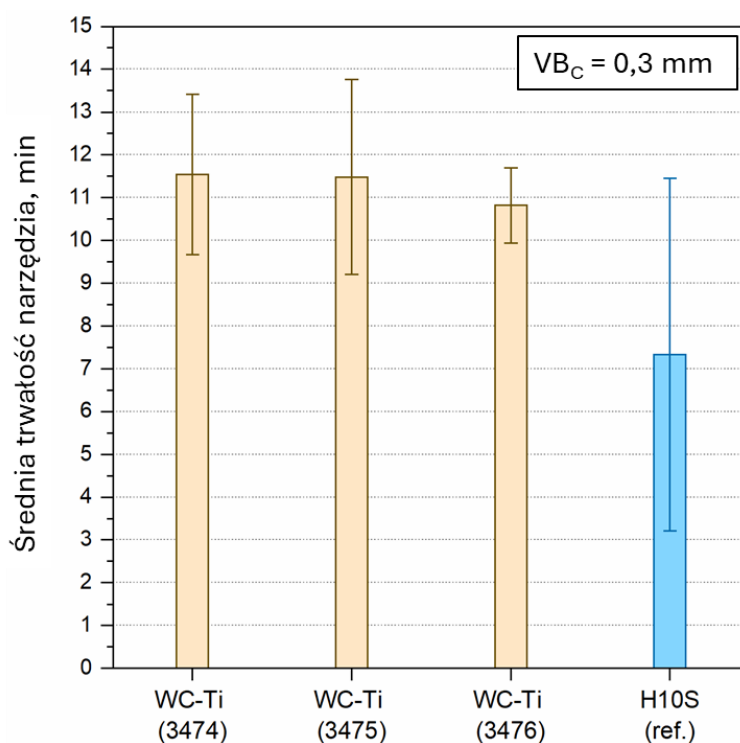


(c)



(d)

cd. Rys. 53. Zużycie krawędzi skrawającej (VB_C) w funkcji czasu skrawania dla materiału WC-Ti: próbka nr 3474 (a), 3475 (b) i 3476 (c) oraz dla próbki referencyjnej H10S (d)



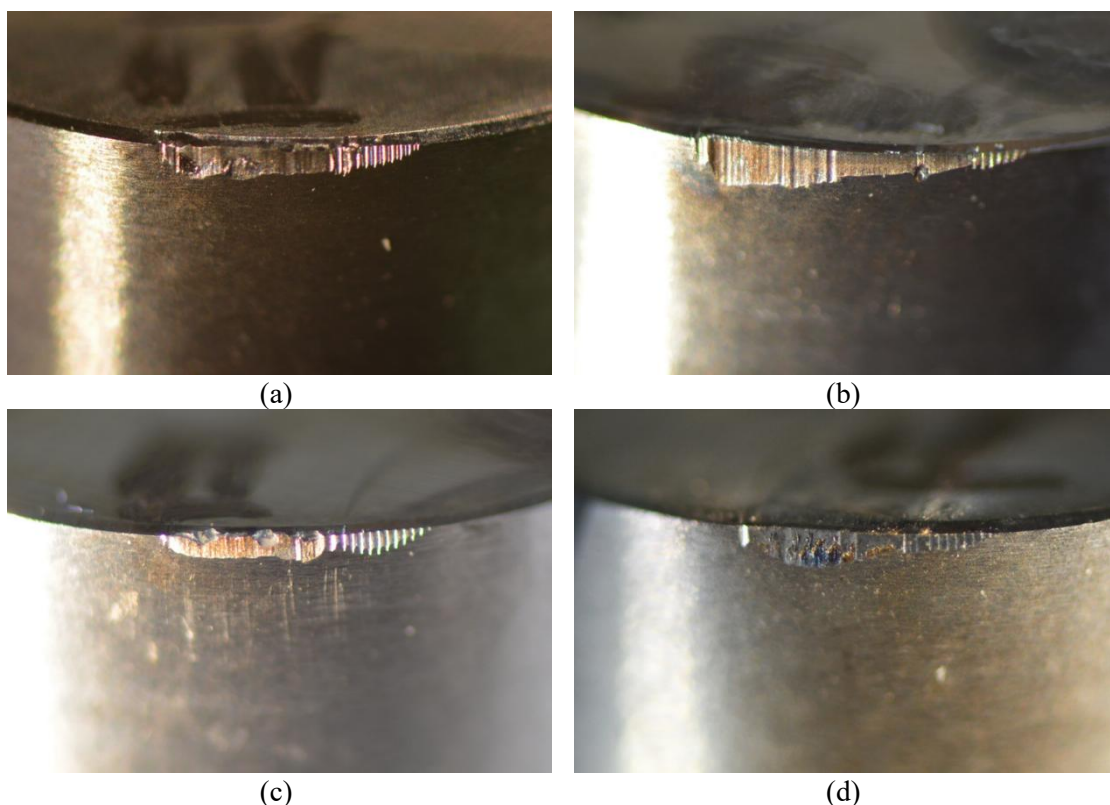
Rys. 54. Średnia trwałość narzędzia dla założonego kryterium zużycia ($VB_C = 0,3$ mm) dla poszczególnych próbek WC-Ti oraz płytki referencyjnej (H10S)

W celu oceny jakości wykonanych operacji porównano chropowatość powierzchni po pierwszej i ostatniej minucie testu dla każdej z badanych płytek skrawających. Wyniki parametrów R_a oraz R_z przedstawiono w Tab. 12.

Tab. 12. Średnia chropowość obrabianej powierzchni po pierwszej („początkowa”) i ostatniej („końcowa”) minucie testu

Oznaczenie płytki	Średnia chropowość, μm			
	R_a		R_z	
	Początkowa	Końcowa	Początkowa	Końcowa
3474 (WC-Ti)	1,91	3,10	10,99	13,87
3475 (WC-Ti)	2,01	4,23	12,44	17,74
3476 (WC-Ti)	2,58	3,25	13,12	15,59
H10S (ref.)	1,47	2,30	9,51	13,60

Po zakończeniu testów skrawania wykonano makrofotografie krawędzi skrawającej każdej z płytek w celu oceny mechanizmów zużycia. Przykładowe zdjęcia krawędzi płytek przedstawia Rys. 55.



Rys. 55. Przykładowe makrofotografie ostrzy płytek skrawających typu WC-Ti: 3474 (a), 3475 (b) i 3476 (c) oraz płytki referencyjnej H10S (d) po przeprowadzonych testach toczenia stali 1.0503 (C45)

Analiza wyników zebranych podczas przeprowadzonych testów eksploatacyjnych pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- Wyznaczona średnia trwałość prototypowych płytek skrawających wykonanych z materiału proszkowego WC-Ti wyniosła około 11 min; w porównaniu do trwałości referencyjnej płytki H10S (około 7 min) badane próbki cechują się zauważalnie lepszą trwałością.
- Zużycie prototypowych płytek skrawających wykonanych z materiału proszkowego WC-Ti postępuje równomiernie w czasie. Odchylenie standardowe od średniego czasu pracy kolejnych ostrzy dla danej płytki jest relatywnie niewielkie w odniesieniu do odchylenia wyznaczonego dla płytki referencyjnej. Ponadto, średnie zużycie (średnia dla trzech ostrzy) każdej z trzech płytek wykonanych z proszku WC-Ti jest porównywalne.
- Dominującym mechanizmem zużycia płytek skrawających jest wytarcie powierzchni przyłożenia, co świadczy o prawidłowym zużywaniu się płytek. Nie zaobserwowano nieprawidłowości w procesie zużycia ostrzy płytek. W przypadku płytki 3476 zaobserwowano niewielkie odpryski (wyłuszczenia) krawędzi skrawającej. Powstałe defekty nie miały jednak wpływu na trwałość ostrza, nie zaburzyły również procesu zużycia ostrza w czasie.

5. Wnioski

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej działania na rzecz optymalizacji procesów wysokoenergetycznego mielenia kulowego oraz spiekania iskrowo-plazmowego, a także badania wytworzonego materiału węglkowego z proszku WC-Ti poparte dogłębną analizą jego właściwości pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Modyfikacja zestawu narzędziowego w postaci powłoki BN na folii grafitowej oraz dodatkowej izolacji termicznej pozwoliła na przeprowadzenie procesów spiekania FAST/SPS z nieopisywaną dotychczas w literaturze szybkością nagrzewania rzędu 2400°C/min. Opracowana metodyka zagęszczania materiałów z zastosowaniem wysokiej szybkości nagrzewania została wykorzystana w Łukasiewicz – PIT do konsolidacji materiałów węglkowych, kompozytowych i ceramicznych.
- Niezależnie od zastosowanych parametrów procesów wysokoenergetycznego mielenia kulowego i spiekania iskrowo-plazmowego w otrzymanych materiałach

nie wykazano obecności metalicznej fazy na bazie tytanu. Modyfikacja składu chemicznego mieszaniny proszkowej poddanej spiekaniu również tego nie umożliwiła. W przypadku zawartości tytanu większej lub równej 15% mas. stwierdzono obecność metalicznej fazy na bazie wolframu powstałej w wyniku procesu odwęglania fazy WC.

- Spiekanie iskrowo-plazmowe w temperaturze 1800°C przez 4 min z ciśnieniem prasowania wynoszącym 50 MPa i szybkością nagrzewania wynoszącą 200°C/min, poprzedzone wysokoenergetycznym mieleniem kulowym trwającym 3 h, mieszaniny proszkowej węgliku wolframu z 5% mas. dodatkiem tytanu pozwoliło otrzymać węglkowy materiał narzędziowy o korzystnych właściwościach mechanicznych – twardości równej 2530 ± 23 HV i odporności na kruche pękanie równej $7,95 \pm 0,26$ MPa·m^{1/2}.
- Otrzymany materiał cechuje się równomiernym rozkładem pierwiastków oraz faz, które go tworzą: WC oraz (Ti,W)C. Charakteryzuje się on dużą sztywnością (modułem Younga), niskim wskaźnikiem zużycia przez tarcie i stabilnym w czasie współczynnikiem tarcia.
- Wytworzone z opracowanego materiału prototypy płytek skrawających charakteryzują się dłuższym czasem trwałości ostrza oraz zadowalającą jakością obrobionej powierzchni w porównaniu do komercyjnie dostępnego materiału H10S, co potwierdza możliwości aplikacyjne rozwijanego w ramach doktoratu rozwiązania materiałowego.
- Mając na uwadze bardzo wysoką twardość oraz wysoką odporność na zużycie ściernie opracowanego materiału, jego potencjalne zastosowanie w przemyśle obejmować może inne aplikacje poza obróbką skrawaniem, w szczególności w warunkach narażenia na zużycie przez tarcie oraz konieczności zachowania swojego kształtu i jakości wykończenia powierzchni. Ostateczna weryfikacja potencjału aplikacyjnego w odniesieniu do zastosowań innych niż obróbka skrawaniem wymagać może przeprowadzenia dalszych badań. Szczególnie w kontekście aplikacji wysokotemperaturowych i potencjalnej degradacji materiału na skutek utleniania.

6. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej prac badawczych dowiedziono, że możliwe jest wytworzenie materiału narzędziowego z proszków węgla wolframu i tytanu, charakteryzującego się właściwościami umożliwiającymi jego użycie w obróbce skrawaniem. Wskazano połączenie metod wysokoenergetycznego mielenia kulowego oraz spiekania iskrowo-plazmowego jako optymalnego sposobu wytwarzania węglkowych materiałów narzędziowych. W obliczu rosnącego zapotrzebowania na kobalt, jego negatywnego wpływu na zdrowie, a także zastrzeżeń etycznych w związku ze sposobem jego wydobywania, skuteczna substytucja tego pierwiastka w wytworzonym materiale jest szczególnie istotna. Przeprowadzone badania naukowe poparto ponadto pracami wdrożeniowymi mającymi na celu umożliwienie praktycznego wykorzystania opracowanej technologii i komercjalizację wytworzonego know-how w przemyśle. Znaczącym krokiem na tej drodze były przeprowadzone testy eksploatacyjne wytworzonych prototypów płytek skrawających, które potwierdziły potencjał aplikacyjny badanego materiału.

Bibliografia

1. Igor Konyashin and Bernd Ries, *Chapter 2 - Classification and general characteristics of cemented carbides*, in *Cemented Carbides*, I. Konyashin and B. Ries, Editors. 2022, Elsevier. p. 15-21. ISBN: 978-0-12-822820-3. DOI: <https://10.1016/B978-0-12-822820-3.00004-5>.
2. A. T. Santhanam, *Application of transition metal carbides and nitrides in industrial tools*, in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, S.T. Oyama, Editor. 1996, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 28-52. ISBN: 978-94-009-1565-7. DOI: https://10.1007/978-94-009-1565-7_2.
3. Igor Konyashin and Bernd Ries, *Chapter 1 - The history of the invention and early development of cemented carbides*, in *Cemented Carbides*, I. Konyashin and B. Ries, Editors. 2022, Elsevier. p. 1-13. ISBN: 978-0-12-822820-3. DOI: <https://10.1016/B978-0-12-822820-3.00008-2>.
4. José García, et al., *Cemented carbide microstructures: a review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019. 80: p. 40-68. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.
5. G. S. Upadhyaya, *Materials science of cemented carbides — an overview*. Materials & Design, 2001. 22(6): p. 483-489. DOI: [https://10.1016/S0261-3069\(01\)00007-3](https://10.1016/S0261-3069(01)00007-3).
6. L. A. Dobrzański, et al., *Struktura i własności wieloskładnikowych powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej*. 2015, Gliwice, Polska: Open Access Library. ISBN: 978-83-63553-37-1.
7. ISO, *Hardmetals — Metallographic determination of microstructure, in Part 2: Measurement of WC grain size*. 2020. p. 17.
8. ASM International Handbook Committee, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM Handbook. Vol. 2. 1990: ASM International. 1328. ISBN: 978-0-87170-378-1.
9. Igor Konyashin and Bernd Ries, *Chapter 4 - Refractory carbides employed in the fabrication of cemented carbides*, in *Cemented Carbides*, I. Konyashin and B. Ries, Editors. 2022, Elsevier. p. 41-49. ISBN: 978-0-12-822820-3. DOI: <https://10.1016/B978-0-12-822820-3.00009-4>.
10. C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, *Cemented carbide phase diagrams: A review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. 29(4): p. 405-418. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004>.
11. Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert, *Tungsten Compounds and Their Application*, in *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, E. Lassner and W.-D. Schubert, Editors. 1999, Springer US: Boston, MA. p. 133-177. ISBN: 978-1-4615-4907-9. DOI: https://10.1007/978-1-4615-4907-9_4.
12. M.P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*. 2010: John Wiley & Sons. ISBN: 9780470467008.
13. François Cardarelli, *Less Common Nonferrous Metals*, in *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, F. Cardarelli, Editor. 2018, Springer International Publishing: Cham. p. 317-695. ISBN: 978-3-319-38925-7. DOI: https://10.1007/978-3-319-38925-7_4.
14. Martin A. Gren and Göran Wahnström, *Wetting of surfaces and grain boundaries in cemented carbides and the effect from local chemistry*. Materialia, 2019. 8: p. 100470. DOI: <https://10.1016/j.mtla.2019.100470>.

15. Sabine Lay and Jean-Michel Missiaen, *1.03 - Microstructure and Morphology of Hardmetals*, in *Comprehensive Hard Materials*, V.K. Sarin, Editor. 2014, Elsevier: Oxford. p. 91-120. ISBN: 978-0-08-096528-4. DOI: <https://10.1016/B978-0-08-096527-7.00003-9>.
16. L. S. Sigl and H. E. Exner, *Experimental study of the mechanics of fracture in WC-Co alloys*. Metallurgical Transactions A, 1987. 18(7): p. 1299-1308. DOI: <https://10.1007/BF02647199>.
17. Sneha N. Naik and Stephen M. Walley, *The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals*. Journal of Materials Science, 2020. 55(7): p. 2661-2681. DOI: <https://10.1007/s10853-019-04160-w>.
18. Jiang Aimin, Wen Bo, and Zhu Weibo. *Grain growth inhibitors in cemented carbide application*. in *Proceedings of the 2015 2nd International Workshop on Materials Engineering and Computer Sciences*. 2015. Atlantis Press. ISBN: 2352-538X. DOI: <https://10.2991/iwmecs-15.2015.108>.
19. Johannes Poetschke, Volkmar Richter, and Roland Holke, *Influence and effectivity of VC and Cr₃C₂ grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. 31: p. 218-223. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2011.11.006>.
20. Tamara Aleksandrov Fabijanić, et al. *Influence of Grain Growth Inhibitors and Powder Size on the Properties of Ultrafine and Nanostructured Cemented Carbides Sintered in Hydrogen*. Metals, 2016. 6, DOI: <https://10.3390/met6090198>.
21. Piotr Siwak and Dariusz Garbiec, *Microstructure and mechanical properties of WC–Co, WC–Co–Cr₃C₂ and WC–Co–TaC cermets fabricated by spark plasma sintering*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016. 26(10): p. 2641-2646. DOI: [https://10.1016/S1003-6326\(16\)64390-X](https://10.1016/S1003-6326(16)64390-X).
22. I. Konyashin, B. Ries, and T. Gestrich, *A new viewpoint on the influence mechanism of TaC additions on performance of WC-Co cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2025. 126: p. 106928. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2024.106928>.
23. Carla Barbatti, et al., *Influence of WC replacement by TiC and (Ta,Nb)C on the oxidation resistance of Co-based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. 27(4): p. 768-776. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2008.12.009>.
24. Hiroki Tanaka, et al., *Effect of TiC Content on Oxidation Behavior of Sintered WC-TiC-TaC Alloys*. Materials Science Forum, 2007. 534-536: p. 1173-1176. DOI: <https://www.scientific.net/MSF.534-536.1173>.
25. P. F. Cheburaeva and I. N. Chaporova, *Role of tantalum in the TiC-WC-TaC-Co hard metals. I. Effect of tantalum concentration on the composition and properties of the carbide and cobalt phases in the TiC-WC-TaC-Co hard metals*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1986. 25(4): p. 327-331. DOI: <https://10.1007/BF00794418>.
26. Jonathan Weidow, et al., *Transition Metal Solubilities in WC in Cemented Carbide Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(2): p. 605-610. DOI: <https://10.1111/j.1551-2916.2010.04122.x>.
27. Lukas Lauter, et al., *Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 675: p. 407-415. DOI: <https://10.1016/j.jallcom.2016.03.117>.
28. Centre d'information du cobalt and Battelle Memorial Institute, *Cobalt Monograph*. 1960: Brussels.

29. Eric A. Almond and Bryan Roebuck, *Origin of WC substructure and the effect of processing on the microstructure of WC-Co hardmetals*. High Temperatures - High Pressures, 1982. 14(2): p. 143-154.
30. V. K. Sarin and T. Johannesson, *On the Deformation of WC-Co Cemented Carbides*. Metal Science, 1975. 9(1): p. 472-476. DOI: <https://10.1179/030634575790444531>.
31. C. H. Vassel, et al., *Binder deformation in WC-(Co, Ni) cemented carbide composites*. Metallurgical Transactions A, 1985. 16(12): p. 2309-2317. DOI: <https://10.1007/BF02670431>.
32. U. Schleinkofer, et al., *Microstructural processes during subcritical crack growth in hard metals and cermets under cyclic loads*. Materials Science and Engineering: A, 1996. 209(1): p. 103-110. DOI: [https://10.1016/0921-5093\(95\)10098-9](https://10.1016/0921-5093(95)10098-9).
33. T. Joseph Anand, *Nickel as an Alternative Automotive Body Materials*. Journal of Mechanical Engineering, 2012. 2: p. 187. DOI: <https://10.15282/jmes.2.2012.6.0017>.
34. Xinglong An, et al., *Microstructural and hardness evolutions of a cold-rolled cobalt*. Materials Science and Engineering: A, 2021. 803: p. 140712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140712>.
35. A. Buch, *Mechanical and physical properties of pure metals - Relation to inter-atomic bond forces*. Materials Testing, 2003. 45(9): p. 387-393. DOI: <https://doi:10.1515/mt-2003-450911>.
36. Buch Alfred. *Pure Metals Properties: A Scientific-Technical Handbook*. 1999.
37. Zhixing Guo, et al., *Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010. 28(2): p. 238-242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.10.004>.
38. D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. 2008: Elsevier Science. ISBN: 9780080445878.
39. Bernhard Wittmann, Wolf-Dieter Schubert, and Benno Lux, *WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002. 20(1): p. 51-60. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00070-1).
40. Shih-Hsien Chang and Song-Ling Chen, *Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 585: p. 407-413. DOI: <https://10.1016/j.jallcom.2013.09.188>.
41. Igor Konyashin and Bernd Ries, *Chapter 10 - Conventional industrial grades of cemented carbides*, in *Cemented Carbides*, I. Konyashin and B. Ries, Editors. 2022, Elsevier. p. 203-214. ISBN: 978-0-12-822820-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822820-3.00010-0>.
42. Björn Uhrenius, Henri Pastor, and Emmanuel Pauty, *On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997. 15(1): p. 139-149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(96\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(96)00023-6).
43. Igor Konyashin and Bernd Ries, *Chapter 5 - Structure and properties of binder phases in cemented carbides*, in *Cemented Carbides*, I. Konyashin and B. Ries, Editors. 2022, Elsevier. p. 51-63. ISBN: 978-0-12-822820-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822820-3.00005-7>.

44. T. D. McKinley, *Effect of Impurities on the Hardness of Titanium*. Journal of The Electrochemical Society, 1956. 103(10): p. 561. DOI: <https://10.1149/1.2430157>.
45. Sanjeev K. Nayak, et al., *Insight into point defects and impurities in titanium from first principles*. npj Computational Materials, 2018. 4(1): p. 11. DOI: <https://10.1038/s41524-018-0068-9>.
46. Celestino Veiga, J. Paulo Davim, and A. Loureiro, *Properties and applications of titanium alloys: A brief review*. Reviews on Advanced Materials Science, 2012. 32: p. 133-148.
47. Matthew J. Donachie, Jr., *Titanium: A Technical Guide*. 2000: ASM International. ISBN: 978-1-62708-269-3. DOI: <https://10.31399/asm.tb.ttg2.9781627082693>.
48. Xinjun Zhou, et al., *Microstructural evolution and mechanical properties of TiC-containing WC-based cemented carbides prepared by pressureless melt infiltration*. Ceramics International, 2022. 48(23, Part A): p. 35115-35126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.107>.
49. Jialin Sun, Zhifu Huang, and Jun Zhao, *High-hard and high-tough WC-TiC-Co cemented carbide reinforced with graphene*. Materials Today Communications, 2021. 29: p. 102841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102841>.
50. Jing Tan, et al., *Thermal conductivity of WC-Co-TiC cemented carbides: Measurement and modeling*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023. 112: p. 106153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106153>.
51. Boxiang Wang, et al., *High temperature fracture mechanism of ultrafine WC-Co cemented carbides containing (Ti,W)C*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021. 95: p. 105428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105428>.
52. Tianen Yang, et al., *Structure formation and properties of WC-(W,Ti)C-Ti(C,N)-TaC-Co gradient cemented carbides with cubic phases free in the surface layer*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021. 98: p. 105548. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105548>.
53. S. K. Bhaumik, G. S. Upadhyaya, and M. L. Vaidya, *Microstructure and mechanical properties of WC · TiN · Co and WC · TiN · Mo₂C · Co(Ni) cemented carbides*. Ceramics International, 1992. 18(5): p. 327-336. DOI: [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(92\)90082-O](https://doi.org/10.1016/0272-8842(92)90082-O).
54. Mingyuan Ma, et al., *Nanocrystalline microstructure enhanced mechanical properties and cutting performance of WC-10Co-Ti(C, N) gradient cemented carbides*. Materials Characterization, 2024. 209: p. 113708. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113708>.
55. Can Hu, et al., *Comparison of the microstructure and mechanical properties of WC-Ti(C, N)-Ni gradient cemented carbides prepared by SPS pre-sintering and vacuum pre-sintering*. Journal of Materials Research and Technology, 2023. 26: p. 7213-7223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.073>.
56. G. Z. Sui, et al., *Microstructure and Mechanical Properties of WC-Co-Ti(C_{0.5}, N_{0.5})-Mo Cemented Carbides*. Strength of Materials, 2022. 54(3): p. 473-482. DOI: <https://10.1007/s11223-022-00422-2>.
57. 重彰 杉山, 聡 佐藤, and 斉 泰松, *通電加圧焼結によるWC-W₂C-TiCセラミックスの合成とその機械的性質*. 粉体および粉末冶金, 2008. 55(8): p. 588-592. DOI: <https://10.2497/jjspm.55.588>.

58. Dariusz Garbiec, et al., *Spark plasma sintering of WC-Ti powder mixtures and properties of obtained composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2022. 42(5): p. 2039-2047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.002>.
59. J. Lamim, et al., *Use of Ti in hard metal alloys - Part I: structural and microstructural analysis. Titan in Hartmetalllegierung - Teil I: Struktur - und Mikroanalysen*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik - MATERIALWISS WERKSTOFFTECH, 2010. 41: p. 198-201. DOI: <https://10.1002/mawe.201000585>.
60. J. Lamim, et al., *Use of Ti in hard metal alloys – Part II: mechanical properties. Titan in Hartmetallen – Teil II: Mechanische Eigenschaften*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2010. 41. DOI: <https://10.1002/mawe.201000586>.
61. Hwan-Cheol Kim, et al., *Consolidation and Properties of Binderless Sub-Micron WC by Field Activated Sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004. 22: p. 257-264. DOI: <https://10.1016/j.ijrmhm.2004.08.003>.
62. Håkan Engqvist, et al., *Microstructure and Abrasive Wear of Binderless Carbides*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. 83(10): p. 2491-2496. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01580.x>.
63. H. Engqvist, et al., *A study of grain boundaries in a binderless cemented carbide*. International journal of refractory metals & hard materials, 1998. 16(4-6): p. 309-313. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00034-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00034-1).
64. Akihiro Nino, et al., *Effects of Carbon Addition on Microstructures and Mechanical Properties of Binderless Tungsten Carbide*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2012. 53(8): p. 1475-1480. DOI: <https://10.2320/matertrans.M2012148>.
65. Hwan-Cheol Kim, et al., *Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004. 22(6): p. 257-264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2004.08.003>.
66. V. N. Chuvil' deev, et al., *Sparking plasma sintering of tungsten carbide nanopowders*. Nanotechnologies in Russia, 2015. 10(5): p. 434-448. DOI: <https://10.1134/S1995078015030040>.
67. S. G. Huang, et al., *Binderless WC and WC-VC materials obtained by pulsed electric current sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. 26(1): p. 41-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.01.002>.
68. Hwan-Cheol Kim, et al., *Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide*. Materials Science and Engineering: A, 2006. 435-436: p. 717-724. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.127>.
69. Kuo-Ming Tsai, Chung-Yu Hsieh, and Horng-Hwa Lu, *Sintering of binderless tungsten carbide*. Ceramics International, 2010. 36(2): p. 689-692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.017>.
70. H. T. Kim, J. S. Kim, and Y. S. Kwon. *Mechanical properties of binderless tungsten carbide by spark plasma sintering*. in *Proceedings. The 9th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, 2005. KORUS 2005*. 2005. DOI: <https://10.1109/KORUS.2005.1507757>.
71. Industry Entrepreneurship European Commission: Directorate-General for Internal Market, et al., *Study on the critical raw materials for the EU 2023 –*

- Final report*. 2023: Publications Office of the European Union. DOI: <https://doi.org/10.2873/725585>.
72. María Fernanda Godoy León, et al., *Long-term retrospective analysis of the societal metabolism of cobalt in the European Union*. Journal of Cleaner Production, 2022. 338: p. 130437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130437>.
 73. Centre European Commission: Joint Research, et al., *Cobalt – Demand-supply balances in the transition to electric mobility*. 2018: Publications Office. DOI: <https://doi.org/10.2760/97710>.
 74. The Cobalt Institute, *Cobalt Market Report 2022*, H. Fisher, Editor. 2023, The Cobalt Institute: Istanbul, Turkey. p. 45.
 75. Joel Crane, *The Cobalt Market 2022-2030F*. 2022, CobaltBlue: North Sydney, Australia. p. 40.
 76. European Commission, et al., *Study on the EU's list of critical raw materials (2020): final report*. 2020: Publications Office. DOI: <https://doi.org/10.2873/904613>.
 77. Amnesty International, “*This is what we die for*”: *human rights abuses in the democratic republic of the Congo power the global trade in cobalt*. 2016, Amnesty International Ltd: London, United Kingdom. p. 92.
 78. Jeroen Cuvelier, *Money, migration and masculinity among artisanal miners in Katanga (DR Congo)*. Review of African Political Economy, 2017. 44(152): p. 204-219. DOI: <https://10.1080/03056244.2016.1172061>.
 79. Jean-Paul Otamonga and John W. Poté, *Abandoned mines and artisanal and small-scale mining in Democratic Republic of the Congo (DRC): Survey and agenda for future research*. Journal of Geochemical Exploration, 2020. 208: p. 106394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106394>.
 80. Laura Leyssens, et al., *Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects*. Toxicology, 2017. 387: p. 43-56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015>.
 81. J. L. Domingo, *Cobalt in the environment and its toxicological implications*. Rev Environ Contam Toxicol, 1989. 108: p. 105-32. DOI: https://10.1007/978-1-4613-8850-0_3.
 82. E. O. Coates, Jr. and J. H. Watson, *Diffuse interstitial lung disease in tungsten carbide workers*. Ann Intern Med, 1971. 75(5): p. 709-16. DOI: <https://10.7326/0003-4819-75-5-709>.
 83. Michael Hartung, K. H. Schaller, and E. Brand, *On the question of the pathogenetic importance of cobalt for hard metal fibrosis of the lung*. International Archives of Occupational and Environmental Health, 1982. 50(1): p. 53-57. DOI: <https://10.1007/BF00432493>.
 84. P. Roto, *Asthma, symptoms of chronic bronchitis and ventilatory capacity among cobalt and zinc production workers*. Scand J Work Environ Health, 1980. 6 Suppl 1: p. 1-49.
 85. I. Sjögren, et al., *Hard metal lung disease: importance of cobalt in coolants*. Thorax, 1980. 35(9): p. 653-9. DOI: <https://10.1136/thx.35.9.653>.
 86. Célestin Lubaba Nkulu Banza, et al., *High human exposure to cobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo*. Environmental Research, 2009. 109(6): p. 745-752. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.04.012>.

87. Karlien Cheyns, et al., *Pathways of human exposure to cobalt in Katanga, a mining area of the D.R. Congo*. Science of The Total Environment, 2014. 490: p. 313-321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.014>.
88. International Agency for Research on Cancer, *Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 86. 2006, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. 353. ISBN: 92 832 1286 X.
89. J. Haider and M. S. J. Hashmi, *8.02 - Health and Environmental Impacts in Metal Machining Processes*, in *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, et al., Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 7-33. ISBN: 978-0-08-096533-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00804-9>.
90. Challapalli Suryanarayana, *Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials*. Research, 2019. 2019. DOI: <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
91. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. 46(1): p. 1-184. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
92. J. S. Benjamin and T. E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical transactions, 1974. 5(8): p. 1929-1934. DOI: <https://10.1007/BF02644161>.
93. R. Sundaresan and F. H. Froes, *Mechanical Alloying*. JOM, 1987. 39(8): p. 22-27. DOI: <https://10.1007/BF03258604>.
94. C. Suryanarayana, *Phase formation under non-equilibrium processing conditions: rapid solidification processing and mechanical alloying*. Journal of Materials Science, 2018. 53(19): p. 13364-13379. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2197-4>.
95. Roberto Orrù, et al., *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 63(4): p. 127-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
96. Salvatore Grasso, Yoshio Sakka, and Giovanni Maizza, *Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008*. Science and Technology of Advanced Materials, 2009. 10(5): p. 053001. DOI: <https://10.1088/1468-6996/10/5/053001>.
97. Kenji Okazaki, *Electro-discharge consolidation applied to nanocrystalline and RSP/MA powders*. Materials Science and Engineering: A, 2000. 287(2): p. 189-197. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00775-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00775-9).
98. F. V. Lenel, *Resistance Sintering Under Pressure*. JOM, 1955. 7(1): p. 158-167. DOI: <https://10.1007/BF03377473>.
99. A. Michalski, et al., *NiAl–Al₂O₃ composites produced by pulse plasma sintering with the participation of the SHS reaction*. Intermetallics, 2006. 14(6): p. 603-606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.10.003>.
100. Olivier Guillon, et al., *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. Advanced Engineering Materials, 2014. 16(7): p. 830-849. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
101. Marek Hebda, *Spark Plasma Sintering – nowa technologia konsolidacji materiałów proszkowych*. Czasopismo Techniczne. Mechanika, 2012. R. 109, z. 6-M: p. 47-55.

102. Chung Van Nguyen, et al., *A comparative study of different sintering models for Al₂O₃*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. 124(4): p. 301-312. DOI: <https://10.2109/jcersj2.15257>.
103. Zheng-Yang Hu, et al., *A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications*. Materials & Design, 2020. 191: p. 108662. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>.
104. Dariusz Garbiec, *Iskrowe spiekanie plazmowe (SPS): teoria i praktyka*. Inżynieria Materiałowa, 2015. 36(2). DOI: <https://DOI:10.15199/28.2015.2.2>.
105. Lixia Cheng, et al., *Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(12): p. 3399-3406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.017>.
106. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. 41(3): p. 763-777. DOI: <https://10.1007/s10853-006-6555-2>.
107. Dariusz Garbiec, et al., *Zirconium alloyed tungsten borides synthesized by spark plasma sintering*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2021. 21(1): p. 37. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00188-5>.
108. A. Teber, et al., *Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. 30(1): p. 64-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.013>.
109. Eugene A. Olevsky, Sastry Kandukuri, and Ludo Froyen, *Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(11): p. 114913. DOI: <https://10.1063/1.2822189>.
110. Yukio Makino, et al., *Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method*. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2007. 54(4): p. 219-225. DOI: <https://10.2497/jjspm.54.219>.
111. Salvatore Grasso, et al., *Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS*. Ceramics International, 2013. 39(3): p. 3243-3248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.012>.
112. Yoonjoo Lee, et al., *Phase transformation on spark plasma sintered dense polycarbosilane-derived SiC without additive*. Scripta Materialia, 2018. 143: p. 188-190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.031>.
113. Alexander M. Laptev, et al., *Tooling in Spark Plasma Sintering Technology: Design, Optimization, and Application*. Advanced Engineering Materials, 2024. 26(5): p. 2301391. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202301391>.
114. Kotaro Nakamura, et al., *Titanium Sponge Production Method by Kroll Process at OTC*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2017. 58(3): p. 319-321. DOI: <https://10.2320/matertrans.MK201634>.
115. Li Lu and Y. F. Zhang, *Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. 290(1): p. 279-283. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00221-2).
116. Eugene A. Olevsky and Dina V. Dudina, *Sintering by Low-Voltage Electric Pulses (Including Spark Plasma Sintering (SPS))*, in *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*, E.A. Olevsky and D.V. Dudina, Editors. 2018,

- Springer International Publishing: Cham. p. 89-191. ISBN: 978-3-319-76032-2. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-76032-2_4.
117. W. Chen, et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity*. Materials Science and Engineering: A, 2005. 394(1): p. 132-138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.020>.
 118. Zhijian Shen, et al., *Spark Plasma Sintering of Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. 85(8): p. 1921-1927. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x>.
 119. Byeong Seo Kong, et al., *Measurement of Fracture Toughness of Pure Tungsten Using a Small-Sized Compact Tension Specimen*. Materials, 2020. 13(1): p. 244. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13010244>.
 120. Mersen. *Graphite excellent high-temperature resistance*. 24.05.2025; Available from: <https://www.mersen.com/en/all-applications/graphite-excellent-high-temperature-resistance>.
 121. S. Muñoz and U. Anselmi-Tamburini, *Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes*. Journal of Materials Science, 2010. 45(23): p. 6528-6539. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4742-7>.
 122. Dávid Medveď, Jana Andrejovská, and Viktor Puchý *Mechanical and Tribological Properties of SPS-Sintered Y-TZP: The Effect of Sintering Temperature*. Crystals, 2025. 15, DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst15070593>.
 123. Bowen Gong, et al., *Spark plasma sintering (SPS) densified U₃Si₂ pellets: Microstructure control and enhanced mechanical and oxidation properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 825: p. 154022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154022>.
 124. Johannes Pötschke, Volkmar Richter, and A. Michaelis, *Influence of small additions of MeC on properties of binderless WC*. 2014.
 125. S. Okamoto, et al., *Mechanical properties of WC/Co cemented carbide with larger WC grain size*. Materials Characterization, 2005. 55(4): p. 281-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.06.001>.
 126. Fjodor Sergejev and Maksim Antonov, *Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides*. Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 2006. 12. DOI: <https://doi.org/10.3176/eng.2006.4.07>.
 127. J. Olejníček, et al., *WO₃ and WO₃-x thin films prepared by DC hollow cathode discharge*. Vacuum, 2022. 195: p. 110679. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110679>.
 128. A. Pervikov, et al., *Thermogravimetric Analysis and Reaction Mechanism of Wc Powder Oxidation*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4626404>.
 129. S. N. Basu and V. K. Sarin, *Oxidation behavior of WC-Co*. Materials Science and Engineering: A, 1996. 209(1): p. 206-212. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10145-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)10145-4).
 130. M. Mottaghi and M. Ahmadian, *Comparison of the wear behavior of WC/(FeAl-B) and WC-Co composites at high temperatures*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017. 67: p. 105-114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.05.003>.
 131. V. K. Sikka and C. J. Rosa, *The oxidation kinetics of tungsten and the determination of oxygen diffusion coefficient in tungsten trioxide*. Corrosion Science, 1980. 20(11): p. 1201-1219. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90092-X).