

Stan i perspektywy rozwoju metalurgii proszków

WSTĘP

Technologia metalurgii proszków jest obecnie stosowana w prawie wszystkich dziedzinach techniki, tak iż postępowi technicznemu musi towarzyszyć również i jej dalszy rozwój. Technologia ta zrobiła w ostatnich latach w krajach o przodującej technice ogromne postępy i to zarówno pod kątem nowych metod produkcyjnych jak i zakresu stosowalności. Celowe więc jest zaznajomienie szerszego kręgu środowiska naukowo-technicznego z kierunkami jej rozwoju.

Metalurgia proszków składa się z dwóch zasadniczych działań: otrzymywania proszków metalowych i następnego ich zagęszczania, przy czym realizacja obu tych operacji może być różnorodna. Poniżej przedstawię te metody, które obecnie są przede wszystkim stosowane w przemyśle nowoczesnym, i których perspektywy stosowalności są najbardziej korzystne.

Opracowanie niniejsze jest oparte o syntetyczną ocenę A. Lawley'a - prezydenta AIMÉ (American Institute Materials Engineering) [1].

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW METALICZNYCH

Następujące metody otrzymywania proszków metalicznych mają obecnie duże znaczenie techniczne:

- 1) metody chemiczne,
- 2) atomizacja.

1. Metody chemiczne

Techniczne metody chemiczne mają charakter konwencjonalny i są obecnie stosowane przede wszystkim do produkcji proszków czystych metali. W ten sposób otrzymuje się np. proszki żelaza, miedzi, niklu, kobaltu, tytanu, wolframu i molibdenu. Metody te polegają głównie na redukcji sproszkowanych tlenków tych metali.

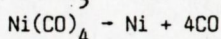
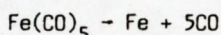
Tą drogą, np. poprzez gazową redukcję magnetytów do gąbki żelaznej, otrzymuje się proszek żelaza typu Höpfer, który w obrocie handlowym na świecie jest niewątpliwie

najpopularniejszym proszkiem żelaza w obszarze zastosowań technicznych [2].

Również proszki wolframu i molibdenu stosowane w przemyśle światowym - do niedawna były wyłącznie otrzymywane poprzez redukcję suchym wodorem tlenków tych metali [2]. W ostatnich dopiero latach w literaturze światowej pojawiły się wzmianki o zastosowaniu techniki topienia plazmowego do produkcji metali wysokotopliwych [3].

Z innych metod chemicznych - ciągle duże znaczenie ma metoda karbonylkowa, stosowana do otrzymywania proszków żelaza i niklu. Proszki żelaza otrzymane tą metodą są szeroko stosowane w przemyśle elektrotechnicznym na rdzenie indukcyjne ze względu na bardzo niską koercję i wysoką przenikalność magnetyczną, a także jako proszki przeznaczone do formowania wtryskowego [4].

Proszki żelaza i niklu karbonylkowego powstają przy termicznym rozkładzie pięciokarbonylku żelaza $\text{Fe}(\text{CO})_5$, względnie czterokarbonylku niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$



Karbonylki te tworzą się podczas przepuszczania tlenku węgla nad gąbczastym żelazem lub nikiem elektrolitycznym w temperaturze 150°C ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) oraz w temperaturze 40°C ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) i przy ciśnieniu 20 MPa.

Natomiast rozkład tych związków następuje przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze powyżej 200°C ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) i 150°C ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). Reakcje tworzenia się karbonylka są bardzo wrażliwe i ustają prawie całkowicie już przy nieznacznej ilości tlenu w atmosferze i wielu innych zanieczyszczeń, zarówno atmosfery jak i gąbki elektrolitycznej.

Jedynie małe dodatki do tlenku węgla działającego katalitycznie amoniaku proces ten przyspieszają.

Proszki karbonylkowe mają charakterystyczną strukturę celulozową, tzn. ziarna składają się z centrycznie ułożonych warstw. Ziarnistość proszku wynosi od 0,2 do 8,0 μm , a poszczególne ziarna mają kształt kulisty o gładkich powierzchniach. Proszek uważany jest za bardzo czysty i suma zanieczyszczeń powinna być mniejsza niż 100 ppm [4].

2. Metody atomizacji

Metodą jednak najbardziej perspektywiczną jest metoda atomizacji, tzn. rozpylania ciekłych metali za pomocą strumienia cieczy i gazu. Metoda ta znana była od szeregu lat, natomiast dopiero w ostatnim 10-letnim okresie zrobiła ogromne postępy i jej liczne modyfikacje mają najkorzystniejsze perspektywy dla powszechnego zastosowania. Droga atomizacji możemy produkować obecnie większość proszków metali i stopów w szerokim zakresie ich temperatur topnienia, a więc proszki stali konstrukcyjnych, narzędziowych, nierdzewnych, stopy aluminium, miedzi, tytanu, metali niskotopliwych, a także cały szereg nadstopów itp. Preferencja atomizacji w stosunku do innych technologii wynika z jej wielu zalet, z których przede wszystkim wymienić należy:

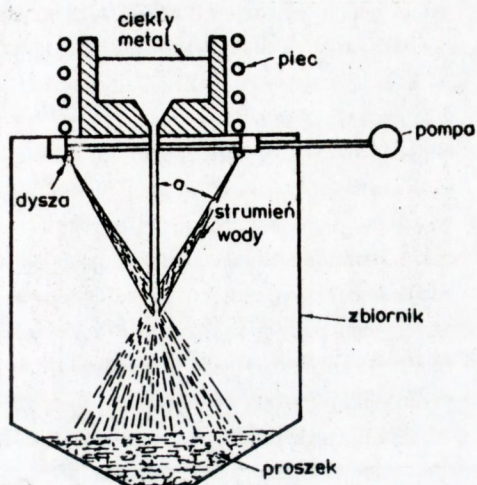
- 1) możliwość otrzymywania proszków o dużej czystości,
- 2) łatwa kontrola nad wielkością i geometrią ziarn,
- 3) duża wydajność procesu,
- 4) dobre własności spieków z nich otrzymanych.

Atomizacja wodą

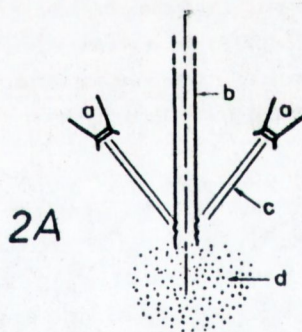
Metoda ta polega na zderzeniu się ciekłego metalu wypływającego z tygla ze strumieniem wody wydobywającej się pod dużym ciśnieniem ze specjalnie wyprofilowanej dyszy. Metoda ta stosowana jest do takich metali i stopów, które mogą być w kontakcie z wodą bez wyraźnego utleniania, względnie których tlenki łatwo mogą być zredukowane. Proszek atomizowany wodą ma kształt nieregularny i szeroko rozwiniętą, chropowatą, przeważnie utlenioną powierzchnię. Schemat urządzenia do atomizacji wodą wg [1] przedstawia rys. 1. Badania doświadczalne wykazały, iż drobniejszy wymiar ziarn uzyskuje się przy większym stopniu przegrzania metalu, gdy lepkość ciekłej fazy metalicznej jest mniejsza, a także przy wyższym ciśnieniu wody, krótkim strumieniu wypływającego metalu, małym napięciu powierzchniowym metalu, większej ilości wody i dyszach z jej krótkim przebiegiem.

Natomiast bardziej regularny kształt ziarn, a więc mniejszą powierzchnię proszku uzyskuje się przy wyższej temperaturze roztopionego metalu i dużych kątach wierzchołkowych dysz. W procesie tym stosuje się ciśnienie wody od $35 \cdot 10^5$ do $210 \cdot 10^5$ Pa, przy szybkościach wypływu 40 - 150 m/s. Chłodzenie kropli metalu odbywa się z szybkością $10^3 - 10^4$ °C/s i zależy od wymiaru ziarn.

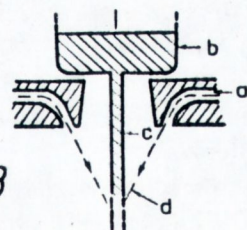
W literaturze ostatnich lat przedstawione są dwa modele opisujące dezintegrację ciekłego strumienia metalu za pomocą wody wg modelu Grandzola i Tallmadga [5]. Składowa szybkości strumienia wody prostopadła do strumienia ciekłego metalu jest głównym czynnikiem determinującym wymiar ziarn otrzymanego proszku. Alternatywnie - zgodnie z modelem Klara i Fesko [6] wzajemne oddziaływanie dwóch spotykających się z sobą strumieni meta-



Rys. 1. Schemat urządzenia do atomizacji wodą



2A



2B

Rys. 2. A, B - Schematy urządzeń do atomizacji gazowej

- A - Urządzenie dwudyszowe
a) dysze, b) strumień ciekłego metalu, c) strumień gazu, d) proszek
B - Urządzenie z dyszą pierścieniową
a) dysza pierścieniowa, b) tygiel z ciekłym metalem, c) strumień ciekłego metalu, d) strumień gazu

lu i wody powoduje powstanie pewnej fali, w efekcie w strumieniu ciekłego metalu tworzą się węzły powodujące rozdrobnienie strumienia na krople.

Atomizacja gazowa

Ta metoda polega na dezintegracji ciekłego strumienia metalu pod wpływem gazu wypływającego z dyszy z bardzo dużą szybkością, często nawet naddźwiękową.

Na rys. 2 przedstawione są wg [1] schematy urządzeń do atomizacji gazowej.

Efekty rozdrobnienia są zależne od szeregu czynników, takich jak np.: ciśnienie gazu, geometria końcówki dyszy, szybkość wypływu gazu i metalu, temperatura metalu, odległość dysz itp. Zależności są podobne jak przy atomizacji wodą. Przede wszystkim większe rozdrobnienie uzyskuje się przy większym ciśnieniu gazu, większej szybkości jego wypływu i mniejszej odległości dyszy od strumienia stopionego metalu. Stosowane ciśnienia i szybkości wypływu gazu są zbliżone do tych samych wielkości co przy atomizacji wodą i wynoszą od $14 \cdot 10^5$ do $40 \cdot 10^5$ Pa i 50÷150 m/s [1]. Proszek otrzymany atomizacją gazową ma ziarna o kształcie kulistym, o stosunkowo gładkiej powierzchni - znacznie mniejszej niż po atomizacji wodą. Koszt tego procesu zależy od zastosowanego gazu i przy gazach obojętnych jest zdecydowanie wyższy niż atomizacja wodą.

Teorię tego procesu opracowali See i Johnston. Zgodnie z ich opracowaniem, przebieg tego procesu jest 3-etapowy. Etap 1 dotyczy spotkania się ciekłego metalu ze strumieniem gazu. Etap 2 to dezintegracja ciekłego metalu, etap 3 to krzepnięcie poszczególnych kropeł. W etapie pierwszym zachodzi zmiana kształtu strumienia ciekłego metalu. Pod wpływem sprężonego gazu struga ciekłego metalu zmienia kształt na stożkowy. Ciekły metal tworzy powierzchnię stożkową, pustą w środku, a jej kąt wierzchołkowy zależy od parametrów procesu. Atomizacja zachodzi w drugim etapie. Na stożkowej powierzchni tworzą się węzły, w których następuje ścinanie strumienia metalu. Powoduje to następne rozpadanie się strumienia na kuliste krople podlegające gwałtownemu chłodzeniu i krzepnięciu. Atomizacja gazowa ma bardzo szeroki zakres zastosowań. Tą metodą uzyskiwać można proszki prawie wszystkich metali i stopów i tylko temperatura topnienia może wpływać na sposób topienia metalu atomizowanego.

Inne metody atomizacji

Rotacyjny proces elektrodowy

Metal przeznaczony do proszkowania stanowi elektrodę prętową obracającą się z szybkością 250 obr/s. Podczas procesu metal ten ulega w łuku elektrycznym, plazmie lub strumieniu elektronów stopniowemu topieniu. Ciekły metal w postaci kropli jest wyrzucany siłą odśrodkową i po spotkaniu się ze ściankami zbiornika wypełnionego gazem obojętnym krzepnie.

Tą metodą w Stanach Zjednoczonych produkuje się już na skalę techniczną proszki żelaza i stali, a także wolframu, molibdenu, stopów tytanu i wszelkiego rodzaju nadstopów.

Proszki mają ziarna o kształcie kulistym o średnicy 150 μm , zależnej od napięcia i szybkości obrotowej.

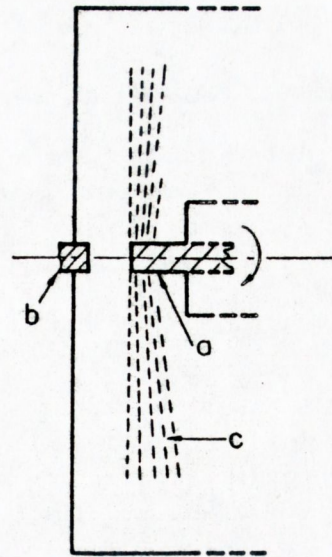
Rotacyjny proces charakteryzuje się tym, iż metal proszkowany ma mniejszy stopień przegrzania od proszków otrzymywanych metodą atomizacji gazem lub wodą, a także tym, iż szybkość chłodzenia powstających kropeł jest mniejsza niż w poprzednio omawianych procesach. Przy produkcji proszków tytanu tą metodą należy się liczyć z możliwością zanieczyszczenia wolframem, co negatywnie wpływa na własności - zwłaszcza zmęczeniowe - gotowego spieku.

Model rotacyjnego procesu elektrodowego został podany przez Hodkina i współautorów [7]. Proces atomizacji zachodzi, gdy siły odśrodkowe przekraczają siły odpowiedzialne za napięcia powierzchniowe i siły wiązań międzycząsteczkowych uzależnionych od lepkości.

W efekcie autorzy podają 3 możliwości:

- 1) bezpośrednio tworzenie się kropeł,
- 2) tworzenie się węzłów w ciekłym metalu poddanemu działaniu siły odśrodkowej,
- 3) tworzenie się ziarn płaskich.

Pierwsza możliwość jest aktualna przy małej ilości metalu ciekłego. Gdy ilość jego wzrasta, krople przekształcają się w walcowe strugi, na których powstają węzły powodujące ich rozpadanie się na drobne krople. Wraz ze wzrostem masy metalu stopionego zmniejsza się odstęp pomiędzy węzłami i ziarna otrzymanego proszku są coraz drobniejsze. Przy dużej ilości metalu stopionego krawędzie niestopionej elektrody obracającej się z dużą szybkością wywołują pewne efekty aerodynamiczne i powstawanie dodatkowych sił powodujących dezintegrację strug ciekłego metalu na ziarna płaskie typu blaszkowatego. Autorzy tego modelu podali matematyczną zależność kształtu i wielkości ziarn od szybkości obrotowej elektrod, ich średnicy, masy stopionego metalu, napięcia powierzchniowego fazy ciekłej i jej gęstości.



Rys. 3. Schemat urządzenia do rotacyjnego procesu elektrodowego
a) metalowa elektroda rotacyjna,
b) wolframowa elektroda stacjonarna,
c) proszek atomizowany

Atomizacja ultradźwiękowa

Atomizacja ultradźwiękowa polega na rozproszeniu ciekłego metalu za pomocą gwałtownego uderzenia fal ultradźwiękowych, powstających w ośrodku gazu obojętnego.

W efekcie uzyskuje się proszek drobnoziarnisty, jednorodny i bardzo szybko chłodzony (10^5 °C/s).

Cały proces jest przeprowadzony w specjalnych rurach Hartmana dla uzyskania wysokich szybkości impulsów gazu (do 2 liczb Macha) i bardzo dużych częstotliwości (60 000 - 80 000 l/s). Zakres zastosowań tej metody może być bardzo szeroki, od metali i stopów niskotopliwych aż do nadstopów i prawdopodobieństwo jej rozpowszechnienia jest bardzo duże.

Model tego procesu oparty jest na założeniu, iż strumień metalu ciekłego reaguje ra uderzenie gazem, analogicznie jak ciało stałe o małej wytrzymałości na ścinanie.

Jest to powodem drobnoziarnistości proszku jednorodnego pod względem dyspersji, jak i kształtu ziarn.

WŁASNOŚCI PROSZKÓW I ICH CHARAKTERYSTYKA

Następną zasadniczą operacją metalurgii proszków jest ich zagęszczanie.

Zdolności proszku do zagęszczania, a więc do wypełniania określonej objętości, zależy od własności fizycznych proszku. Z punktu widzenia technicznego najistotniejszymi z tych własności są:

- 1) sypkość,
- 2) gęstość usypu,
- 3) prasowalność,
- 4) wytrzymałość kształtki po prasowaniu.

Własności te zależą przede wszystkim od:

- 1) wymiarów ziarn proszku,
- 2) rozkładu wielkości ziarn,
- 3) kształtu ziarn,
- 4) chropowatości powierzchni.

Każda metoda otrzymywania proszku narzuca już im pewne charakterystyczne własności, np. proszki otrzymywane drogą redukcji tlenków mają kształt gąbczasty o bardzo rozwiniętej powierzchni ziarna, proszki uzyskane metodą karbonylkową są kuliste o gładkiej powierzchni, ziarna proszków elektrolitycznych mają kształt dendrytyczny również o chropowatej, rozwiniętej powierzchni.

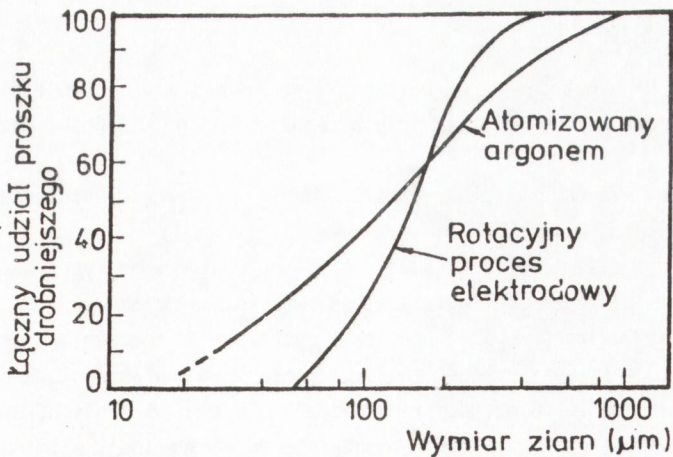
Charakteryzując ogólnie proszki atomizowane można stwierdzić, iż ziarna mają zazwyczaj kształt kulisty, przy czym atomizowane gazem, metodą rotacyjną, czy ultradźwiękową mają powierzchnię bardziej gładką niż po atomizacji wodą, które zazwyczaj poddaje się jeszcze redukcji w celu eliminacji prawdopodobnych tlenków na powierzchni.

Proszki atomizowane wodą mają znacznie większą powierzchnię właściwą niż atomizowane gazem.

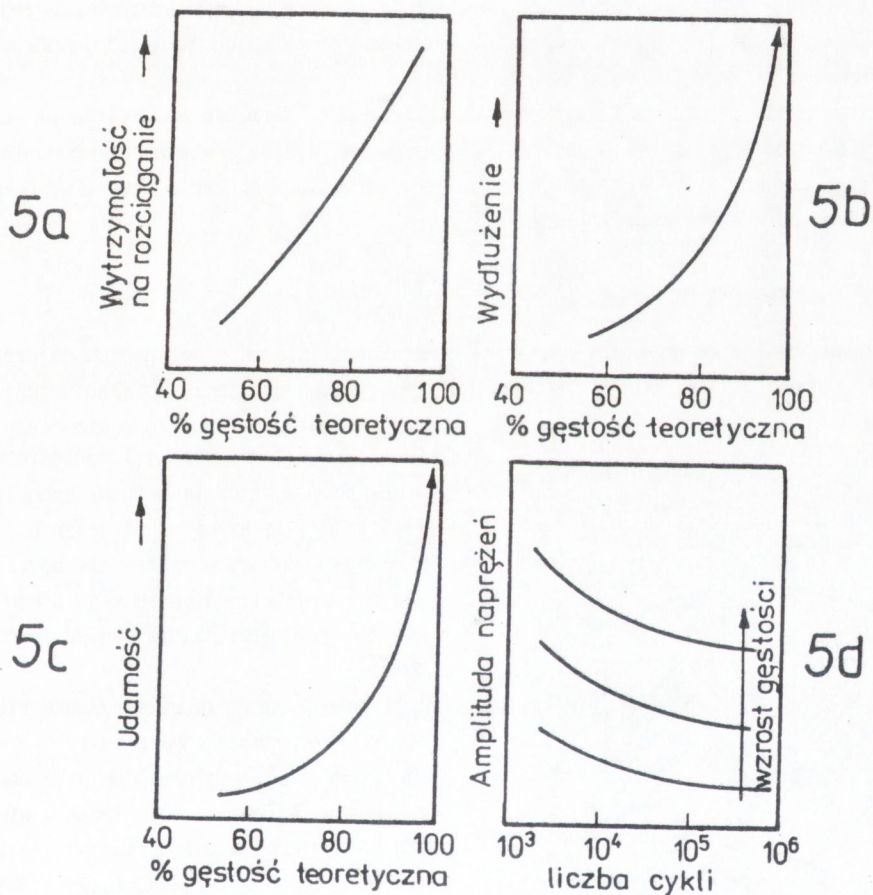
Na rys. 4 przedstawiona jest tzw. frakcyjność proszku w zależności od metody jego otrzymania.

Z proszków o skomplikowanych kształtach i rozwiniętych powierzchniach łatwo uzyskać sproszkowane kształtki o dużej porowatości, lecz również większej wytrzymałości. Proszki takie wymagają mniejszych ciśnień prasowania, dla uzyskania odpowiedniej wytrzymałości prasówek. W trakcie spiekania takich kształtek trudno jest jednak wyeliminować porowatość, co obniża wytrzymałość spieku.

Proszki atomizowane nadają się przede wszystkim do prasowania na gorąco, a więc przede wszystkim do nowoczesnych metod zagęszczania tzw. metody HIP (prasowanie izostatyczne na gorąco), względnie formowania wtryskowego. Mogą być również z powodzeniem prasowane w ciłkow. Metody konwencjonalne zagęszczania nie dają korzystnych wyników z racji wymaganych dużych ciśnień prasowania i niskiej wytrzymałości kształtek.



Rys. 4. Wpływ metody atomizacji na frakcyjność otrzymanego proszku [1]



Rys. 5. Wpływ porowatości na: a) wytrzymałość na rozciąganie, b) wydłużenie, c) udarność, d) wytrzymałość zmęczeniową spieku

ZAGĘSZCZANIE PROSZKÓW

Każdy produkt konwencjonalnej metalurgii proszków charakteryzuje się określoną porowatością, która wpływa w bardzo istotny sposób na jego własności mechaniczne i fizyczne.

Wybór metody produkcji spieku jest uzależniony zawsze od ustalenia dopuszczalnej porowatości w gotowym spieku.

Na rys. 5 przedstawione są schematy wpływu porowatości na wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, udarność i wytrzymałość zmęczeniową spieku.

Jest istotne, iż zarówno udarność jak i wytrzymałość zmęczeniowa jest bardziej czuła na porowatość niż wytrzymałość na rozciąganie i inne własności określone w statycznej próbie rozciągania. Dlatego przede wszystkim w tych elementach, które mogą podlegać obciążeniom udarowym lub zmiennym dąży się do maksymalnej eliminacji porowatości. Pory oczywiście zawsze należy traktować jako miejsce zarodkowania pęknięć, ośrodków koncentracji naprężeń, a także obszarów ułatwiających propagację pęknięć.

Spieki żelaza i stali produkowane konwencjonalną technologią metalurgii proszków (a więc proszki Høgenas - prasowane na zimno i spiekane w temperaturach powyżej 1200°C) o porowatości ~ 5% w ciężkich warunkach pracy ustępują wyraźnie odkuwkom wyprodukowanym konwencjonalną metodą hutniczą.

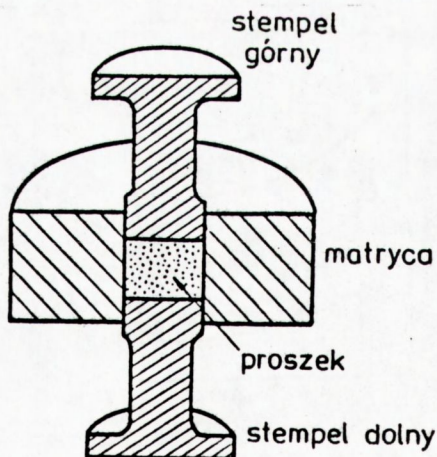
Natomiast te same spieki uzyskane technologią HIP, formowaniem wtryskowym, czy doprasowywane po spiekaniu - o gęstości teoretycznej, wykazują własności mechaniczne określone zarówno w próbach statycznych, jak i dynamicznych takie same (lub nawet nieco wyższe) od konwencjonalnych odkuwek.

Metody zagęszczania proszków. Konwencjonalna technologia

Konwencjonalna technologia zęszczania metalurgii proszków polegająca na prasowaniu na zimno proszków wraz ze środkami poślizgowymi, a następnie spiekaniu jest jeszcze szeroko stosowana do wyrobu spieków masowych z żelaza i stali o gęstościach wynoszących około 95% gęstości teoretycznej.

W nowoczesnych rozwiązaniach technologia ta jest często uzupełniana jeszcze jedną operacją końcową, a mianowicie operacją obróbki plastycznej po spiekaniu końcowym, której celem jest dalsze obniżenie porowatości.

Typowe prasowanie przeprowadza się w matrycy przy jednoczesnym dwustronnym obciążeniu (rys. 6). Kształtki po prasowaniu podlegają spiekaniu przeważnie w atmosferze redukującej w temperaturach zapewniających efektywne zjawisko dyfuzyjne. Gotowe spieki podlegają kontroli - przede wszystkim porowatości, a także wymaganych wymia-



Rys. 6. Schemat matrycy do prasowania dwustronnego

rów. Gdy wyniki są niezadowolające, tzn. porowatość jest wyższa od planowanej, proces może być uzupełniony o dodatkową operację przeróbki plastycznej, dla uzyskania gęstości zbliżonej do teoretycznej. Można więc spieki dodatkowo doprasowywać, dokuwać a nawet doprasowywać wpływowo.

Zarówno doprasowywanie jak i dokuwanie odbywa się w matrycach. Operacje te przeprowadza się na gorąco. Można je przeprowadzać bezpośrednio po spiekaniu.

W praktyce trudno stwierdzić jaki rodzaj dodatkowej przeróbki plastycznej spieku ma preferencje. Mimo tego, iż spieki po tych operacjach mają różne struktury końcowe - wszystkie z wymienionych procesów są stosowane z powodzeniem.

Bezpośrednie zagęszczanie proszku

Obecnie znany jest cały szereg metod pozwalających na bezpośrednie zagęszczanie luźnej masy proszku w jednej operacji. Do metod tych zaliczyć można prasowanie na gorąco - znane od dawna, a także metody nowoczesne - przede wszystkim metoda HIP (hot izostatic pressing), a także prasowanie wpływowe na gorąco i formowanie wtryskowe.

Prasowanie izostatyczne na gorąco (metoda HIP)

Metoda prasowania izostatycznego na gorąco - zwana metodą HIP jest ostatnio bardzo popularna. Stosowana jest ona do spieków stali narzędziowych, nadstopów, stopów tytanu i proszków ceramicznych.

Przed właściwym izostatycznym prasowaniem na gorąco proszki umieszcza się w giętym, odkształcalnym pojemniku-formie. Po dokładnym odgazowaniu pojemnik wprowadzany jest do pieca oporowego w autoklawie, do którego wprowadza się gaz pod ciśnieniem. Schemat takiego urządzenia przedstawiony jest na rys. 7.

Formy takie mogą być wykonane z blach metalowych lub ceramiki.

Arzt, Ashby, Easterling i Lowley [1] badali zjawiska fizyczne prowadzące do zagęszczania podczas procesu HIP. W wyniku tych badań opracowali wykres przedstawiony na rys. 8.

Na rysunku tym przedstawiony jest wpływ ciśnienia i czasu procesu na zmianę gęstości kształtki podczas prasowania izostatycznego w temperaturze $T = 1475$ K proszku stali narzędziowej o ziarnistości $50 \mu\text{m}$.

Jak wynika z ich badań proces zagęszczania zachodzi dwoma mechanizmami, a mianowicie drogą dyfuzji i pełzania.

Udział tych mechanizmów zależy w pierwszym rzędzie od ciśnienia prasowania.

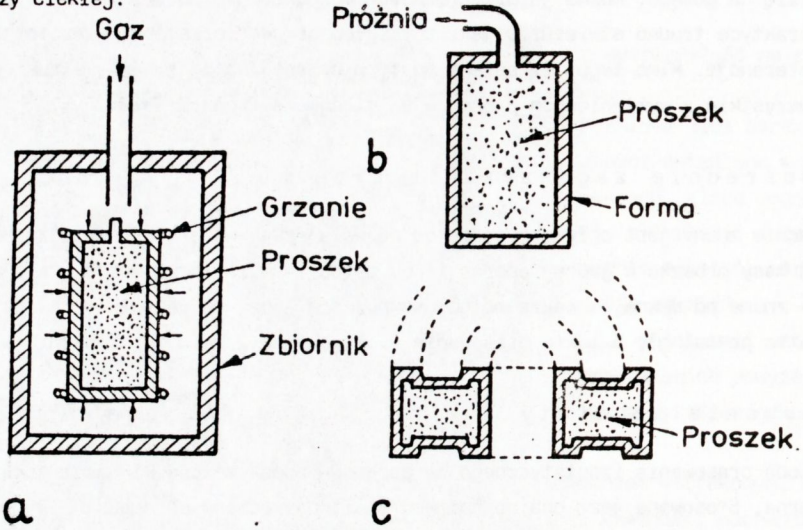
Postęp w technologii HIP ukierunkowany jest na dobieranie właściwych materiałów na formy, a także w kierunku zwiększenia efektywności tego procesu. Należy bowiem stwierdzić, iż proces HIP jest procesem kosztownym, gdyż czas zagęszczania jest długi (trwa kilka godzin).

Prasowanie wpływowe

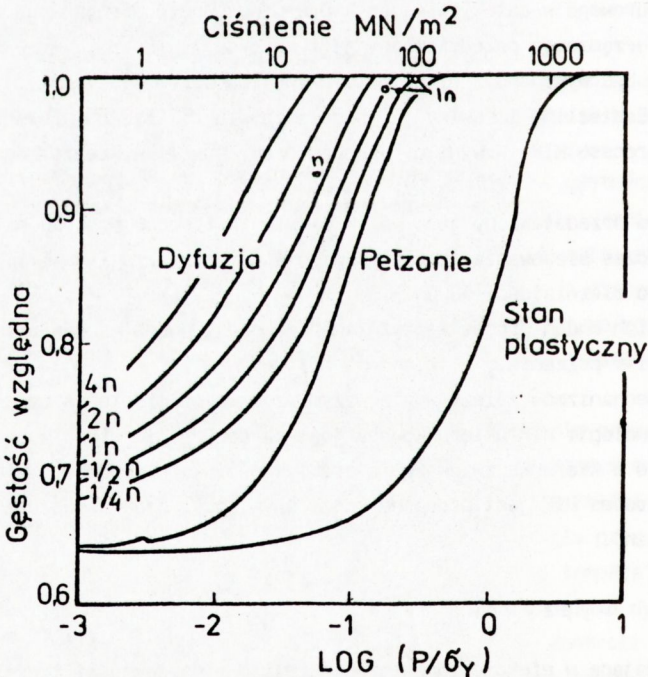
Inną metodą dającą w efekcie zagęszczenie zbliżone do gęstości teoretycznej jest prasowanie wpływowe proszków na gorąco. Technologia ta jest stosowana obecnie z po-

wodzeniem do produkcji spiekanych kształtowników nieraz o bardzo skomplikowanym profilu.

Wysokie ciśnienie hydrostatyczne wywołuje jednokierunkową siłę, która powoduje płygnięcie zagęszczonego proszku przez otwory matrycy zwanej recipientem. Temperatura procesu jest wysoka, położona jednak poniżej solidusu, bowiem proces odbywa się bez udziału fazy ciekłej.



Rys. 7. Metoda HIP
 a) schemat urządzenia do metody HIP,
 b) operacja wstępnego odgazowania,
 c) formy z zagęszczonym proszkiem



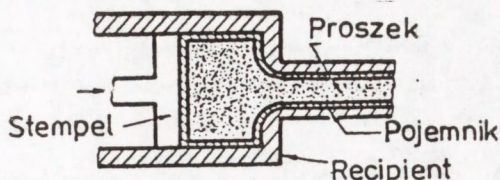
Rys. 8. Mechanizm zagęszczania proszków podczas procesu HIP proszku stali narzędziowej

Kontrola porowatości i mikrostruktury pozwala na optymalizację parametrów prasowania, a więc ciśnienia i temperatury. Z punktu widzenia technologicznego najistotniejszym jest właściwe, bardzo łagodne kształtowanie otworów w recipientach i dobieraniu odpowiedniej szybkości wyprasowywania.

W praktyce są stosowane różne rozwiązania technologiczne, a więc można prasować wpływowo na gorąco proszki luźno zasypane do matrycy, a także proszki uprzednio wstępnie zagęszczone. Ostatnio popularna staje się metoda prasowania wpływowego proszków w zamkniętych, odkształcalnych, dobrze odgazowanych pojemnikach (rys. 9).

W ten sposób, wg Lawleya [1], zagęszcza się obecnie w wielu firmach amerykańskich proszki aluminium i jego stopów, stali nierdzewnych, a także nadstopów. Jest ona jednak predystynowana do elementów o nieskomplikowanych profilach.

W tablicy 1 podano własności nadstopów produkowanych różnymi technologiami. Z tabeli tej wynikają korzyści możliwe do realizacji poprzez rozpowszechnienie zagęszczania drogą prasowania wpływowego.



Rys. 9. Schemat prasowania wpływowego proszku w pojemniku

Tablica 1. Własności wytrzymałościowe w temperaturze otoczenia niektórych nadstopów

| Stop | Technologia | Wymiar ziarna | Re MPa | Rm MPa | A ₁₀ % | Skład |
|----------|-------------|---------------|--------|--------|-------------------|--|
| JN-100 | lany | 1500 | 938 | 986 | 4 | 10,4% Cr, 3% Mo, |
| JN-100 | HIP | - | 945 | 1124 | 8 | 5,5% Al, 4,7% Ti, |
| JN-100 | pras. wypł. | 8 | 1207 | 1682 | 21 | 1,1% V, 0,16% C, 0,015% B, 0,06% Zr, 15,4% Co, baza Ni |
| Mar M509 | lany | 4000 | 552 | 792 | 3 | 22% Cr, 7% W |
| Mar M509 | pras. wypł. | 3-4 | 896 | 1324 | 14 | 3,5% Ta, 0,6% C, 0,7% Zr, 10% Ni, baza Co |

Zagęszczanie dynamiczne

Powyżej opisane metody mają charakter statyczny. Oczywiście istnieje również możliwość zagęszczania dynamicznego, np. poprzez prasowanie wybuchowe.

Przy zagęszczeniach dynamicznych gwałtowne uderzenie fal powoduje międzyziarnowe zbliżenie i odkształcenie, któremu może towarzyszyć wzrost temperatur wywołujący nawet nadtopienie powierzchni ziarn.

W efekcie można uzyskać duże gęstości, mimo iż krótkie czasy procesu ograniczają zasięg dyfuzji. Proces ten mimo niewątpliwych zalet nie znalazł dotychczas zastosowań technicznych na większą skalę.

Formowanie wtryskowe

Formowanie wtryskowe jest technologią perspektywiczną. Opracowane ostatnio przez University of Technology w Loughborough British Non-Ferrous Metals Technology - Centre Wontage (1) - dwa niezależne raporty poświęcone perspektywom formowania wtryskowego dla części stalowych i węglików spiekanych stwierdzają zgodnie, iż jest to technologia przyszłości. Przewiduje się, iż w najbliższym 10-leciu w Stanach Zjednoczonych produkcja części formowanych wtryskowo zwiększy się 50-krotnie. Przewiduje się, iż będzie ona stosowana do szerokiego obszaru materiałów metalowych, a także do ceramiki i cermetali.

Metoda ta polega na mieszaniu proszków metalicznych lub ceramicznych z termoplastycznym wiązaniem dla uzyskania masy o określonej lepkości, a następnie wtryskiwanie tej masy do formy o określonych wymiarach.

Kształtka wydobyta z formy podlega operacji usunięcia lepiszcza, a następnie spiekaniu, po którym uzyskuje się gęstości zbliżone do teoretycznych.

Duże wymagania stawia się wyjściowym proszkom metali. Muszą to być proszki dyspersyjne $< 10 \mu\text{m}$ o kulistych kształtach i gładkich powierzchniach. Takie właśnie proszki dają dobre końcowe efekty, a więc dokładne wypełnienie formy, dobre jej upakowanie proszkiem, skuteczne usuwanie termoplastycznego wiązania, równomierny skurcz i wysoką gęstość spieku.

Proszki metali o takich kształtach i wymiarach uzyskuje się przede wszystkim metodą atomizacji gazem obojętnym. Dla proszku żelaza i niklu dodatkowo poleca się metodę karbonylkową. Natomiast proszki węgla wolframu, tytanu, molibdenu przeznaczone do formowania wtryskowego uzyskuje się metodą konwencjonalną, tzn. poprzez nawęglanie proszków tych metali uzyskanych drogą redukcji ich tlenków.

Pierwszą operacją formowania wtryskowego jest tworzenie mieszaniny proszków metalicznych lub ceramicznych z wiązaniem termoplastycznym, która jest przeznaczona do wtryskiwania do formy.

Od wiązania wymaga się przede wszystkim efektywnego pokrywania powierzchni proszku i zdolności do upłynnienia, a więc zdolności do tworzenia masy o lepkości 10^3 s^{-1} z możliwie dużym wypełnieniem metalicznym. Poza tym lepiszcze to musi być tanie, nietoksyczne i łatwo usuwalne z kształtki.

Powszechnie używanymi lepiszczami są termoplasty i woski. Przedstawicielami termoplastów są np. mieszaniny polimetakrylanów metylu lub butylu z metylobenzenem, do której jako plastyfikator dodaje się polialfametylostyren.

Drugi typ lepiszcz oparty jest na woskach lub mieszaninach wosków z masami plastycznymi (np. polimetakrylan butylu).

Dodatek wosku do polimetakrylanu butylu lub metylu ułatwia usunięcie lepiszcza z kształtki, gdyż stwarza tendencję do powstawania porowatości otwartej.

Wymieszanie proszku metalicznego i lepiszcza musi być bardzo staranne i musi zapewnić równomierne rozłożenie tych składników w powstającej masie. Konieczne jest sprawdzenie własności reologicznych otrzymanej masy i ustalenie jak wpływa temperatura i ciśnienie na zmianę lepkości i w efekcie na zdolność wypełnienia formy. Formowanie przeprowadza się na wtryskarkach, przy ciśnieniu wtrysku ok. 25 MPa. Wtryskarki

stosowane przy produkcji części z mas plastycznych z powodzeniem mogą być adaptowane do tej technologii. Również mogą być adaptowane maszyny do odlewania ciśnieniowego stopów typu zinal.

Kolejną operacją jest usuwanie wiązania. Jest to operacja najtrudniejsza i decyduje o powodzeniu technologicznym. Usuwanie wiązania może być realizowane na drodze chemicznej ekstrakcji poprzez zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika lub poprzez degradację, tzn. wytapianie. W praktyce ta druga metoda jest znacznie częściej stosowana. Wymaga ona bardzo starannie dobranych parametrów procesu, a mianowicie szybkości nagrzewania temperatury i czasu wygrzewania. Proces powinien przebiegać łagodnie i małe szybkości nagrzewania i niższe temperatury wygrzewania (mimo dłuższych czasów wytapiania) dają korzystniejsze efekty końcowe.

Operacja usuwania wiązania przeważnie jest połączona z operacją spiekania. Proces ten dla proszków żelaza, czy stali przeprowadza się w atmosferze wodoru w temperaturach powyżej 1200°C. Należy stwierdzić, iż mniejszą porowatość końcową uzyskuje się przy spiekaniu z fazą ciekłą, np. przy spiekaniu konwencjonalnym węglików (94% WC + + 6% Co) można uzyskać gęstość zbliżoną do teoretycznej.

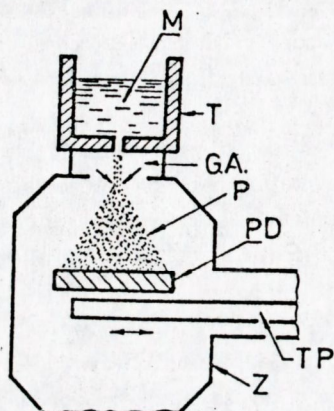
Zainteresowanie tą technologią w przemyśle amerykańskim, japońskim, czy zachodnio-europejskim wynika zarówno z korzyści ekonomicznych, jak i technologicznych. Niskie koszty produkcji i wysokie własności gotowych spieków dają bardzo korzystne perspektywy rywalizacji z tradycyjnymi metodami metalurgii proszków, odlewania precyzyjnego i kucia precyzyjnego. Technologia ta jest szczególnie atrakcyjna dla produkcji elementów małych o skomplikowanych kształtach. Łagodny skurcz, bardzo dobra powtarzalność wymiarów, gęstość zbliżona do teoretycznej, duża izotropowość własności są niewątpliwie jej zaletami. Również korzystnymi cechami formowania wtryskowego jest mała ilość operacji składowych i bardzo duża trwałość narzędzi. Jedna forma stosowana jest do produkcji około 300 tysięcy elementów [8].

Technologia formowania wtryskowego znalazła już w latach 1981-85 zastosowanie w amerykańskim przemyśle zbrojeniowym i lotniczym. Obecnie technologia ta wykorzystywana jest również w krajach o przodującej technice przy produkcji części do komputerów, maszyn do pisania, a także w przemyśle chemicznym, tekstylnym, motoryzacyjnym i biochemicznym.

I tak np. w IBM-owskiej maszynie do pisania około 30 elementów wykonuje się tą metodą z proszku Fe + 2% Ni. Proszek ten otrzymuje się drogą atomizacji gazem obojętnym. Jako lepiszcze stosowany jest воск. Do formowania kształtek wykorzystuje się 75-tonową wysokociśnieniową prasę, a воск usuwa się w piecu próżniowym o obwodzie zamkniętym stosując temperaturę 200°C, a czas wytapiania 24 godziny. Spiekanie przeprowadza się w temperaturze 1250°C w czasie około 1 godziny. Firma Multimaterial Molding of San Diego w Kalifornii produkuje około 30 części metodą formowania wtryskowego. Są to narzędzia ręczne, części wtryskiwaczy paliwa do samochodów, elementy stosowane w biomedycynie itp. Również do wyrobu tych części są stosowane proszki stali niklowej. Drogą formowania wtryskowego Degussa A.G. produkuje narzędzia skrawające z węglików spiekanych, a f-ma Brunswick Corp. Technetics Division w Deland (Floryda) wytwarza koszyczki łożyskowe, części zaworów, elementy stosowane w ortodoncji, również wykonywane ze stali niklowych, lub chromowo-niklowych.

Zagęszczanie proszku in situ

Duże zainteresowanie w przemyśle wzbudziła metoda zwana procesem Osprey'a - polegająca na produkcji i zagęszczeniu proszków w jednej operacji. Metoda ta jest ekonomiczniejsza od wszystkich wyżej omawianych wielooperacyjnych technologii typowych dla metalurgii proszków. Metoda Osprey'a polega na napyłaniu atomizowanego proszku na specjalnie przygotowaną podkładkę. Na rys. 10 jest przedstawiony schemat takiego urządzenia.



Rys. 10. Schemat urządzenia Osprey'a
M - ciekły metal, T - tygiel, G.A. - gaz atomizujący, P - proszek, S.D.P. - podkładka, T.P. - transport, Z - pojemnik

Stopiony metal jest atomizowany gazem obojętnym i strumień proszku jest kierowany na zimną blachę, gdzie ulega metalizacji. Po rozpyleniu otrzymany produkt jest wygrzewany krótko w temperaturach niższych od solidusu i kuty na gorąco dożądanego kształtu. W ten sposób metodą Osprey'a można szybko uzyskać z metalu ciekłego spiek o strukturze jednorodnej, całkowicie wolny od segregacji makroskopowej.

Metodę Osprey'a stosowano z powodzeniem do najrozmaitszych stopów uzyskując gęstości zbliżone do teoretycznych. Wydajność tej technologii jest rzędu 700 kg proszku na godzinę.

Modyfikacja metody Osprey'a polega na stosowaniu różnych technologii przeróbki plastycznej, np. kuciu, walcowaniu, prasowaniu, młotkowaniu itp.

ZAKOŃCZENIE

Powyżej omówiono te metody otrzymywania i zagęszczenia proszków metali, ceramiki i cermetali, które zgodnie z literaturą mają największe perspektywy szerokich zastosowań w technice. Metody te w większości przypadków nie są wystarczająco spopularyzowane i nie znalazły w kraju szerszego zastosowania.

Mam nadzieję, iż ten artykuł wypełni pewną lukę w naszej literaturze naukowo-technicznej.

BIBLIOGRAFIA

1. Lawley A.: Modern Powder Metallurgy - Science and Technologie - Journal of Metals, 1986, 8, 15
2. Ciszewski B.: Metalurgia Proszków - W-wa, 1954, PWN
3. Froes F.H.: Powder Metallurgy and Related High Temperature Materials, Journal of Metals, 1988, 8, 24
4. Japka J.E.: Microstructure and Properties of Carbonyl Iron Powder. Journal of Metals, 1988, 8, 18
5. Grandzol R.J., Tallmadge J.A.: J. Powder Met. 1975, 11, 103
6. Klar E., Fesko J.W.: Progress in Powder Metallurgy, 1982, 3.7, 47
7. Hodkin D.J., Suteliliffe P.W., Merdon P.G.: Powder Metallurgy - 1973, 16.32, 227
8. Ludyński Z.: Proces formowania wtryskowego proszków metali - Raport opracowany w Zakładzie Wysokich Ciśnień 1989, PAN