

Zbigniew S. Rak

MECHANICZNE I FIZYKOCHEMICZNE

PODSTAWY FORMOWANIA

TWORZYW CERAMICZNYCH

(Prace habilitacyjne)

4/1998

22244



p. 269

Suplement do monografii nt: Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących

W A R S Z A W A 1 9 9 8

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 15 kwietnia 1998 r.

Recenzent – Doc. dr hab. Józef Lewandowski

PRACA HABILITACYJNA

składająca się z następujących opracowań:

1. Mechaniczne i fizykochemiczne podstawy formowania tworzyw ceramicznych, PRACE IPPT, nr 4/1998
2. Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących, PRACE ITME, 1996

56544



Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 100 egz. Ark. wyd. 2,0 Ark. druk. 2,5

Oddano do drukarni w kwietniu 1998r.

ATOS Poligrafia-Reklama, Warszawa, Stawki 14

Spis treści

1. Wprowadzenie
 2. Formowanie wtryskowe w ujęciu historycznym
 3. Formowanie wysokociśnieniowe
 4. Typy spoiw i charakterystyka spoiw na osnowie polioctanów
 5. Wpływ składu i własności fizykochemicznych mieszanki formierskiej na parametry wtrysku
 - 5.1 Skład granulometryczny proszków nieorganicznych
 - 5.2 Zestaw masy formierskiej
 - 5.3 Rola środków powierzchniowo-czynnych
 - 5.4 Własności reologiczne układu
 - 5.5 Przewodnictwo cieplne układu
 6. Usuwanie spoiw organicznych
 - 6.1 Rozkład katalityczny
 - 6.2 Ochrona środowiska
 7. Ekonomiczne aspekty formowania wtryskowego
 8. Podstawowe wyniki pracy
- Spis literatury
- Streszczenie

1. Wprowadzenie

Proces wytwarzania tworzyw nieorganicznych przy użyciu metody formowania wtryskowego łączy w sobie cechy formowania wtryskowego tworzyw sztucznych oraz technologii spiekania tworzyw nieorganicznych wytwarzanych metodą proszkową. Pod pojęciem tworzyw nieorganicznych rozumiane są tworzywa wytwarzane z proszków metali, proszków ceramicznych, czy też proszków związków międzymetalicznych. W technologii formowania wtryskowego metali, tworzyw ceramicznych czy kombinacji obu grup tych materiałów proszek nieorganiczny mieszany jest ze spoiwem organicznym, z reguły termoplastycznym, które pozostaje w temperaturze otoczenia w formie stałej, a przechodzi w stan ciekły po podgrzaniu do temperatur wyższych niż 80-100° C. Mieszanka proszku nieorganicznego i organicznego spoiwa przygotowana w formie granulatu jest stosowana do wytwarzania różnego rodzaju wyrobów przy użyciu tradycyjnych wtryskarek stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych. Pozwala to na szybkie i powtarzalne formowanie wyrobów o różnych kształtach i z dużą dokładnością wymiarową. Uformowane wyroby cechują się bardzo jednorodną gęstością w wyniku użycia dobrze zhomogenizowanej termoplastycznej mieszanki wyjściowej. Spoiwo organiczne musi być jednak częściowo usunięte z półfabrykatów przed procesem finalnego spiekania, by uniknąć deformacji wyrobów w trakcie procesu wygrzewania. Odbyna się to w trakcie dodatkowej operacji technologicznej usuwania nadmiaru spoiwa w zakresie temperatur od 100 do 600° C, potocznie zwanej "odparafinowaniem". Po usunięciu nadmiaru spoiwa półfabrykaty są spiekane w temperaturze typowej dla danego tworzywa, w trakcie którego resztki spoiwa ulegają degradacji termicznej połączonej z procesem utleniania. Wyroby wytwarzane na osnowie proszków nieorganicznych spiekane są aż do uzyskania gęstości względnej rzędu 98 % lub wyższej. Z uwagi na fakt, że zawartość proszku w mieszance formierskiej waha się w granicach od 40 do 65% objętościowych, skurczliwość liniowa spiekanych wtryskowo tworzyw nieorganicznych może dochodzić nawet do ponad 20 % wymiaru wyjściowego. Dokładność wymiarowa wyrobów formowanych tą metodą z reguły mieści się w zakresie od 0.1 do 0.3 %. Typowy schemat blokowy omawianej metody formowania pokazano na Rys. 1.

Proszek + spoiwo
Namiarowanie
Mieszanie/granulowanie
Formowanie wtryskowe
Usuwanie nadmiaru spoiwa
Spiekanie tworzywa
Kontrola jakości
Wysyłka

Rys. 1. Schemat blokowy produkcji wyrobów ceramicznych lub metalowych metodą formowania wtryskowego.

Cztery cechy charakterystyczne tego procesu formowania wyróżniają go od innych metod formowania takich jak prasowanie jednoosiowe z granulatów, wytłaczanie z mas plastycznych czy odlewanie z zawiesin wodnych:

1. Wszystkie opcje geometryczne stosowane w konwencjonalnym formowaniu wtryskowym tworzyw sztucznych są możliwe do zrealizowania również w produkcji tworzyw nieorganicznych.

¹ Pierwsze tworzywa nieorganiczne formowane z proszków ceramicznych przy zastosowaniu parafiny jako medium poslizgowo-wiążącego.

2. Dokładne odwzorowanie kształtu finalnego wyrobu; nawet wyroby o bardzo skomplikowanym kształcie mogą być zaformowane podczas jednej operacji wtrysku, bez potrzeby stosowania dodatkowej obróbki maszynowej. To zaś pociąga za sobą bardzo racjonalne wykorzystanie surowców wyjściowych i niskie koszty obróbki dodatkowej. Ten ostatni czynnik jest szczególnie ważny przy wytwarzaniu wyrobów z bardzo twardych materiałów takich jak wolfram, kompozyty ceramiczne (CMC)² czy kompozyty metalowo-ceramiczne (MMC)³

3. Możliwość przetwarzania tą metodą praktycznie dowolnych mieszanek proszków nieorganicznych.

4. Niskie koszty wytwarzania. Możliwość wytwarzania wyrobów o prawie finalnych kształtach bez konieczności użycia kosztownej obróbki mechanicznej znacznie obniża koszty produkcji. Ponadto odpady produkcyjne z procesu formowania mogą być w całości zwracane do procesu produkcyjnego.

Tablica 1. Przykłady detali wytwarzanych metodą formowania wtryskowego.

Miejsce zastosowania	Przykłady	Materiały
Przemysł elektroniczny	Elementy elektromagnetyczne na głowice zapisujące Upusty cieplne Układy półprzewodnikowe	Fe, Fe ₁₄ Nd ₂ B, SmCo ₅ W-Cu, Mo-Cu, AlN F15(Fe ₂₉ Ni ₁₇ Co)
Wposażenie biurowe	Głowice drukarek Ramię prowadnicy płyt kompaktowych	Fe SiC
Wyroby inżynieryjne	Części maszyn włókienniczych Końcówki dysz ciśnieniowych	stal 17-4PH Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
Części ortopedyczne w medycynie	Mostki, korony dentystyczne Implanty chirurgiczne	stal 316L, Al ₂ O ₃ , Ti, Ti ₆ Al ₉ V, HAP
Wyrobu precyzyjne	Części aparatów fotograficznych Obudowy i podzespoły zegarków	Fe ₂ Ni, 17-4PH, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
Przemysł zbrojeniowy	Wizjery, magazynki	stal 316L, 17-4PH, Fe ₂ Ni
Przemysł samochodowy	Zawory wtrysku paliwa, części rozrządu, wirmiki turbin, zawory, części poduszki powietrznej	Fe ₂ Ni, 17-4PH, Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiAlON
Narzędzia tnące	Końcówki wiertnicze, Noże ceramiczne	WC-Co, SiC, B ₄ C, ZrO ₂ , ZTA, Si ₃ N ₄ , SiAlON

Wszystkie wyżej wymienione zalety wtryskowego procesu formowania czynią go szczególnie przydatnym do produkcji dużych serii (zwykle powyżej 10 000 sztuk), małych, o skomplikowanych kształtach wyrobów (o objętości poniżej 100 cm³), wykonanych z rozmaitych materiałów nieorganicznych (Tablica 1).

² CMC - kompozyty ceramiczno-ceramiczne (ceramic matrix composites)

³ MMC - kompozyty metalowo-ceramiczne (metal matrix composites)

Metoda formowania wtryskowego wyrobów ceramicznych została bardzo szeroko przebadana przez autora niniejszego opracowania, a wyniki tych badań i ich znaczenie zostały omówione w monografii [1]. Podstawy teoretyczne tej metody przy zastosowaniu spoiw polioctanowych zostały potraktowane ogólnikowo z uwagi na toczący się wówczas proces komercjalizacji technologii na rynku holenderskim. Dlatego też niniejsze opracowanie ma na celu przedstawienie badań autora, które doprowadziły go do określenia podstaw fizykochemicznych opracowanej metody formowania wtryskowego tworzyw nieorganicznych, z wypukleniem najważniejszych elementów tego rozwiązania, decydujących o światowym sukcesie omawianej technologii. Przedstawiona publikacja stanowi analityczny przegląd wieloletniej aktywności autora w dochodzeniu do optymalizacji procesu [1, 8-10, 27-31, 34, 45, 47, 50].

2. Formowanie wtryskowe w ujęciu historycznym

Formowanie wtryskowe tworzyw nieorganicznych zostało użyte do formowania izolatorów świec zapłonowych w 1937 roku [2]. W latach siedemdziesiątych zostało ono zastosowane do formowania wyrobów z proszków metali i ceramiki elektronicznej, a następnie w latach osiemdziesiątych do formowania węglików i turbin ceramicznych dla silników samochodowych [3]. Technologia formowania wtryskowego opierała się wtedy głównie na procesie Wiecha, w którym jako spoiwo zastosowano mieszanekę polimerów organicznych typu polipropylen czy polietylen w kompozycji z różnymi rodzajami wosków. Niemniej jednak masowe zastosowanie tej metody było ograniczone do ośrodków o najwyższym poziomie technicznym, z uwagi na trudny technologicznie proces, będący często źródłem wad, a także kłopotliwy i długotrwały proces usuwania nadmiaru spoiwa metodą kontrolowanej pirolizy. Technologia ta doczekała się jednak szeregu modyfikacji procesu odprowadzania nadmiaru spoiwa poprzez proces pirolizy w atmosferach ochronnych, pod zwiększonym ciśnieniem, w próżni, czy w warunkach nadciśnienia superkrytycznego. Wszystkie te zmiany były wprowadzane z myślą o przyspieszeniu procesu usuwania spoiwa oraz wyeliminowania wynikających z niego wad produkcyjnych [4]. Innym rozwiązaniem procesu usuwania spoiwa było ekstrakowanie polimeru głównego z zaformowanego półproduktu przy użyciu rozpuszczalników organicznych takich jak np. toluen [5]. Jednakże dość znaczne koszty tego procesu, konieczność użycia łatwopalnych czy szkodliwych dla zdrowia ludzkiego rozpuszczalników, a także duża ilość wad produkcyjnych nie pozwoliły na szersze zastosowanie tego wariantu technologicznego [6,7]. Wprowadzenie komputerowego sterowania procesem usuwania spoiwa przyniosło pewne polepszenie jakości wytwarzanych wyrobów, ale nie przyspieszyło to właściwego procesu rozkładu składników organicznych spoiwa.

Prawdziwy przełom w technologii formowania wtryskowego tworzyw nieorganicznych nastąpił dopiero w latach dziewięćdziesiątych. Na konferencji CIMTEC w Rimini w 1992 r. autor niniejszej publikacji po raz pierwszy na forum europejskim ogłosił informację na temat nowego typu spoiw do formowania wtryskowego, bazujących na polimerach polioctanowych, połączonej z szybkim, katalicznym usuwaniem nadmiaru spoiwa [8-10]. Istota procesu polegała na tym, że w dotychczas stosowanych metodach spoiwo było usuwane jednocześnie w całej objętości układu, a w opracowanym wynalazku zaproponowano usuwanie spoiwa sukcesywnie, od zewnątrz do wewnątrz, eliminując całkowicie możliwość pęcznienia wyrobów w trakcie procesu usuwania spoiwa. W rok później firma BASF z Niemiec opatentowała, a potem opublikowała i przeprowadziła szeroką akcję promocyjną tego samego typu spoiwa, opracowanego niezależnie przez naukowców niemieckich [11-14]. Obecnie firma BASF nie tylko oferuje gotowy granulat do formowania różnego rodzaju tworzyw nieorganicznych, ale także urządzenia do usuwania spoiwa, co jest bardzo atrakcyjne dla potencjalnych użytkowników.

W latach następnych pojawiły się nowe rozwiązania technologiczne w tym zakresie, mające głównie na celu usprawnienie procesu usuwania spoiwa. I tak naukowcy z Uniwersytetu w Delft, Holandia i firma Hoechst, Niemcy ogłosili niezależnie od siebie o opracowaniu nowego spoiwa bazującego na polimerach termoplastycznych i glikolu polietylowym (PEG). Cechą charakterystyczną PEG jest to, że rozpuszcza się on bardzo dobrze w wodzie w temperaturach powyżej 60-80° C. Nadmiar spoiwa z półfabrykatu może być łatwo usunięty z niego w gorącej wodzie i proces ten zachodzi również od zewnątrz do wewnątrz wyrobu [15-19]. Inny system bazujący na spoiwach akrylanowych, połączony z termicznym rozkładem spoiwa, zaoferowała firma Rohm & Haas z USA w roku 1996 [20]. Bardzo interesującą koncepcję zaproponowali również naukowcy z Uniwersytetu Brunel, Anglia [21] i Uniwersytetu w Erlangen-Neurberg, Niemcy [22]. Zastosowali oni jako główny składnik spoiwa organicznego związku organometaliczne (tzw. prekursor ceramiczne), które w trakcie procesu obróbki cieplnej przechodzą częściowo lub całkowicie w nanokrystaliczny materiał ceramiczny. W praktyce rozwiązanie to próbuje skomercjalizować firma Bayern, Niemcy, która oferuje gotowe spoiwo termoplastyczne na osnowie mieszaniny wosków i polisiloksanów [23].

Oprócz formowania wtryskowego wysokociśnieniowego, w którym ciśnienia formowania przekraczają 10 MPa, dochodząc nawet do 150 MPa, rozwijana jest też druga wersja formowania wtryskowego, tzw. formowanie niskociśnieniowe, gdzie ciśnienie formowania nie przekracza 1.0-1.5 MPa. Jako spoiwo stosuje się wtedy albo mieszaninę parafiny i wosków [24], co połączone jest z usuwaniem nadmiaru spoiwa w zasypce proszku ceramicznego, albo zawiesiny wodne z udziałem rozpuszczalnych w wodzie polimerów organicznych, typu metylocelulozy [25] lub agaru i agaroz [26]. W ostatnim rozwiązaniu duży wkład ma autor niniejszej monografii, opracowując technologie wytwarzania ceramiki tlenkowej na osnowie proszków Al_2O_3 , ZrO_2 , ZTA⁴ i HAP⁵ przy użyciu metody formowania wtryskowego z zawiesin wodnych [1,8, 27-31].

3. Formowanie wysokociśnieniowe

Formowanie wtryskowe wysokociśnieniowe zdobyło sobie dominującą pozycję w świecie zachodnim (USA, Europa Zachodnia i Japonia), w porównaniu do formowania niskociśnieniowego preferowanego w krajach Europy Wschodniej i Centralnej, z uwagi na w pełni zautomatyzowany cykl technologiczny i uzyskiwane stąd wysokie wydajności produkcji przy stosunkowo niskim udziale drogiej siły roboczej. Gwałtownie rosnąca popularność technologii formowania wtryskowego tworzyw nieorganicznych ma swoje uzasadnienie przede wszystkim w zainteresowaniu zakładów produkcyjnych możliwością ekonomicznego wytwarzania ceramicznych rotorów turboładowarek do samochodów, masową produkcją części uzbrojenia osobistego, sprzętu biurowego, telekomunikacyjnego czy zegarków. Efektywna w zakresie kosztów produkcji i dająca produkt o prawie finalnym kształcie metoda jest w tym momencie bezkonkurencyjna i jest gwarancją sukcesu ekonomicznego w porównaniu do innych metod formierskich. Jednakże zastosowanie formowania wtryskowego w produkcji materiałów ceramicznych czy metalowych jest w głównej mierze zdeterminowane właściwym doбором odpowiedniego zestawu spoiwa organicznego. Spoiwo do formowania wtryskowego powinno z jednej strony być termoplastyczne, tzn. być w formie stałej w temperaturze otoczenia, a płynnej w temperaturach powyżej 100-150° C, a ponadto powinno składać się z wielu komponentów, które zabezpieczają odpowiednie własności reologiczne i formierskie danego układu. Dodatkowe wymagania to:

- użyte komponenty spoiwa powinny mieszać się wzajemnie bez większych ograniczeń,

⁴ ZTA - tlenek glinu wzmacniany tlenkiem cyrkonu (zirconia toughening alumina)

⁵ HAP - hydroksyapatyt (hydroxyapatite)

- spoiwo powinno dobrze zwilżać ziarna proszku nieorganicznego i nie ulegać procesowi odmieszania w momencie wtrysku,
- zapewnić dobry poślizg ziaren proszku względem siebie i ścianek formy,
- późniejszy rozkład spoiwa powinien być raczej stopniowy, a nie nagły, a spoiwo po rozkładzie termicznym nie powinno pozostawiać żadnych zanieczyszczeń w produkcie,
- produkty rozkładu spoiwa powinny być neutralne dla środowiska naturalnego.

By spełnić wszystkie powyższe wymagania stosuje się spoiwa składające się z reguły z 3 do 5 składników, takich jak:

- polimer główny,
- polimer pomocniczy,
- składnik poślizgowy,
- składnik ułatwiający zwilżanie ziaren proszku,
- i składnik regulujący własności reologiczne układu.

Z reguły dobiera się poszczególne składniki spoiwa w ten sposób, by jeden składnik spełniał jedną lub więcej funkcji w spoiwie, a tym samym ilość składników spoiwa zostaje ograniczona do minimum. Oprócz wymagań postawionych w stosunku do spoiwa organicznego są również ustalone pewne wymagania w stosunku do proszku ceramicznego, a odnoszą się one głównie do wielkości ziaren, rozkładu granulometrycznego i zdolności układu do spiekania. W zasadzie wymagania w tym względzie są inne w stosunku do proszków ceramicznych, a inne do proszków metali.

Proszki ceramiczne z reguły są proszkami wielkości submikronowej, od 0.5 do 2 μm , o ciągłym, rzadziej bimodalnym rozkładzie ziarnowym. Wielkość ziaren proszku ceramicznego ma decydujący wpływ na spiekalność układu; drobniejsze proszki gwarantują z reguły niższe temperatury spiekania danego układu. Typowe temperatury spiekania proszków ceramicznych (bez udziału fazy ciekłej) leżą w zakresie temperatur od 1450 do 2100°C.

Odwrotnie przedstawia się sytuacja w przypadku proszków metali. Ich uziarnienie waha się w granicach od 2 do 30 μm , wykazują kształt owalny, co znacznie polepsza własności reologiczne masy wtryskowej i zapewnia wysoki stopień upakowania proszku w zaformowanym produkcie (między 60 a 70 % obj.). Proszki metali spiekają się z reguły z udziałem fazy ciekłej. Proszki metali z uwagi na niższe temperatury topnienia wymagają też niższych temperatur spiekania, rzędu 1100-1300°C.

Proszki do formowania wtryskowego są produkowane przez wyspecjalizowane firmy takie jak np. Tosoh (ZrO₂), Martinswerk (Al₂O₃), Osprey Metals Ltd (proszki metali) itd.

4. Typy spoiw

Wśród różnych typów spoiw stosowanych przy formowaniu wtryskowym tworzyw nieorganicznych główną rolę odgrywają spoiwa termoplastyczne. Spoiwa bazujące na żywicach chemoutwardzalnych (duropasty), spoiwa czysto woskowe czy bazujące na roztworach wodnych polimerów organicznych odgrywają rolę drugoplanową w praktyce przemysłowej [32]. Aktualnie znane są następujące typy spoiw do formowania wtryskowego wysokociśnieniowego, przy czym nazwa spoiwa z reguły wywodzi się od nazwy jej głównego składnika:

1. Spoiwa typu polietylenowego/polipropylenowego, bazujące na polietylenie/polipropylenie jako polimerze głównym, gdzie usowanie nadmiaru spoiwa następuje poprzez rozkład termiczny lub ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych,
2. Spoiwa typu polimer organiczny-glikol polietylenowy (PEG); usuwanie spoiwa poprzez rozpuszczanie PEG w wodzie na gorąco (TUD, Hoechst AG),
3. Spoiwa typu polioctanowego; usuwanie spoiwa poprzez rozkład katalityczny polioctanu (ECN, BASF),

4. Spoiwa typu akrylanowego; usuwanie spoiwa poprzez rozkład termiczny (Rohm & Haas),
5. Spoiwa oparte na mieszaninie związków organometalicznych i wosków; kontrolowany rozkład termiczny (Bayer).

Na dzień dzisiejszy praktyczne zastosowanie znalazły spoiwa typu 1, 2, 3 i 5, przy czym rynek światowy został zdominowany przez spoiwa polioctanowe, które stanowią 70-80 % globalnej sprzedaży spoiw organicznych za przyczyną firmy BASF, która nie tylko wytwarza gotowy do natychmiastowego użycia granulaty, ale także dostarcza w pełni zautomatyzowane i skomputeryzowane urządzenia do wtrysku, usuwania nadmiaru spoiwa i spiekania.

W niniejszym opracowaniu zostanie przedstawiony szerzej problem użycia spoiwa organicznego na osnowie polioctanów do formowania wyrobów nieorganicznych metodą wtryskową, rozwiązany w wyniku badań zespołu kierowanego przez autora i uwieńczony wynalazkiem całkiem nowego spoiwa, o nowych, niekonwencjonalnych właściwościach zapewniających:

- dużą wytrzymałość mechaniczną wyformowanych wyrobów,
- możliwość szybkiego usuwania nadmiaru spoiwa przed procesem wypalania,
- dobry stopień spieczenia wyrobów.

Spoivo na osnowie polioctanów zostało opracowane w oparciu o następujące właściwości tego polimeru:

- * bardzo niska odporność na działanie kwasów nieorganicznych, a zwłaszcza na działanie kwasu azotowego (na tej własności oparto zasadę usuwania polioctanu z uformowanego półproduktu),
- * uformowane półprodukty cechują się bardzo wysokimi właściwościami mechanicznymi i dużą sztywnością, co jest bardzo ważne przy produkcji wyrobów płaskich i cienkich,
- * polioctany doskonale mieszają się z większością wosków i środków poślizgowych stosowanych w technice formowania wtryskowego [33,34].

Jednakże, by zastosować polimer polioctanowy jako składnik spoiwa organicznego najpierw należało tak opracować zestaw spoiwa, by mógł być użyty do przygotowywania mieszanek proszków nieorganicznych i organicznych. Podstawowym problemem była tu bardzo wysoka temperatura topnienia polimeru polioctanowego, wynosząca 175°C i wyżej. Polimer po wymieszaniu z proszkiem ceramicznym czy proszkiem metalu dawał układ o bardzo wysokiej lepkości, pow. 10^4 - 10^5 Pa.s w temperaturach powyżej 185°C, co w praktyce uniemożliwiało wtrysk mieszanki do formy przy użyciu tradycyjnie dostępnych wtryskarek. Dopiero wprowadzenie do zestawu masy drugiego składnika regulującego właściwości reologiczne zestawu (obniżającego lepkość układu), umożliwiło wykonanie dobrego wtrysku. Drugim ważnym problemem było zapewnienie dobrej zwilżalności proszku nieorganicznego przez polimer polioctanowy. Jak ogólnie wiadomo proszki ceramiczne typu tlenkowego czy nietlenkowego, a także proszki metali z reguły mają powierzchnie polarne. Azotki czy węgliki takie jak SiC czy Si₃N₄ są pokryte bardzo cienką warstewką SiO₂, a powierzchnie proszków metali warstewką tlenku tegoż metalu i w związku z tym są traktowane jako powierzchnie polarne.

Proste zmieszanie na gorąco proszku niemetalicznego i polimeru organicznego nie gwarantowało jednak dobrego ujednorodnienia zestawu, co z kolei wykluczało dobry wtrysk, ponieważ następowało odmieszanie proszku i polimeru w momencie wtrysku mieszanki do formy wtryskowej. Użycie tradycyjnej substancji zwilżającej, kwasu stearynowego [HOOC-(CH₂)₁₆-CH₃], nie wchodziło w rachubę z uwagi na zbyt niską temperaturę parowania, co powodowało szybkie ulatnianie się tego związku z zestawu masy i gwałtowny wzrost lepkości układu, uniemożliwiający z kolei wtrysk mieszanki do formy. By rozwiązać ten problem zespół, został prowadzony przez autora przebadał szereg innych związków posiadających w swoim zestawie człon polarny (-COOH) i niepolarny (-CH₃), takich jak sterynian cynku, kwas benzoowy⁶, kwas winowy⁷ i specjalnie spreparowane woski.

⁶ benzoic acid

Wyniki badań nad powyższymi problemami zostały przedstawione w dalszych rozdziałach niniejszego opracowania, a dotyczyły one:

- doboru uziarnienia wyjściowego proszku ceramicznego,
- właściwego działania środka poślizgowo-wiążącego,
- optymalizacji lepkości układu,
- własności cieplnych układu,
- metody usuwania nadmiaru spoiwa z zaformowanego półfabrykatu.

5. Wpływ składu i własności fizykochemicznych mieszanki formierskiej na parametry wtrysku

5.1 Skład granulometryczny proszków nieorganicznych

Szereg parametrów technologicznych odgrywa istotną rolę w pomyślnym przygotowaniu mieszanki formierskiej do formowania wtryskowego. Są to między innymi skład granulometryczny wyjściowego proszku nieorganicznego, zwilżalność proszku nieorganicznego przez spoiwo organiczne i własności reologiczne układu.

Na czele listy czynników decydujących o pomyślnym opracowaniu technologii formowania wtryskowego znajduje się charakterystyka proszku nieorganicznego. Z reguły mówiąc o proszku nieorganicznym mamy na myśli proszek ceramiczny lub proszek metalu o idealnym pokroju ziaren typu kulistego. W rzeczywistości jednak proszki te cechują się całym wachlarzem kształtów i różnym rozkładem uziarnienia. Z tych dwóch rodzajów proszków bardziej zbliżone do teoretycznego ideału są proszki metali, które z uwagi na sposób przygotowania (rozdmuchiwanie stopionego metalu w powietrzu, wodzie czy w strumieniu plazmy) mają kształt owalny czy kulisty (Rys. 2). Wielkość uziarnienia proszków metali mieści się z reguły w przedziale od 2 do 20 μm , rozkład uziarnienia jest dwu- lub trójmodalny i stąd stopień upakowania tych proszków po procesie formowania jest relatywnie wysoki i osiąga wartości rzędu 0.6, a nawet 0.8 gęstości teoretycznej. Wynika to z faktu, że proszki metali spiekane są w obecności fazy ciekłej w temperaturach relatywnie niskich, rzędu 1200–1300 $^{\circ}\text{C}$, i stąd proszki gruboziarniste mogą być stosowane bez większych ograniczeń. Sytuacja wygląda zupełnie inaczej w przypadku proszków ceramicznych. Z uwagi na wymóg stosowania proszków submikronowych w celu obniżenia temperatury spiekania, wytwarzanie proszków ceramicznych opiera się głównie na procesach chemicznych w środowisku wodnym, takich jak współstrącanie czy metoda zol-żel, reakcje w fazie gazowej, nagrzewanie laserowe czy plazmowe. Wywiera to decydujący wpływ na ich kształt (nierregularne ziarna, czasami o pokroju płytek czy igieł) i rozkład uziarnienia (rozkład ciągły) (Rys. 3). Podstawowym wymogiem w ceramicie jest jednak uzyskanie proszków o wysokim rozwinięciu powierzchni właściwej, co ułatwia proces spiekania, z reguły odbywający się bez udziału fazy ciekłej i przebiegający w bardzo wysokich temperaturach rzędu 1500 do 2000 $^{\circ}\text{C}$ i wyżej. Dlatego też i wymóg przygotowania proszku o kulistym kształcie i rozkładzie ziarnowym wielomodalnym dla potrzeb formowania wtryskowego schodzi na drugi plan. Stąd też proszki ceramiczne stosowane w metodzie formowania wtryskowego są z reguły drobniejsze od 1 μm , charakteryzują się rozkładem ciągłym, rzadziej bimodalnym.

Proszki metali stosowane w technice formowania wtryskowego są produkowane specjalnie dla potrzeb tej techniki formowania, natomiast proszki ceramiczne dobiera się z całego wachlarza ofert producentów proszków ceramicznych oferowanych na rynku. Stąd też niesłychanie ważne jest przebadanie proszku ceramicznego pod kątem jego przydatności do formowania wtryskowego przed

⁷ tartaric acid

użyciem go do przygotowania mieszanki wtryskowej. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na następujące parametry proszku:

- kształt ziaren; preferowany jest kształt kulisty,
- rozkład ziarnowy; preferowany jest rozkład dwu- lub trójmodalny,
- stopień upakowania po otrząsaniu; powinien być bliski wartości 0.6.

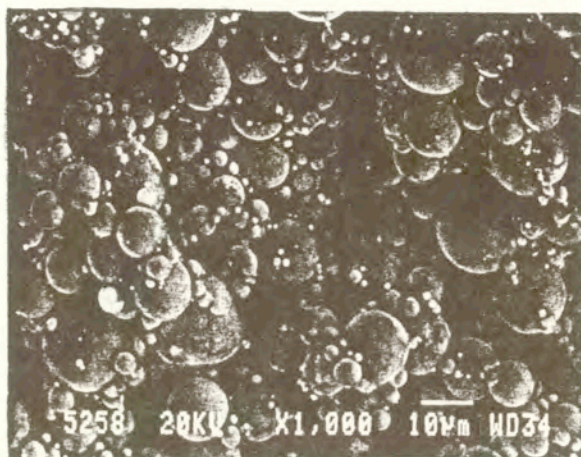
Jednakże ten ostatni parametr jest z reguły bliższy wartości 0.3, a tylko w niektórych przypadkach osiąga wartość 0.5 lub wyżej (rozkład ziarnowy proszku trójmodalny, ziarna kształtu kulistego). Dodatkowo przy omawianiu submikronowych proszków ceramicznych należy wspomnieć o jeszcze jednej negatywnej właściwości proszków ceramicznych, a mianowicie o ich skłonności do aglomeracji. Ma to potem negatywny wpływ na stopień upakowania i spieczenia tworzywa ceramicznego, gdy sztywne mostki połączeń pomiędzy ziarnowymi nie zostaną rozbite przed procesem formowania. Problem deaglomeracji proszków ceramicznych będzie szerzej omówiony w rozdziale 5.3 opracowania.

Badania prowadzące do właściwego doboru proszków ceramicznych do formowania wtryskowego była przedmiotem dość szczegółowej analizy i zostały przedstawione przez autora w monografii [1], dlatego też w tym rozdziale zostanie dokonane tylko porównanie podstawowych własności proszków ceramicznych i proszków metali stosowanych do formowania wtryskowego. Charakterystyczne dane wybranych proszków nieorganicznych zostały przedstawione w Tabelicy 2.

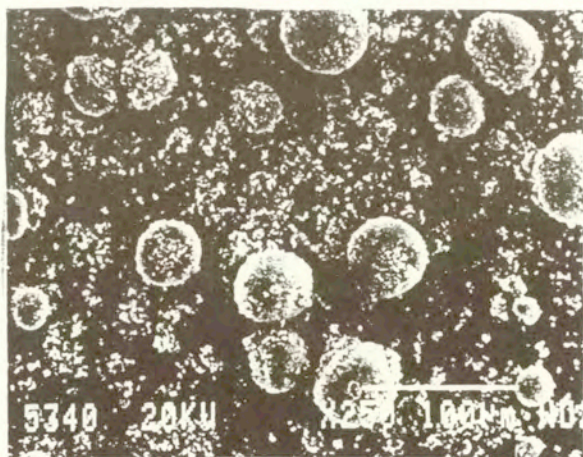
Tabelica 2. Charakterystyka proszków niemetalicznych do formowania wtryskowego [1,33,34].

Proszek/producent	Gęstość piknometryczna g/cm ³	Srednia wielkość ziaren, μm	Rozkład ziarnowy	Stopień upakowania po otrząsaniu, %	Kształt ziaren
Stal nierdzewna 316L, Ospray Metals Ltd	7.8	13.0	bimodalny	63	kulisty
Stal manganowa 1.4456, Nanoval GmbH	7.13	12.2	bimodalny	57	kulisty
Al ₂ O ₃ , ZS-402/M Martinswerk	3.98	1.60	bimodalny	33	nieregularne płytki
ZrO ₂ , TZ-3YS Tosoh	6.05	0.58	ciągły	22	owalny, aglomeraty
Si ₃ N ₄ , SN 502 GTE, Towanda	3.20	0.57	bimodalny	44	nieregularne, owalne płytki
WC + 10% Co	14.47	0.80	ciągły	36	nieregularny, aglomeraty

Przedstawione zestawienie kształtów ziaren proszków i ich rozkładu ziarnowego odzwierciedla jak bardzo ten parametr może wpływać na stopień upakowania ziaren w zaformowanym półprodukcie, zapewniając już na początku procesu technologicznego uzyskanie bardzo wysokiego lub niskiego stopnia zagęszczenia półfabrykatu po uformowaniu (stopień upakowania). Ma to też duży wpływ na własności produktu finalnego, takie jak stopień zagęszczenia, skurczliwość wypalania czy odchylenia wymiarowe. Ponieważ stopień upakowania submikronowych proszków ceramicznych jest zdecydowanie niższy od stopnia upakowania proszków metali, stąd też znaczną uwagę należy zwracać na właściwy dobór i przygotowanie (deaglomerację) proszku ceramicznego przed użyciem go w procesie formowania wtryskowego.



Rys. 2. Fotografia kształtu ziaren proszku stali manganowej firmy Nanowal GmbH typ 1.4456 wykonana w mikroskopie skaningowym. Ziarna kształtu kulistego o rozkładzie bimodalnym. Stopień upakowania ziaren w wyformowanym wyrobie - 57%.



Rys. 3. Fotografia kształtu ziaren proszku tlenku glinu ZS-402/M firmy Martinswerk wykonana w mikroskopie skaningowym. Ziarna kształtu okrągłego, częściowo zdeformowane, o rozkładzie ciągłym. Stopień upakowania w wyformowanym wyrobie dość niski - 33%.

5.2 Zestaw masy formierskiej

Zestaw masy formierskiej do formowania wtryskowego składa się z proszku nieorganicznego i spoiwa organicznego, spełniającego rolę medium pośredniego, ułatwiającego proces uformowania wyrobu i utrzymanie kształtu wyrobu aż do momentu początku spiekania tworzywa.

Udział spoiwa organicznego w mieszance wtryskowej wynosi z reguły od 35 do 60 %obj. Spoiwo organiczne składa się z paru składników, które są klasyfikowane jako:

- spoiwo główne,
- spoiwo pomocnicze, regulujące lepkość układu,
- dotatki pomocnicze regulujące inne własności zestawu, takie jak poślizg pomiędzy ziarnami proszku i ściankami formy, zwilżanie ziaren proszku nieorganicznego przez polimer główny itp.

Jako spoiwo główne został wyselekcjonowany przez autora polimer polioctanowy, POM⁸, z uwagi na możliwość łatwego usuwania go z zaformowanego półproduktu przed procesem wypalania w drodze tzw. rozkładu katalicznego.

Jako spoiwo pomocnicze zastosowano wosk C, którego zadaniem w zestawie masy formierskiej było:

- zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej półproduktu po usunięciu z niego polimeru głównego,
- obniżenie temperatury topnienia spoiwa,
- regulowanie własności reologicznych stopionego zestawu mieszanki formierskiej.

Wosk C⁹ o wzorze chemicznym



jest tzw. woskiem twardym, wolnym od zanieczyszczeń atomami metali, rozkładającym się w trakcie procesu pirolizy do H₂O i CO₂.

Jako substancje powierzchniowo-czynne, zwilżające powierzchnie ziaren proszku nieorganicznego i ułatwiające zmieszanie organicznego spoiwa z nieorganicznym wypełniaczem, zastosowano w badaniach oprócz kwasu stearynowego 6 nowych typów związków chemicznych:

- kwas benzoesowy,
- kwas winowy,
- stearynian cynku,
- wosk S,
- wosk E,
- i Hostaloub WE 4.

Wosk S jest techniczną mieszaniną kwasów montana i zbudowany jest z prostych łańcuchów węglowych o długości C₂₈-C₃₂, zakończonych grupami funkcjonalnymi kwasu karboksylowego.

Wosk E i Hostaloub WE 4 są estrami kwasów montana zakończonych rodnikami glikolu etylenowego (wosk E) lub gliceryny (Hostaloub WE 4). Ważną ich cechą jest to, że są kompatybilne zarówno z polarnymi, jak i niepolarnymi polimerami organicznymi. Ta specyficzna ich cecha została osiągnięta poprzez obecność w cząsteczce wosku silnie polarnego centrum (człon funkcyjny) i długiego niepolarnego łańcucha. Dlatego też ta część cząsteczki estru kwasu montana która jest ekwiwalentna w polarności do polimeru głównego, działa jako środek zwilżający

⁸ POM - polimer polioctanowy (polyoxymethylene)

⁹ Wosk C - dwusteryloamid (ethylene bis-stearylamide)

wewnętrzny, a część która nie jest ekwiwalentna do polimeru, działa jako środek zwilżający zewnętrzny, ułatwiający oddzielenie półproduktu od ścianek formy stalowej. Inną zaletą tych związków jest ich dość wysoka temperatura parowania, zazwyczaj powyżej 200°C. Podstawowe własności wymienionych składników organicznych spoiwa zabrano w Tabelcy 3, a ich krzywe rozkładu termicznego pokazano na Rys. 4, 5 i 6. Badania termogravimetryczne i termicznej analizy różnicowej polimeru polioctanowego i wosków zostały wykonane w urządzeniu firmy Netsch, typ STA 409, z rejestracją i obróbką danych w Data Acquisition System 414/1.

Tabela 3. Podstawowe własności składników spoiwa organicznego [35-37].

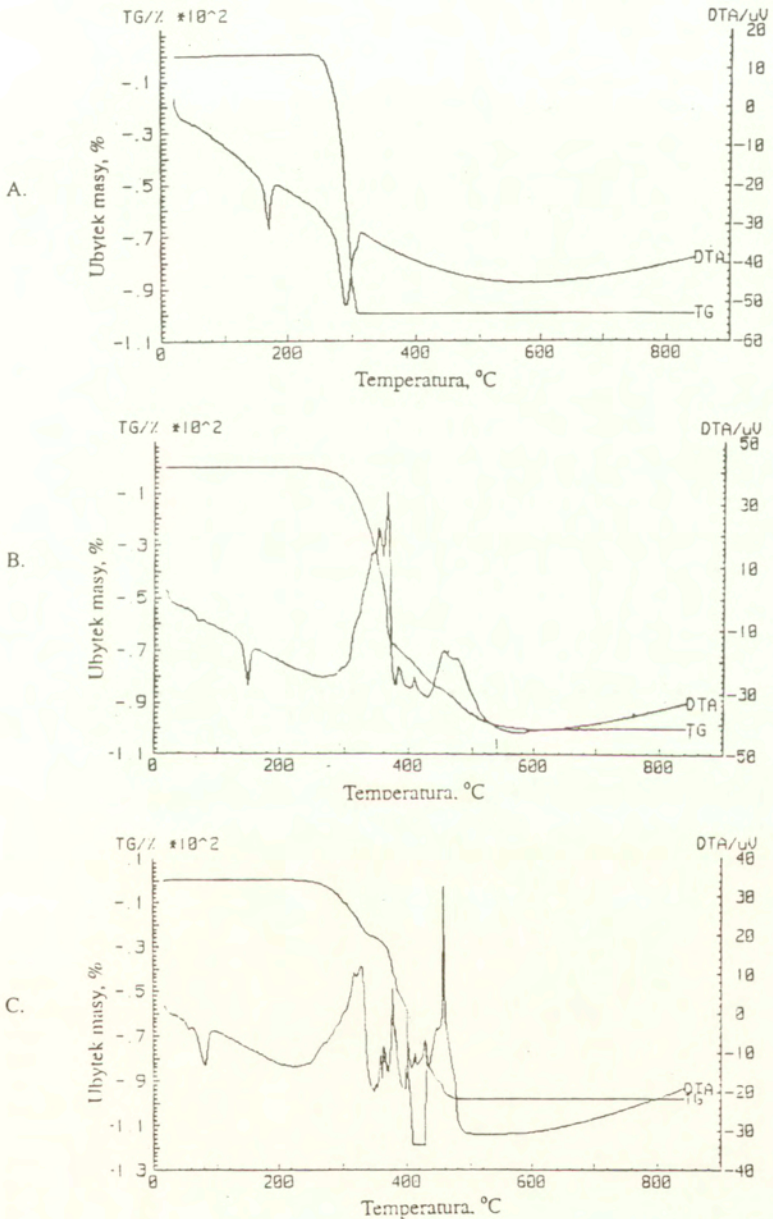
Składnik	Gęstość, g/cm ³	Temperatura topnienia, °C	Lepkość w 120°C, mm ² /s	Pozostałość po pirolizie w temperaturze 150° C, %
POM	1.42	175	x ¹⁰	<1
Wosk C	1.00	141	≅15 (przy 150°C)	<1
Wosk S	1.02	84	≅ 15	<1
Wosk E	1.02	82	≅ 20	<1
Hostaloub WE 4	1.01	80	≅ 35	<1
Kwas stearynowy	0.94	74	15	2.8
Stearynian cynku	0.99	117-122	25	15

Jak widać z wyżej przedstawionych danych najmniej odporny na działanie wysokich temperatur jest kwas stearynowy, odparowujący już w temperaturze poniżej 200°C. Wszystkie inne związki odparowują lub ulegają rozkładowi w temperaturach wyższych. POM w temperaturze 290°C, wosk C powyżej 380°C, a Hostaloub WE 4 rozkłada się w sposób ciągły w zakresie temperatur od 250 do 450°C.

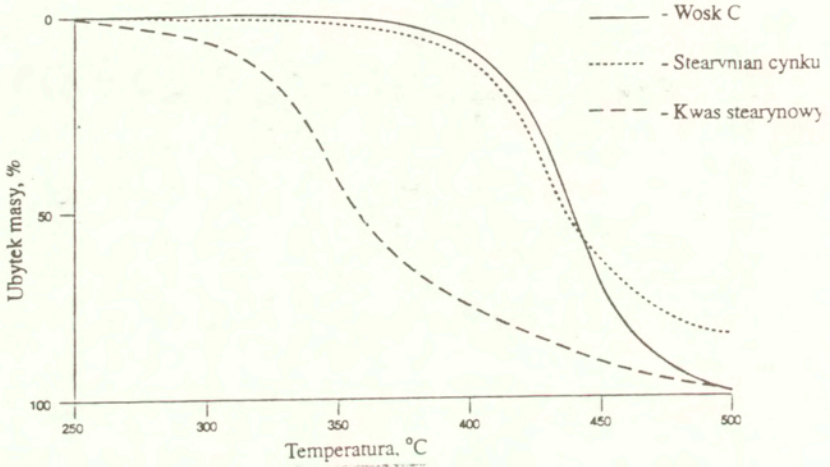
W oparciu powyższe informacje opracowano spoiwo wtryskowe składające się z :

- polimeru głównego (POM) w ilości od 80 do 90 % wag.,
- składników pomocniczych w ilości od 10 do 20 % wag., w tym od 8 do 15% stanowi polimer pomocniczy (wosk C), a od 2 do 5 % substancje poślizgowe, ułatwiające zwilżanie i oddzielanie półproduktu od ścianek formy, takie jak kwas stearynowy, stearynian cynku, woski E, wosk S lub Hostaloub WE 4.

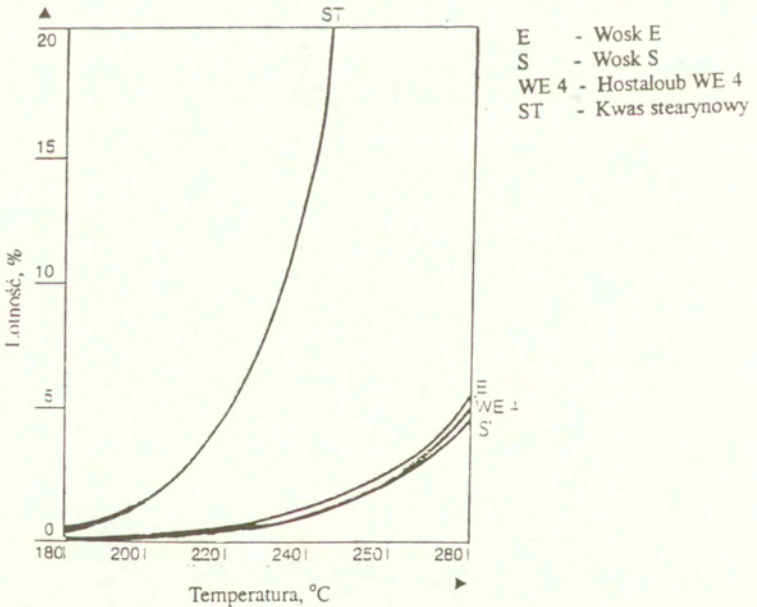
¹⁰ x - poza zakresem posiadanych możliwości pomiarowych



Rys. 4. Krzywe DTA i TG polimeru polioctanowego (A), wosku S (B) i Hostaloub WE 4 (C).



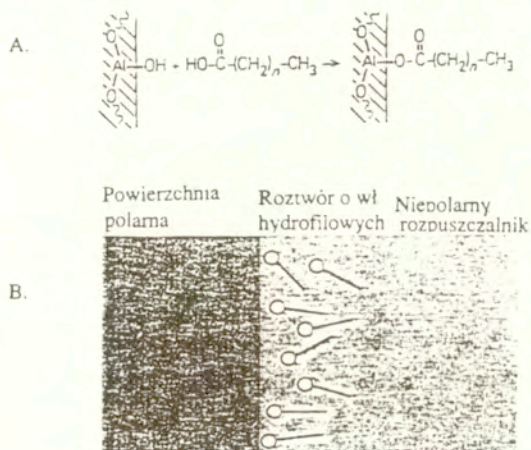
Rys. 5. Krzywe TG kwasu stearynowego, sterynianu cynku i wosku C [34].



Rys. 6. Krzywe odparowania wosku S, wosku E, Hostaloub WE 4 [34] i kwasu stearynowego [33].

5.3 Rola środków powierzchniowo-czynnych

Dobra mieszalność proszku nieorganicznego i spoiwa organicznego ma ogromne znaczenie dla przygotowania mieszanki do formowania wtryskowego. Powierzchnia proszku nieorganicznego z reguły jest typu polarnego, co jest oczywiste w przypadku proszków ceramicznych typu tlenkowego, gdzie wiązania pomiędzy jonem metalu a anionem tlenu są typu jonowego. W przypadku związków nietlenkowych, typu azotki czy węgliki powierzchnie ziaren są pokryte bardzo cienką warstwą tlenu, zwykle grubości kilku nanometrów. Podobnie ma się sytuacja w przypadku proszków metali czy stopów metali, które w trakcie procesu wytwarzania utleniają się na powierzchni i też są pokryte cienkim pasywnym filmem tlenu danego metalu. Dlatego też powierzchnie metali i związków ceramicznych nietlenkowych są uważane za powierzchnie polarne.



Rys. 7. Adsorpcja kwasu stearynowego na powierzchni tlenku glinu (A) i schematyczna prezentacja procesu adsorpcji kwasu stearynowego na powierzchni ziaren AlN w roztworu cykloheksanu (B) [38, 39].

Większość stosowanych w formowaniu wtryskowym polimerów organicznych jest niepolarna i chociaż w trakcie fizycznego mieszania tych dwóch komponentów powyżej temperatury topnienia polimeru można uzyskać mieszaninę tych składników, to jednak z reguły ta mieszanina nie jest jednorodna i ulega procesowi "odmieszania" w momencie wtrysku. By temu zapobiec stosuje się środki organiczne posiadające człon polarny o ładunku elektrycznym przeciwnym do ładunku powierzchni tlenu metalu, które są łatwo adsorbowane na zasadzie sił elektrostatycznych lub tworzących trwałe związki jonowe czy kowalenne z powierzchnią proszku nieorganicznego (Rys 7). Druga część środka zwilżającego tworzy tzw. człon niepolarny i powinna mieszać się bez ograniczeń z głównym polimerem organicznym spoiwa. Podobny efekt można też osiągnąć przy zastosowaniu kwasów organicznych w wyniku reakcji chemicznej kwasu z powierzchnią proszku [38,39]. Ta ostatnia metoda opiera się na tworzeniu się wiązań kowalencych pomiędzy grupą hydroksylową obecną na powierzchni tlenu metalu i organiczną molekułą kwasu karboksylowego o długim łańcuchu. W wyniku takiej reakcji powierzchnia proszku

nieorganicznego pokryta jest jednowarstwową powłoką związku organicznego posiadającą łańcuchy alifatyczne o długości kilkuset nanometrów. Jako związki powierzchniowo-czynne w spoiwie stosuje się zazwyczaj związki o niskim ciężarze cząsteczkowym. Taki związek musi posiadać grupę funkcjonalną, która przylega ściśle do powierzchni proszku nieorganicznego i zorientowany do zewnątrz łańcuch cząsteczki, który przechodzi aż do matrycy spoiwa. W tym przypadku służy on jako mostek łączący spoiwo z proszkiem. Dodatkowo może on spełniać rolę smaru obniżającego tarcie pomiędzy proszkiem a ściankami formy, zwiększać rozproszenie proszku w spoiwie i zwiększyć mieszalność składników spoiwa. Może się też zdarzyć, że niektóre proszki nie będą posiadać grup wodorotlenowych na powierzchni, zwłaszcza te, które używamy niedługo po obróbce termicznej w wysokich temperaturach.

Zjawisko reagowania grup hydroksylowych obecnych na powierzchni proszku nieorganicznego z grupą karboksylową kwasu organicznego ma również bardzo znaczący wpływ na obniżenie skłonności proszku do aglomeracji. Aglomeracja proszków tlenkowych, np. tlenku glinu następuje poprzez wodorowe mostki (wiązania) pomiędzy grupami OH obecnymi na powierzchni proszku. Działanie kwasu stearynowego, najbardziej popularnego środka powierzchniowo-czynnego i poślizgowego, można opisać w skrócie w ten sposób. Wiązania wodorowe mogą wchodzić w reakcję jako nośnik kwasu (akceptor elektronu) lub zasady (donor elektronu). Kwasowo-zasadowe własności powierzchni proszku są charakteryzowane przez punkt izoelektryczny, w którym ładunek elektryczny powierzchni ziarna jest równy zeru. Proszki tlenkowe cechują się punktem izoelektrycznym < 7 i są uważane za związki o kwasowej powierzchni, a związki z punktem izoelektrycznym powyżej 7 uważane są za proszki z powierzchnią zasadową. Zasadowo-kwasowy charakter materiałów organicznych może być oceniany również na podstawie ich grup funkcjonalnych. I tak związki organiczne z grupą funkcjonalną eterową (C-O-C) lub karboksylową (C=O) są zasadowe, a związki organiczne z grupą hydroksylową (O-H) są uważane za kwasowe.

W przypadku pokrycia całej powierzchni tlenku monowarstwą kwasu karboksylowego skłonność proszku do aglomeracji jest całkowicie wyeliminowana. Według obliczeń i danych eksperymentalnych naukowców z firmy Philips jedna cząsteczka kwasu karboksylowego (kwas stearynowy) zajmuje powierzchnię $1,2 \text{ nm}^2$ [38]. Najbardziej znanym przedstawicielem związków organicznych posiadających człon karboksylowy (polarny) i obojętne łańcuch zbudowany z grup -CH₃ jest kwas stearynowy. Powstanie monowarstwy tego kwasu na powierzchni proszku ceramicznego jest zobrazowane na Rys. 7. Podobne działanie mają też inne kwasy organiczne, takie jak np. kwas kaprynowy¹¹, benzoesowy, kwas kapronowy¹² {CH₃(CH₂)₈COOH}, alkohol cetylowy¹³ {CH₃(CH₂)₁₅OH} i inne. Opisany powyżej mechanizm może służyć też do zablokowania reakcji hydrolizy azotku glinu, w przypadku którego nadmierny wzrost zawartości tlenu na powierzchni azotku ma bardzo niekorzystny wpływ na przewodnictwo cieplne tego tworzywa. Pokrycie powierzchni ziarn AlN warstwą kwasu karboksylowego, posiadających długie łańcuchy organiczne, nadaje własności hydrofobowe cząsteczce proszku nieorganicznego, a przez to poprawia własności dyspersyjne proszku w zawiesinie, Rys. 7B [39]. Reakcje zachodzące na powierzchni tlenku glinu czy azotku glinu można zapisać ogólnie:

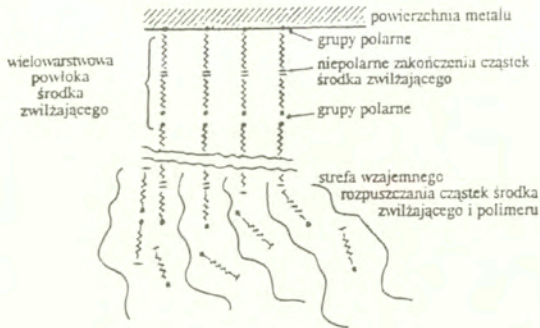


Sposób zmieszania cząsteczek proszku nieorganicznego pokrytego warstwą środka powierzchniowo-czynnego z polimerem organicznym przedstawiono schematycznie na Rys. 8. i opisano dokładnie jego mechanizm w monografii [1].

¹¹ decanoic acid

¹² caproic acid

¹³ cetyl alcohol



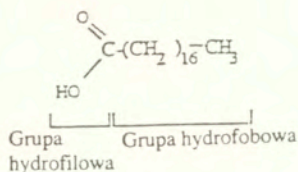
Rys. 8. Schemat mieszania się ziaren proszku metalu poprzez warstewkę substancji powierzchniowo-czynnej z matrycą polimeru organicznego w zestawie mieszanki wtryskowej [1].

Użycie polimeru polioctanowego wspólnie z kwasem stearynowym do przygotowania zestawu mieszanki wtryskowej nie sprawdziło się w praktyce z powodu odparowywania kwasu stearynowego w maszynie wtryskowej (w temperaturze powyżej 185°C), co powodowało gwałtowny wzrost lepkości mieszanki wtryskowej i blokowanie przesuwu masy w komorze wtryskarki. Stąd też wystąpiła potrzeba zastąpienia kwasu stearynowego innym środkiem powierzchniowo-czynnym. Wyselekcjonowano szereg substancji organicznych do zastosowania jako substancje powierzchniowo-czynne w spoiwie organicznym w połączeniu z polimerem polioctanowym, takich jak: stearynian cynku ($\text{Zn}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COO}]_2$), kwas benzoowy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), kwas winowy ($\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$) (Rys. 9), a także szereg wosków na bazie kwasów montana z grupami funkcyjnymi, karboksylowymi (wosk S), estry kwasu montana z grupą funkcjonalną glikolu etylu (wosk E) i gliceryny (Hostaloub WE 4). Wszystkie one wykazywały doskonałe zdolności zwilżania powierzchni cząsteczek proszków nieorganicznych, co zostało potwierdzone przy użyciu spektrometrii w podczerwieni i na podstawie badań mikroskopowych deaglomeracji proszku tlenku glinu zmieszanego z każdym z badanych związków. Badania mikroskopowe proszku po procesie mieszania w mieszadło ultradźwiękowym w podwyższonej temperaturze zapewniały całkowitą deaglomerację tlenku glinu ZS-402/M po 15 min. okresie mieszania w temperaturze 150°C. W trakcie testu stosowano standardowo 1 % wag. substancji powierzchniowo-czynnej.

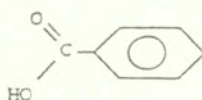
Wyniki badań oddziaływania pomiędzy wybranymi składnikami powierzchniowo-czynnymi (kwas stearynowy i wosk E), a powierzchnią tlenku glinu przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (IR) wykonane przez zespół prowadzony przez autora przedstawiono poniżej. Widma absorpcji charakterystycznych wiązań dla danego układu zostały zapisane w postaci liczb falowych (odwrotność długości fali). Wartości liczb falowych ulegały zmianie w zakresie od 800 do 4000 cm^{-1} . Próbkę do badań zostały przygotowane w postaci płytki przy użyciu KBr, którego zadaniem było rozcieńczenie badanego materiału i umożliwienie utworzenia cienkiej płytki do badań. Absorbancja pików KBr leży poniżej liczby falowej 400 cm^{-1} , co nie koliduje z liczbami falowymi badanych związków. Zmiany w układzie proszek ceramiczny-substancja powierzchniowo-czynna były oceniane na podstawie zmian intensywności i przesunięcia wartości liczby falowej pików absorpcji. Przy interpretacji uzyskanych wyników skorzystano z danych zebranych przez Smith'a i Roosen'a [40,41]. Dane wybranych pików absorpcji dla wiązań polarnych zostały zebrane w Tabelicy 4;

spektra kwasu stearynowego i mieszanki kwasu stearynowego z tlenkiem glinu przedstawiono na Rys. 10, a wosku E i mieszaniny wosku E z tlenkiem glinu na Rys. 11.

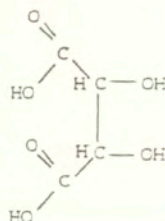
A. Kwas stearynowy



B. Kwas benzoesowy



C. Kwas winowy



Rys. 9. Wzory chemiczne kwasów organicznych posiadających grupy funkcyjne karboksylowe:
a kwas stearynowy,
b kwas benzoesowy,
c kwas winowy.

Tablica 4. Zestawienie pików absorpcji w podczerwieni wiązań dla kwasu stearynowego i wosku E [40,41].

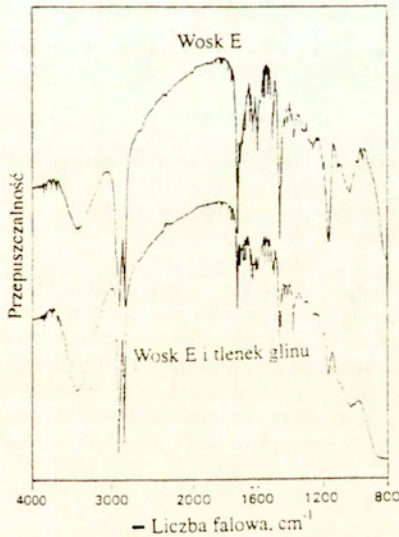
Wiązanie	Liczba falowa, cm^{-1}
C-O-C rozciąganie	1170
C-O rozciąganie	1200-1300
O-H zginanie	1470, 1510
C=O rozciąganie	1700, 1730
O-H rozciąganie	3200
C-H	2950-2850

Po zmieszaniu środków powierzchniowo-czynnych z proszkiem tlenku glinu, względna intensywność absorpcji mierzona na pikach 1380 i 3200 cm^{-1} znacznie wzrosła w porównaniu do innych pików. Przesunięcie liczby falowej dla grupy karboksylowej (C=O) po utworzeniu kompleksu zasadowo-kwasowego wynosiło 30 cm^{-1} , a liczby falowej dla wiązania O-H 40 cm^{-1} . Dla polimerów kwaśnych siłę kwasowości oznaczono poprzez oznaczenie przesunięcia pików wiązania rozciągającego O-H po utworzeniu kompleksu kwasowo-zasadowego z zasadowym rozcieńczalnikiem. Ilościowa zmiana liczby falowej z około 3600 cm^{-1} do niższej wartości liczby falowej została odniesiona do energii reakcji kwasu z zasadą.

Na spektrum tlenku glinu zaobserwowano tylko obecność grup O-H. Na spektrum tlenku glinu i wosku nie zaobserwowano silnego sygnału pochodzącego z grup O-H, co wskazuje, że grupy te częściowo przereagowały z grupami funkcjonalnymi wosku. Kwaśne grupy funkcjonalne kwasu stearynowego i wosku E częściowo posiadały wiązania wodorowe przed ich zmieszczeniem z tlenkiem glinu. Zatem, zmiana we względnej intensywności do niższych liczb falowych (lub niższego stanu energetycznego) wiązań rozciągających OH- i skręcających czy uginających po zmieszczeniu wskazują na tworzenie się nowych wiązań wodorowych. Dla wosku E nie zauważono tak wyraźnej zmiany w intensywności absorpcji, co było wynikiem oddziaływania proszku tlenku glinu z grupami



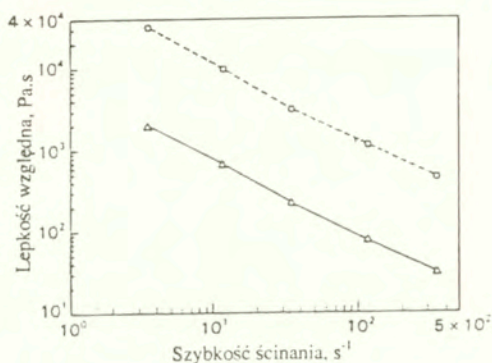
Rys. 10. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu stearynowego i mieszanki tegoż kwasu z tlenkiem glinu.



Rys. 11. Widmo absorpcyjne w podczerwieni wosku E i mieszanki tegoż wosku z Al₂O₃.

funkcjonalnymi karboksylowymi (C=O) czy eterowymi (C-O-C). Jednakże zawsze należy pamiętać o tym, że silne oddziaływania pomiędzy pojedynczymi składnikami i proszkiem nie oznaczają automatycznie silnego oddziaływania pomiędzy tymi dwoma składnikami, gdy substancja powierzchniowo-czynna zostanie użyta razem z innymi składnikami organicznymi spoiwa do przygotowania mieszanki wtryskowej. Daje to jednak podstawę do wyboru najlepszego związku organicznego do zastosowania w zestawie spoiwa wtryskowego.

Tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy polimerem głównym a tlenkiem glinu jest wybitnie wspomagane poprzez użycie środków powierzchniowo-czynnych, takich jak kwas stearynowy czy inne tego typu kwasy organiczne. Efektem makroskopowym jest również znaczne obniżenie lepkości względnej układu proszek nieorganiczny-polimer główny, które przy dodatku już 5 % wag. kwasu stearynowego do spoiwa może zmaleć nawet 10 czy 20-krotnie, z uwagi na obniżenie się międzyziarnowych oporów przemieszczania się ziaren w płynnej masie formierskiej i obniżeniu współczynnika tarcia pomiędzy płynną mieszanką a ścianami formy (Rys. 12). Badania wykonano przy użyciu wiskozymetru kapilarnego firmy Rosand Precision Ltd, model RH 14 w VITO, Mol, Belgia.



Rys. 12. Lepkość względna w funkcji szybkości ścinania mieszanki polioctanowej bez dodatku substancji powierzchniowo-czynnej (o) i z dodatkiem 1 % wag. kwasu stearynowego (Δ) w temperaturze 185°C.

Reasumując powyższe wyniki badań własnych i rozważania dotyczące oddziaływania pomiędzy spoiwem a proszkiem nieorganicznym, w tym przypadku ceramicznym, można stwierdzić, że dla osiągnięcia dobrej kompatybilności spoiwa i proszku niezbędna jest dobra zwilżalność powierzchni proszku i dobra adhezja polimeru organicznego do powierzchni proszku, zapobiegająca odmieszaniu się obu składników w momencie wtrysku, gdy siły ścinające są bardzo wysokie ($10^5 s^{-1}$). Z drugiej zaś strony, silna adhezja pomiędzy proszkiem nieorganicznym a spoiwem organicznym może też mieć negatywny wpływ na proces pirolizy (wyższe temperatury pirolizy) i podwyższoną pozostałość części stałych w tworzywie po procesie pirolizy [42].

5.4 Własności reologiczne układu

Lepkość układu proszek nieorganiczny - spoiwo organiczne jest jednym z najważniejszych parametrów mieszanki wtryskowej i decyduje o sukcesie tego typu formowania. Do wyliczenia i symulacji wielkości lepkości mieszanki formierskiej otrzymanej na osnowie polimeru polioctanowego zastosowano model matematyczny rozpowszechniony w formie pakietu programu obliczeniowego "Cross-WLF", który opiera się na 7 zmiennych. Nazwa modelu wywodzi się od pierwszych liter nazwisk trzech jego wynalazców (Williams, Landel i Ferry). Model ten może być zastosowany do modelowania procesu wtrysku przy użyciu programu obliczeniowego C-MOLD [1]. Prace nad udoskonaleniem tego modelu są ciągle jeszcze kontynuowane i będą służyły do modelowania procesu wtrysku mieszanek wtryskowych w ECN-ie¹⁴ i zakładach produkujących wyroby metalowe i ceramiczne metodą wtrysku na terenie Holandii [43].

Podstawowy wzór do obliczeń można opisać następującym równaniem:

$$\eta = \frac{\eta_0(T,p)}{1 + (\eta_0 \cdot \gamma \tau)^{1-n}} \quad (2)$$

po przekształceniu:

$$\eta_0(T,p) = D_1 \exp \left\{ \frac{-A_1(T - T)}{A_2 + (T - T)} \right\} \quad (3)$$

i wzory pomocnicze:

$$T = D_2 + D_3 p \quad (4)$$

$$A_2(p) = A_2 + D_3 \cdot p \quad (5)$$

gdzie:

T - temperatura wtrysku,

p - ciśnienie wtrysku,

γ - szybkość ścinania,

T - temperatura punktu odniesienia; zwykle jest to temperatura zestalania się mieszanki,

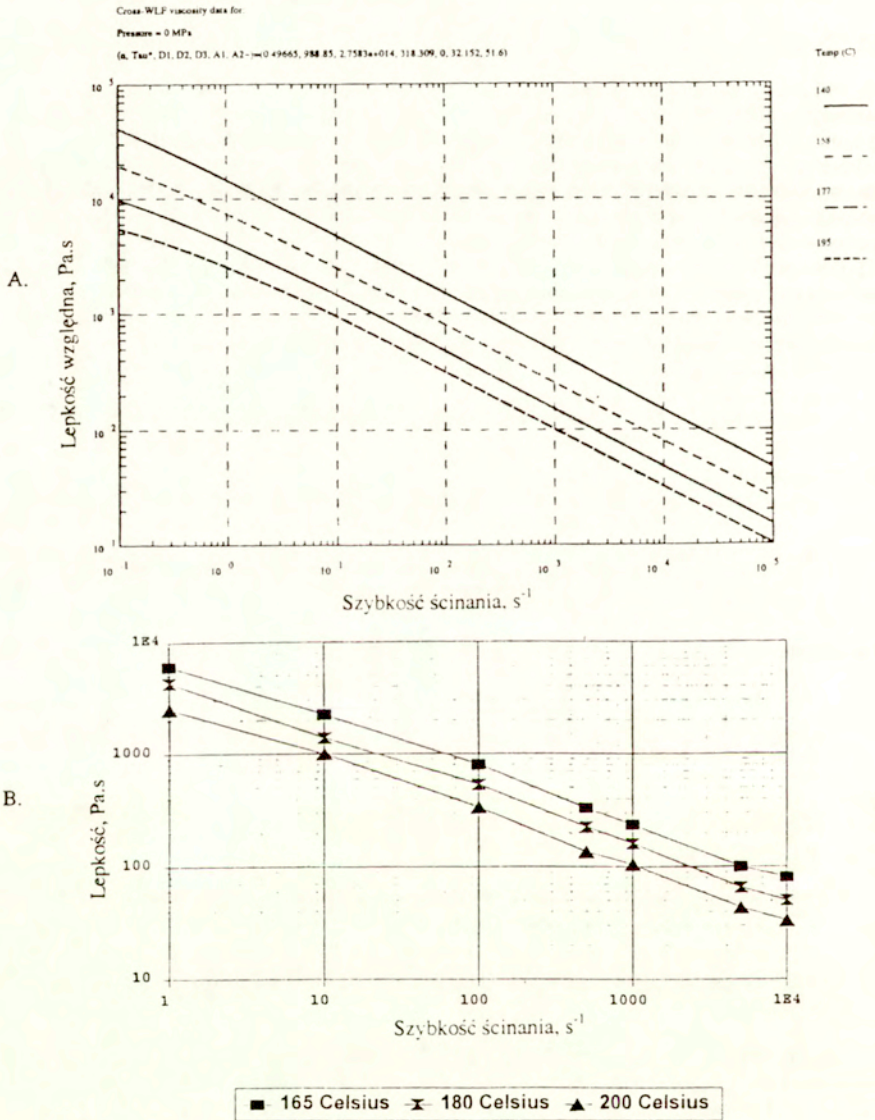
η_0 - oznacza lepkość przy ścinaniu równym 0,

τ - oznacza poziom sił ścinania, przy których lepkość jest w stanie przejściowym między zakresem prawa działania prawa Newtona, η_0 , a zakresem odpowiadającym wysokiej szybkości ścinania.

Siedem zmiennych parametrów jest przyjmowanych do obliczeń przy zastosowaniu tego modelu matematycznego. Są to: τ , η , A_1 , A_2 , D_1 , D_2 i D_3 . Obliczenia zmian lepkości mieszanki zawierającej tlenek glinu i spoiwo na osnowie polimeru polioctanowego dla różnych temperatur i dla ciśnienia = 0 MPa wykonano i przedstawiono na Rys 13.

Lepkość mieszanki wtryskowej wyznaczono również drogą eksperymentalną w viskozymetrze przepływowym. W przypadku mieszanki wtryskowej na osnowie polimeru polioctanowego zastosowano wspomniany w poprzednim rozdziale viskozymetr kapilarny

¹⁴ ECN - Holenderski Instytut Energetyczny (Energieonderzoek Centrum Nederland)



Rys. 13. Krzywe płynięcia wyliczone przy użyciu programu Cross-WLF przy ciśnieniu 0 MPa dla zestawu masy wtryskowej zawierającej 60 % obj. proszku tlenku glinu ZS-402/M z dodatkiem polimeru polioctanowego POM i 1 % wag. Hostaloub WE 4 (A) i zmierzone przy użyciu wiskozymetru kapilarnego (B) dla szeregu wybranych temperatur.

Rheometer RH 14 firmy Rosand, posiadający kapilarę o średnicy 1.27 mm i długości 50.9 mm. Dla wybranych mieszanek wtryskowych wykonano krzywe płynięcia stosując różne szybkości ścinania (szybkości przepływu masy przez kapilarę). Lepkość mieszanek wtryskowych na osnowie tlenku glinu ZS-402/M i spoiwa organicznego przy zastosowaniu różnych substancji powierzchniowo-czynnych została wyznaczona przy szybkości ścinania 10^{-1} s^{-1} i temperaturze 185° C . Zawartość proszku tlenku glinu w mieszance wynosiła 60 % objętościowych. Wyniki pomiarów zamieszczono w Tabelcy 5.

Tabela 5. Lepkość względna mieszanek wtryskowych na osnowie tlenku glinu w temperaturze 185° C , szybkość ścinania 10^{-1} s^{-1} .

Typ substancji powierzchniowo-czynnej	Lepkość względna, Pa.s
Stearnian cynku	22×10^3
Kwas benzoesowy	24×10^3
Kwas winowy	25×10^3
Wosk E	10×10^3
Wosk S	12×10^3
Hostaloub WE 4	6×10^3

Zmierzone wartości lepkości względnej wykazały, że w standardowym zestawie masy wtryskowej najbardziej efektywnie działa jako środek powierzchniowo-czynny i poślizgowy Hostaloub WE 4; uzyskano najniższe wartości lepkości względnej przy zadanych warunkach pomiaru. Krzywe płynięcia mieszanek wtryskowej na osnowie tlenku glinu, polimeru polioctanowego z dodatkiem Hostaloub WE 4 wykonane przy różnych szybkościach ścinania i w różnych temperaturach zamieszczono na Rys. 13.

Przeprowadzone wyniki pomiarów wykazują dużą zależność lepkości od temperatury i szybkości ścinania. W oparciu o przedstawione wyniki wyliczeń i badań eksperymentalnych stwierdzono jednoznacznie, że proste kwasy organiczne o krótkich łańcuchach nie są w stanie wypełnić należycie wymogu dobrego zwilżania powierzchni ziaren proszku nieorganicznego przy wysokich temperaturach i wysokich szybkościach ścinania, prawdopodobnie na skutek zbyt krótkich łańcuchów, które mają zbyt małą siłę adhezji do polimeru i/lub powierzchni proszku w tych ekstremalnie trudnych warunkach pracy. Natomiast 3 woski bazujące na kwasach montana, w połączeniu z grupami funkcjonalnymi estrowymi czy glicerynowymi, wykazują oprócz doskonałych własności adsorpcji powierzchniowej również bardzo dobre własności poślizgowe i rozszczepiające. A co najważniejsze nie ulegają one odparowaniu w momencie wtrysku przy temperaturze około $180 - 190^{\circ} \text{ C}$. Z przebadanych wosków najlepsze własności zwilżająco-poślizgowe wykazał Hostaloub WE 4, posiadający grupy funkcjonalne glicerynowe (OH^{\cdot}) i on też został wyselekcjonowany do standardowego stosowania w mieszance wtryskowej w kombinacji z polimerem polioctanowym. Wartości lepkości względnej obliczone z programu Cross-WLF i zmierzone eksperymentalnie wykazują ciągle pewne różnice. Różnice te będą weryfikowane w trakcie dalszych prac nad modelowaniem procesu wtrysku wysokociśnieniowego [43].

5.5 Właściwości cieplne układu

Ciepło właściwe, pojemność cieplna układu, przewodnictwo cieplne, a także objętościowa rozszerzalność cieplna mieszanki formierskiej ma duży wpływ na przydatność danego zestawu do

formowania wtryskowego. Przejście stopionej mieszanki w stan krystaliczny czy subkrystaliczny może mieć duży wpływ na szybkość chłodzenia układu. Dlatego też ważnym jest pomiar ciepła właściwego mieszanki wtryskowej oraz poszczególnych składników spoiwa organicznego w momencie chłodzenia. Ciepło właściwe można też wyliczyć z danych własności fizycznych poszczególnych jego składników zamieszczonych w literaturze (Tablica 6). W niniejszym rozdziale przedstawiono zarówno przeprowadzone przez autora pomiary ciepła właściwego i przewodnictwa cieplnego, jak i wykonane obliczenia wartości tych wielkości na podstawie danych literaturowych.

Tablica 6. Wartości ciepła właściwego i przewodnictwa cieplnego wybranych proszków nieorganicznych i składników spoiw organicznych [33,35-37,44].

Składnik	Ciepło właściwe, kJ/kg.K		Przewodnictwo cieplne, W/m.K	
	20° C	100° C	20° C	100° C
Al ₂ O ₃	0.79	0.92	38.0	35.0
ZrO ₂	2.45	2.51	1.9	1.8
Si ₃ N ₄	0.68	0.80	30.0	28.0
SiC	0.67	0.84	90-110	90.0
Stal 316 L	0.46		27.0	
Aluminium	0.88		230.0	
POM	1.46		0.4	
Polistyren	1.30		0.08	0.13
Polietylen	2.20		0.23	
Polipropylen	1.93		0.07	

Przewodnictwo cieplne układu, podobnie jak ciepło właściwe, ma duży wpływ na przepływ ciepła ze stopionej mieszanki do chłodzonej formy metalowej i decyduje o czasie przetrzymywania zaformowanego półproduktu w formie wtryskowej i o jego temperaturze.

Objętościowa zmiana wymiarów mieszanki formierskiej decyduje o tym, czy zaformowany półprodukt można łatwo wyjąć z formy wtryskowej czy też z oporami. Z reguły większość składników organicznych zmniejsza swoją objętość przy chłodzeniu w wyniku przejścia z fazy ciekłej w stan stały; zdarzają się też i przypadki odwrotne i dlatego należy zawsze sprawdzić ten parametr przed wprowadzeniem nowej kompozycji mieszanki wtryskowej do prac eksperymentalnych. Należy tu też zaznaczyć, że nadmierna skurczliwość mieszanki formierskiej również nie jest pożądana, z uwagi na trudności w uzyskaniu dobrej powtarzalności wymiarów danej serii wyrobów. Dlatego się też mierzy się doświadczalnie zależność objętości wtryskowej mieszanki w funkcji temperatury i ciśnienia formowania. Wyniki pomiarów odzwierciedlają przemiany, które zachodzą w materiale w trakcie przejścia ze stanu płynnej mieszanki w stan stały. Zależność zmian objętości mieszanki masy wtryskowej wykonuje się w postaci wykresu objętości właściwej l g mieszanki w funkcji temperatury przy różnych ciśnieniach formowania.

Ciepło właściwe mieszanki masy formierskiej może być z dużą dokładnością wyliczone przy zastosowaniu reguły addytywności ciepła cząstkowych poszczególnych składników zestawu wg wzoru:

$$c_p = x_1 \cdot c_{p1} + x_2 \cdot c_{p2} + \dots + x_n \cdot c_{pn} \quad (6)$$

gdzie: c_p - ciepło właściwe układu,

x_1, x_2, x_n - udział objętościowy poszczególnych składników układu,

c_1, c_2, c_n - ciepła właściwe poszczególnych składników układu.

Przewodnictwo ciepłe układu może być wyliczone z przewodnictw charakterystycznych poszczególnych składników układu wg wzoru:

$$K_w = x_1 \cdot K_1 + x_2 \cdot K_2 + \dots + x_n \cdot K_n \quad (7)$$

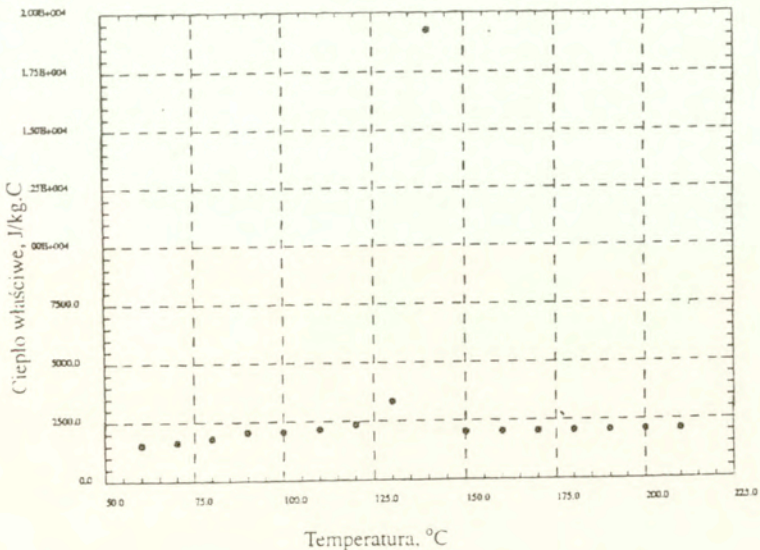
gdzie: K_w - wartość przewodnictwa właściwego układu,

x_1, x_2, x_n - udział objętościowy poszczególnych składników układu,

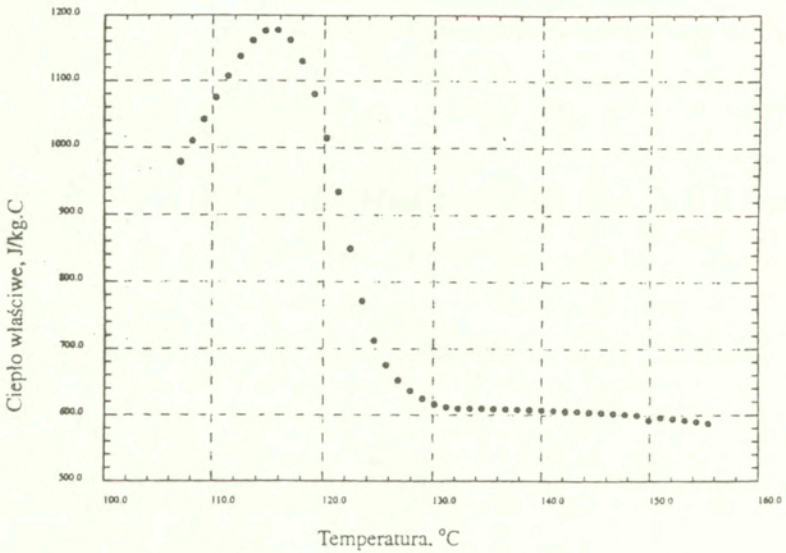
K_1, K_2, K_n - wartości przewodnictwa właściwego poszczególnych składników układu.

Wartości przewodnictwa właściwego są najwyższe dla metali i materiałów ceramicznych, a najniższe dla składników organicznych. Należy tu zaznaczyć, że bardzo pożądana jest wysoka wartość przewodnictwa właściwego układu, ponieważ obniża to skłonność do tworzenia się pęknięć wewnętrznych w zaformowanych wyrobach. Z drugiej zaś strony wywiera ono też duży wpływ na temperaturę formy wtryskowej.

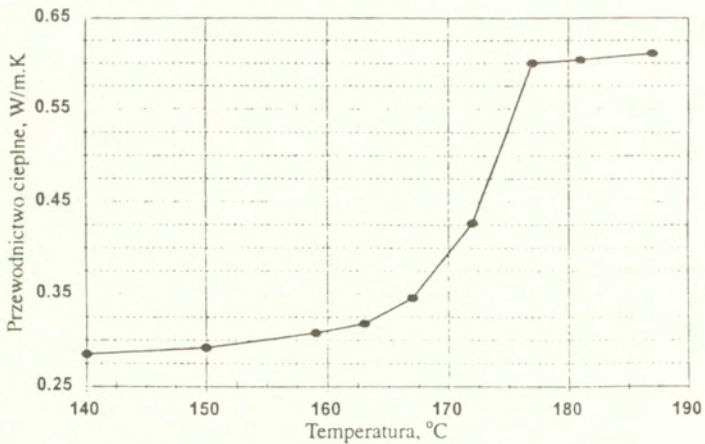
Zależność ciepła właściwego polimeru polioctanowego POM i typowej mieszanki formierskiej zawierającej 60 % obj. proszku stali nierdzewnej 316 L i 40 % obj. spoiwa organicznego z dodatkiem POM przedstawiono na Rys. 14 i 15 (dane mierzone na krzywej chłodzenia), przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury na Rys. 16, a krzywe zależności objętości właściwej mieszanki w funkcji temperatury dla 4 różnych ciśnień formowania na Rys. 17. Pomiary ciepła właściwego zostały wykonane w Forschungscentrum Jülich, Jülich, Niemcy.



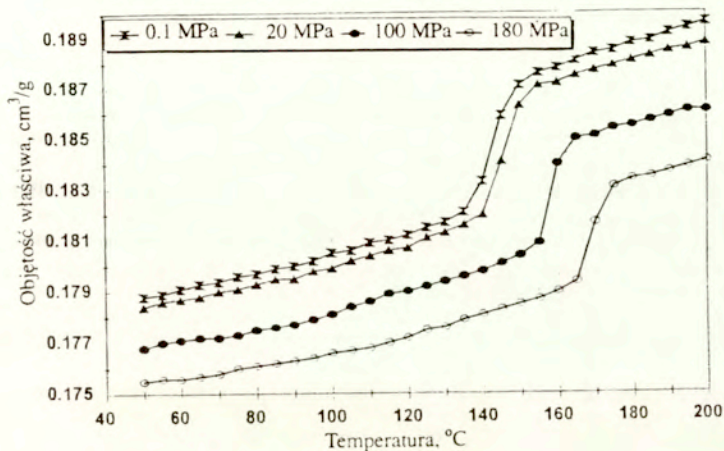
Rys. 14. Zmierzona wartość ciepła właściwego polimeru polioctanowego POM w funkcji temperatury.



Rys. 15. Zmierzona wartość ciepła właściwego mieszanki formierskiej zawierającej 60 % obj. proszku stali nierdzewnej 316 L i 40 % obj. spoiwa na osnowie polimeru POM.



Rys. 16. Zmierzona wartość przewodnictwa właściwego mieszanki wtryskowej na osnowie proszku metalowego 316 L i spoiwa zawierającego polimer POM.



Rys. 17. Wykres zależności objętości właściwej 1 g mieszanki wtryskowej na osnowie proszku stali 316 L i spoiwa na osnowie POM w funkcji temperatury i ciśnienia formowania.

Analiza wyników pomiarów ciepła właściwego wykazała bardzo znaczny wzrost wartości tego parametru w zakresie temperatur od 130 do 100^o C, co jest związane z procesem solidyfikacji składników organicznych układu. Miało to decydujący wpływ na znaczne podwyższenie temperatury formy wtryskowej, ze zwyczajowo stosowanej temperatury 40-50^o C dla tradycyjnych mas wtryskowych bazujących na spoiwie polipropylenowo-polietylenowym do 140-150^o C dla zestawu z dodatkiem spoiwa na osnowie POM. Takiego zachowania masy wtryskowej nie można było przewidzieć w wyniku prostych obliczeń ciepła właściwych składników zestawu masy formierskiej.

Przebieg krzywej przewodnictwa cieplnego pokazuje zdecydowany spadek wartości tego parametru poniżej temperatury 176^o C, co w zasadzie odpowiada temperaturze solidyfikacji (topnienia) polimeru polioctanowego. Obniżenie wartości tego parametru poniżej temperatury 150^o C było już bardzo nieznaczne.

Krzywe zależności objętości właściwej układu od temperatury wykazują zdecydowany spadek wartości tego parametru, czyli skurczliwość układu, w zakresie temperatur od 175 do 140^o C. Zmiana ta jest ściśle zależna od zastosowanego ciśnienia formowania. I tak dla ciśnienia formowania rzędu 100 MPa, typowego dla polimeru polioctanowego, zmiana objętości mieszaniny wtryskowej wyniosła -2.16 % w zakresie temperatur 162-157^o C. Poniżej tej temperatury (temperatura krzepnięcia układu) skurcz masy wtryskowej był niewielki i wynosił w przybliżeniu 2 % w zakresie temperatur od 150 do 50^o C. W praktyce skurczliwość mierzona od ustnika formy wtryskarki, w przybliżeniu 180-190^o C, do temperatury formy wtryskowej, 140-150^o C, jest kompensowana przez dodatkowy napływ świeżej masy w trakcie przetrzymywania ciśnienia masy wtryskowej przez okres 1-2 s, tzn. ciśnienie kompensujące równe 50-70% maksymalnego ciśnienia wtrysku. Stąd też skurczliwość układu mieszanki formierskiej zmierzona na zaformowanym półprodukcie w odniesieniu do wymiarów formy wtryskowej wyniosła tylko 2.6 %.

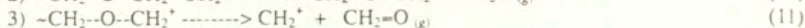
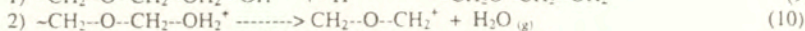
6. Usuwanie spoiw organicznych

6.1 Rozkład katalityczny

Polimer polioctanowy często też okreśłany mianem polioksymetyleny czy w skrócie POM składa się z łańcuchów, w których podstawową grupę stanowi monomer, $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Polimer ten cechuje się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną na zginanie, jest odporny na działanie czynników chemicznych (poza kwasami) i odporny na ścieranie. Temperatura topnienia polimerów tej grupy jest relatywnie wysoka, powyżej 175°C . W kontakcie z kwasami nieorganicznymi następuje rozkład polimeru do formaldehydu. Własność ta zastała wykorzystana przez autora do usuwania polioctanu z zaformowanego półproduktu. Reakcję rozkładu polimeru polioctanowego w obecności kwasu azotowego można opisać wzorem:



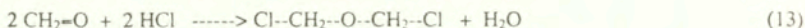
Reakcja ta przebiega w kilku stadiach i może być zapisana w postaci 3 reakcji cząstkowych:



Kwas może być odzyskany z ostatniej grupy aldehydowej w wyniku następującej reakcji:



W praktyce każdy kwas nieorganiczny może być użyty do zapoczątkowania reakcji rozkładu polimeru, np. HNO_3 , BF_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, i inne. Słabe kwasy reagują jednakże bardzo wolno z polimerem i czas rozkładu wydłuża się. Dlatego zalecane jest użycie kwasów silnych. Nie poleca się stosowania kwasu chlorowodorowego, HCl , z uwagi na tworzący się produkt pośredni, eter dwuchlorodwumetylu¹⁵, o bardzo silnie rakotwórczych własnościach:



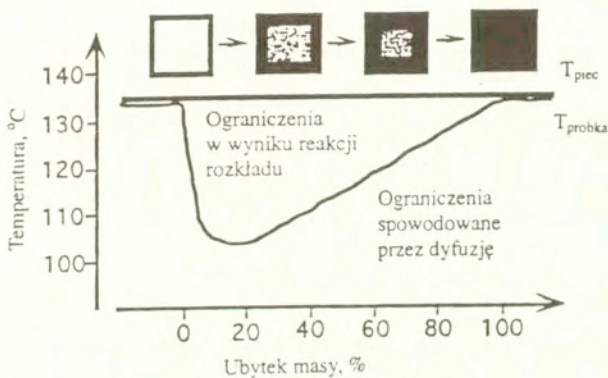
Do usuwania polimeru polioctanowego z większości materiałów ceramicznych stosuje się stężony kwas azotowy ($T_w=85^\circ\text{C}$). W przypadku proszków metali zawierających Co , Cu zaleca się stosowanie rozcieńczonego kwasu azotowego lub kwasu szczawianowego¹⁶, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, by uniknąć reakcji utleniania tych składników stopów przez stężony kwas azotowy. Do przeprowadzenia katalicznego rozkładu spoiwa organicznego zawierającego POM poleca się stosować następujące temperatury:

- w przypadku użycia kwasu azotowego temperatura usuwania spoiwa powinna być powyżej 100°C , najlepiej $105-115^\circ\text{C}$, by uzyskać odpowiednią szybkość reakcji rozkładu i wykorzystać moment przejścia kwasu w stan gazowy,
- w przypadku użycia kwasu szczawianowego temperatury $155-160^\circ\text{C}$, co jest powyżej temperatury rozkładu tego kwasu (150°C).
- ponieważ polimer polioctanowy nie jest przepuszczalny dla cząsteczek gazowych kwasu, stąd też rozkład polimeru zachodzi na powierzchni kontaktu faza stała-faza gazowa i przebiega od powierzchni półproduktu do jego wnętrza wg schematu podanego na Rys. 18.

¹⁵ dichlorodimetylether

¹⁶ oxalic acid

Tworzące się gazowe produkty rozkładu uchodzą na zewnątrz półproduktu poprzez porowaty czerep, co zapobiega tworzeniu się nadciśnienia wewnątrz wyrobu. W zależności od rodzaju użytego gazu, wielkości ziaren proszku wyjściowego i stadium rozkładu, szybkość przesuwu frontu reakcji rozkładu zmienia się od 1 do 6 mm/h. Najczęściej mierzone szybkości usuwania polimeru dla tworzyw ceramicznych wynoszą od 1 do 2 mm/h [45]. Reakcja rozkładu polimeru polioctanowego jest reakcją endotermiczną. Ciepło pochłonięte w czasie reakcji rozkładu obniża temperaturę półproduktu wewnątrz wyrobu w pierwszym okresie stadium rozkładu. Po pewnym okresie czasu temperatura wewnątrz próbki wzrasta do temperatury otoczenia wewnątrz pieca, co z reguły równa się momentowi zahamowania reakcji rozkładu polimeru. Reakcja rozkładu polimeru polioctanowego jest też ograniczana przez szybkość usuwania cząsteczek formaldehydu z wnętrza porowatego czerepu na zewnątrz zaformowanego półproduktu. Należy tu zaznaczyć, że cząsteczki formaldehydu są dużo większe niż cząsteczki zdysocjowanego kwasu, w tym przypadku jony wodoru H^+ .



Rys. 18. Schemat rozkładu polimeru polioctanowego w wyniku działania na niego par kwasu azotowego.

Reakcja rozkładu jest limitowana tylko w tym przypadku, gdy średnia droga swobodna cząsteczek gazu " λ " jest większa od średnicy porów " r ". To ograniczenie może być zapisane przy pomocy równania:

$$\lambda = 1 / (\sqrt{2} \cdot \Pi \cdot M \cdot \sigma^2) \quad (14)$$

gdzie: M - gęstość gazu wyrażona liczbą cząsteczek przez jednostkę objętości,
 σ - średnica cząsteczki gazu.

W przypadku formaldehydu, gdzie przyjęto że " σ " jest równa podwójnej długości wiązania pomiędzy atomami węgla i wodoru, wynosi ona $2,18 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$.

" M " obliczono stosując następujący wzór [37]:

$$M = n \cdot N_A \quad (15)$$

gdzie: N_A - liczba Avogadro równa $6 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol,

n - liczba moli w 1 jednostce objętości.

Tę ostatnią wielkość wyliczono stosując prawo Boyle-Gay Lussac'a dla 1 μm^3 objętości gazu:

$$n = p / (R \cdot T) \quad (16)$$

co przy $p = 10^{-7} \text{ N}/\mu\text{m}^2 (=0.1 \text{ MPa})$,
 $R = 8,314 \cdot 10^6 \text{ N}\cdot\mu\text{m}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
 $T = 400\text{K} (=127^\circ \text{C})$,

daje:

$$n = (10^{-7}) / (8,314 \cdot 10^6 \cdot 400) = 3,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol}/\mu\text{m}^3.$$

Zatem:

$$M = 3,0 \cdot 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ cząsteczek}/\mu\text{m}^3$$

a

$$\lambda = 1 / (\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 1,8 \cdot 10^7 \cdot (2,18 \cdot 10^{-4})^2) = 0,263 \mu\text{m}$$

Wielkość por w tworzywie może być wyliczona też szacunkowo wg równania [3]:

$$r = 0,306 \cdot \epsilon \cdot d_{50} \quad (17)$$

gdzie: ϵ - porowatość tworzywa po procesie usuwania spoiwa,
 d_{50} - średnia średnica cząsteczek proszku nieorganicznego.

Różnica w średniej wielkości ziaren stosowanych proszków ceramicznych i proszków metali używanych do formowania wtryskowego jest bardzo znaczna. Dlatego też obliczenia średniej wielkości por wykonano dla obu stosowanych tworzyw nieorganicznych, stali nierdzewnej i tlenku glinu. Dla proszku tlenku glinu o średnicy $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ i porowatości zaformowanego półproduktu "e" równej 0.5, średnia wielkość por wynosiła:

$$r = 0.306 \cdot 0.5 \cdot 0.5 = 0.0765 \mu\text{m}.$$

Dla proszku metalu, stali 316 L, przy wartości $\epsilon = 0.4$ i $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, wartość ta wynosiła:

$$r = 0.306 \cdot 0.4 \cdot 5 = 0.612 \mu\text{m}.$$

W oparciu o przeprowadzone obliczenia wynika niezbicie, że w przypadku użycia proszku ceramicznego jest możliwe występowanie ograniczenia szybkości dyfuzji aldehydu z uwagi na to, średnia droga swobodna " λ " jest większa niż średnia wielkość por " r ". W przypadku stali, gdzie $\lambda > r$, nie przewiduje się żadnych ograniczeń reakcji rozkładu spowodowanych szybkością dyfuzji. Wartości te mają bezpośredni wpływ na czas usuwania spoiwa z zaformowanego półproduktu, które z reguły są dłuższe w przypadku submikronowych proszków ceramicznych niż wielkowymiarowych proszków metali [34,45].

Proces usuwania nadmiaru spoiwa z zaformowanych wyrobów przeprowadza się w specjalnie do tego celu zaadaptowanych suszarkach zaopatrzonych w zasilacz kwasu azotowego, dozowanego z zewnątrz do wnętrza komory suszarki. Gazy po reakcji są usuwane przez wyciąg do systemu oczyszczającego z zamontowanym tam katalizatorem. Ilość kwasu dostarczanego do

reakcji rozkładu i jego stężenie w strumieniu azotu jest tak wyliczona, by w jak najbardziej ekonomiczny sposób wykorzystać go do reakcji rozkładu polimeru, unikając nadmiernej emisji nieprzereagowanego kwasu do atmosfery. Stężenie kwasu potrzebnego do reakcji rozkładu wyliczono z następującego wzoru empirycznego (wzór na obliczanie ilości katalizatora w reaktorze z mieszalnikiem) [46]:

$$C_{\text{katal}} = e^{-\tau/T} \int_0^T \frac{V^{\text{katal}} \cdot \tau}{V_{\text{katal}} \cdot V_{\text{gaz}}} \cdot e^{t/T} dt \quad (18)$$

Wzór ten może być zapisany w postaci uproszczonej:

$$C_{\text{katal}} = \frac{V_{\text{katal}}}{V_{\text{katal}} + V_{\text{gaz}}} \cdot (1 - e^{-T/\tau}) \quad (19)$$

gdzie: t - czas [s],

T - czas usuwania spoiwa [s],

V_{katal} - szybkość przepływu katalizatora [l/s],

V_{gaz} - szybkość przepływu gazu neutralnego [l/s]

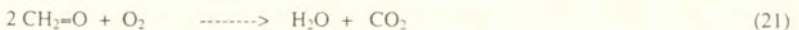
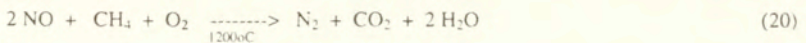
C_{katal} - stężenie cząstkowe katalizatora [mol/mol],

τ - średni czas pobytu cząsteczki katalizatora w suszarce (objętość pieca/szybkość przepływu gazu przez piec [s]).

Model ten nie oddaje zbyt precyzyjnie czasu usuwania spoiwa z wyrobów z uwagi na zmienną ilość powstającego aldehydu i niedoskonałości procesu mieszania gazów w piecu, niemniej jednak pozwala na przybliżone wyliczenie czasu trwania procesu z dokładnością do 20 - 30%.

6.2. Ochrona środowiska

Z uwagi na użycie silnie żrącego kwasu azotowego w procesie usuwania spoiwa z uformowanych wtryskowo półproduktów i związaną z tym emisją produktów rozkładu polimeru do atmosfery, niezbędne było podjęcie właściwych środków neutralizacji ich wpływu na otoczenie. Sprowadziło się to do zainstalowania dopalaczy produktów rozkładu polimeru polioctanowego, gdzie jako gaz redukcijny zastosowano metan (gas ziemny). W tym przypadku temperatura reakcji rzędu 1200° C była wystarczająca do rozkładu emitowanych tlenków azotu do azotu pierwiastkowego, reakcja 20 [47]. Równocześnie następuje utlenienie aldehydu do pary wodnej i dwutlenku węgla, reakcja 21.



Badania składu gazów wylotowych po procesie rozkładu katalicznego spoiwa polioctanowego przeprowadzone w ECN, Petten, Holandia wykazały znikomą emisję tlenków azotu, rzędu 10-20 ppm, na wyjściu z systemu dopalacz/katalizator.

7. Ekonomiczne aspekty formowania wtryskowego

Produkcja elementów ceramicznych o końcowym finalnym kształcie (near-net shaping) metodą formowania wtryskowego osiągnęła w Stanach Zjednoczonych wartość 1.4 mld USD w 1995 roku, a przewiduje się, że w roku 2000 wartość ta osiągnie wysokość 2.1 mld USD. Daje to przyrost roczny produkcji rzędu 9.7 %. [48]. Udział ceramiki strukturalnej (bioceramika, wirlniki silników, wymienniki ciepła, ceramika kosmiczna, części odporne na ścieranie, itp) był na poziomie 370 mln USD; na rok 2000 przewiduje się wzrost produkcji do wartości 551 mln USD. Resztę produkcji stanowiła ceramika elektroniczna (izolatory, podłoża, piezoceramika, ferryty, nadprzewodniki). Podobne wartości produkcji komponentów ceramicznych zostały oszacowane dla Europy Zachodniej i Japonii, razem wziętych [49]. Tak znaczny wzrost produkcji opiera się na dwóch przesłankach;

1. Możliwości znacznego obniżenia udziału obróbki maszynowej wyrobów, która dochodzi niekiedy do wartości 50% kosztów produkcji danego elementu przy zastosowaniu tradycyjnych technik formowania, takich jak prasowanie czy wytłaczanie. Dane te odnoszą się głównie do wyrobów ceramiki zaawansowanej, o wysokiej wartości jednostkowej, w przypadku której wysoki koszt form i oprzyrządowania znajduje pełne uzasadnienie ekonomiczne.

2. Na ekonomikę procesu formowania wtryskowego duży wpływ wywiera również skład mieszanki wyjściowej, który determinuje potem koszt usuwania nadmiaru spoiwa z półfabrykatu przed procesem wypalania.

Inne procesy technologiczne takie jak przygotowanie mieszanki czy ceny spoiw nie mają istotnego wpływu na ekonomikę procesu wytwarzania.

Ocena strony ekonomicznej formowania wtryskowego przy użyciu różnych typów spoiw organicznych z dostawaną do nich metodą usuwania spoiwa została wykonana w 1994 przez Gorham Advanced Institute, USA. W ocenie tej uwzględniono 5 najpopularniejszych typów spoiw organicznych stosowanych w technologii formowania wtryskowego. Obliczenia wykonano dla partii 1000 sztuk wyrobów tego samego typu [19]. Wyniki przedstawiono w Tablicy 7. Uzyskane dane wykazują jednoznacznie, że najekonomiczniejszy jest proces formowania wtryskowego przy użyciu spoiw akrylowych, a na drugim miejscu znajduje się proces formowania wtryskowego z użyciem spoiw na osnowie polioctanów. Przy czym ten pierwszy jest w fazie wdrożeniowej i jak dotąd nie znalazł większego rozpowszechnienia w praktyce przemysłowej, natomiast technologia formowania wtryskowego z udziałem spoiw polioctanowych aktualnie dominuje w świecie.

Tablica 7. Koszt usuwania spoiwa w przeliczeniu na 1000 wyrobów wykonanych na osnowie tlenku glinu. Ciężar wyrobu - 17 g.

Spoiwo akrylowe / rozkład termiczny	12.16 USD
Spoiwo polioctanowe/ rozkład katalityczny	18.10 USD
Spoiwo wosk-PP / usuwanie spoiwa w rozpuszczalnikach organicznych	78.02 USD
Spoiwo wosk-PP / rozkład termiczny	96.93 USD
Spoiwo PEG-polimer / rozpuszczanie w wodzie	71.68 USD

Dane te świadczą o pełnym sukcesie ekonomicznym technologii formowania wtryskowego przy zastosowaniu spoiw polioctanowych, która oprócz niepodważalnych zalet technologicznych, takich jak bardzo krótki czas usuwania spoiwa, wysoka wytrzymałość półproduktu po zaformowaniu czy brak wad z procesu usuwania spoiwa, jest wysoce ekonomiczna pod względem kosztów wytwarzania w porównaniu do innych technologii formowania wtryskowego. Jest to też przyczyną dużego zainteresowania i wzrostem zastosowania tej technologii w USA i Japonii.

8. Podstawowe wyniki pracy

W pracy dokonano szczegółowej analizy podstawowych elementów technologii formownia wtryskowego przy użyciu polimerów polioctanowych. Technologia formowania wtryskowego w oparciu o spoiwa polioctanowe połączona z katalitycznym usuwaniem nadmiaru spoiwa, opracowana i doprowadzona do praktycznego zastosowania przez autora niniejszej rozprawy, posiada szereg zalet technologicznych przewyższających inne znane i stosowane rozwiązania w tym zakresie, np. przy użyciu spoiw polipropylenowych, polietylenowych czy żywic chemoutwardzalnych.

Bardzo ważnym aspektem technologii formowania wtryskowego jest właściwy dobór uziarnienia proszku wyjściowego z punktu widzenia średniej wielkości ziaren i rozkładu wielkości ziaren. Jak wykazano w pracy, zadanie to jest dużo łatwiejsze w przypadku proszków metali, które są produkowane w postaci ziaren kształtu kulistego i charakteryzują się z reguły rozkładem ziarnowym bimodalnym. Zapewnia to wysoki stopień upakowania ziaren w danej objętości w momencie formowania wtryskowego, co w przeliczeniu na udział proszku w mieszance wtryskowej waha się w granicach 60 do 70 % objętościowo. Sytuacja przedstawia się zdecydowanie gorzej w przypadku proszków ceramicznych, gdzie priorytetem jest niska temperatura spiekania. To zaś nie idzie w parze z wymaganiami technologii formowania wtryskowego. Ziarna nieregularne, o rozkładzie ciągłym i wielkości poniżej 1 μm są preferowane w technologii ceramicznej, stąd też możliwość osiągnięcia wysokiego stopnia upakowania proszku wyjściowego jest zdecydowanie niższa niż w przypadku proszków metali. Objawia się to też niższym stopniem upakowania ziaren proszku ceramicznego w danej objętości, które kształtuje się na poziomie 40 do 50% objętościowo. W przypadku użycia proszków ceramicznych bimodalnych wartość ta może wzrosnąć maksymalnie do 60 % objętościowo.

Odpowiedni dobór składników spoiwa do formowania wtryskowego ma istotny wpływ na parametry wtrysku i ekonomikę procesu formowania. Zastosowanie polimeru polioctanowego do przygotowania spoiw do wytwarzania mas do formowania wtryskowego pozwoliło na poważne usprawnienie procesu usuwania nadmiaru spoiwa z uformowanych półproduktów przed procesem wypalania, dzięki wprowadzeniu tzw. nietody katalitycznej rozkładu podstawowego składnika spoiwa, polioctanu do aldehydów przy pomocy kwasu azotowego lub innych kwasów nieorganicznych. Umożliwiło to skrócenie czasu usuwania nadmiaru spoiwa z dni do godzin, wyeliminowało powstawanie typowych dla tego procesu wad produkcyjnych (bąbli, rozwarstwień itp.) i zapewniło wysoką wytrzymałość mechaniczną i sztywność uformowanych półfabrykatów. Proces usuwania spoiwa musi być jednak przeprowadzany w zamkniętych urządzeniach, z uwagi na użycie kwasu azotowego (emisja tlenków azotu) i tworzenie się takich produktów rozkładu polimeru jak aldehydy. Urządzenia do usuwania spoiwa muszą być wyposażone dodatkowo w dopalacze spalin i katalizator deNO_x.

Kluczową rolę przy przygotowywaniu zestawu mieszanki formierskiej odgrywa zastosowanie właściwej dla danego procesu substancji powierzchniowo-czynnej, decydującej o dobrym wymieszaniu składników nieorganicznych zestawu masy ze spoiwem organicznym. Tradycyjnie stosowany kwas stearynowy nie sprawdził się w tym zastosowaniu z uwagi na skłonność do odparowania w temperaturach wtrysku powyżej 180° C. Z szeregu związków powierzchniowo-czynnych został wyselekcjonowany Hostaloub WE 4, ester glicerynowy kwasu montana. Wosk ten cechuje się wysoką temperaturą odparowania, pow. 250° C, a ponadto zapewnia dobrą zwilżalność powierzchni tlenkowych, co powoduje znaczne obniżenie lepkości mieszanki w momencie wtrysku. Obniża on też znacznie tarcie pomiędzy zateczkami proszku, a także pomiędzy powierzchnią zaformowanego wyrobu i ściankami stalowej formy. Potwierdziły to

badania mikroskopowe proszków ceramicznych, pomiary spektrometrii w podcierwieni mieszanin tlenku glinu z wybranymi substancjami powierzchniowo-czynnymi, jak i prace eksperymentalne przeprowadzone przy użyciu spoiwa polioctanowego i Hostaloub WE 4.

Własności reologiczne układu proszek ceramiczny-spoivo polioctanowe były regulowane przez dodatek wosku C, którego zadanie było dwojakie; obniżenie temperatury topnienia polimeru polioctanowego i obniżenie lepkości układu (wspólnie z Hostaloub WE 4). Użycie obu wymienionych związków w składzie mieszanki wtryskowej pozwoliło na 10 czy nawet 20-krotne obniżenie lepkości układu w temperaturze formowania.

Również duży wpływ na parametry formowania miało poznanie własności cieplnych układu i właściwy dobór warunków chłodzenia stopionej mieszanki do momentu solidyfikacji. Wysokie wartości przewodnictwa cieplnego proszków nieorganicznych i wysoka temperatura topnienia polimeru polioctanowego wymusiły podniesienie temperatury formy wtryskowej ze standardowo stosowanej 40-50° C do 140-150° C. W wyniku tej zmiany uzyskano dobre jakościowo półfabrykaty, bez naprężeń wewnętrznych i pęknięć [50].

Obliczenia wielkości por w układzie zawierającym proszek ceramiczny czy metalowy w porównaniu z wielkością cząsteczek aldehydu, produktów rozkładu polimeru polioctanowego, pozwoliły na ustalenie przyczyn wydłużenia czasu usuwania spoiwa w układach bazujących na proszkach drobnziarnistych (ceramicznych) w porównaniu do układów bazujących na proszkach o wielkości kilku czy kilkudziesięciu mikrometrów. Wyliczono, że szybkość reakcji rozkładu w pierwszym przypadku głównie zależy od szybkości dyfuzji produktów rozkładu od wewnątrz na zewnątrz półfabrykatu, ponieważ średnia wielkość porów w zaformowanym elemencie ceramicznym była mniejsza niż średnia droga swobodna gazowego aldehydu.

Na zakończenie tego podsumowania należy jeszcze raz podkreślić fakt, że metoda formowania tworzyw nieorganicznych przy użyciu spoiw polioctanowych rozprzestrzeniła się bardzo szybko nie tylko w Europie Zachodniej, ale także w USA i Japonii, i to nie tylko z uwagi na jej niewątpliwe zalety technologiczne, takie jak bardzo krótki czas usuwania spoiwa, ale głównie z uwagi na znaczne obniżenie kosztów produkcji w porównaniu do tradycyjnych zestawów mas wtryskowych.

Literatura

1. Z.S. Rak, Uwarunkowanie i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących, *Prace ITME*, **48**, 1996
2. M.J. Edisinghe, J.R.G. Evans, Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Moulding, I. Materials Selection, *Int. J. of High Technology Ceramics*, **2**, 1986, 1, 1-32
3. R.M. German, *Powder Injection Molding*, Princeton, MPIF, 1990
4. R.M. German, Theory of Thermal Debinding, *Int. J. Powder Metall.*, **23**, 1987, 4, 237-45
5. S-T.O. Lin, R.M. German, Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvents, *Powder Metall. Int.*, **21**, 1989, 5, 19-24
6. R.M. German, K.F. Frans, S-T.P. Lin, Key Issues in Powder Injection Molding, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **70**, 1991, 8, 1292-1302
7. M. Ferrato et al., Binder Removal with Supercritical CO₂, *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 1993, 1, 479-484
8. Z.S. Rak, F. Hamburg, Manufacturing of Alumina Products by Low and High PIM, *8th Int.Symp. on Ceramics*, Rimini, Nov. 10-12, 1992
9. Z.S. Rak, F. Hamburg, Manufacturing of Alumina Products by Low and High Pressure Injection Moulding, *Ceramica Acta*, 1995, 2, 5-14
10. Rapid Debinding Process, *Techn.Ceram.Int.*, **9**, 1991, 10, 5
11. European Patent no 0 446 708 B1 z 4.01.1995
12. J. Ebenhöch et al., Process Parameters for a Fast Catalytic Debinding System, *PIM Symp.*, June 21-26, 1992, San Francisco, p.385-392
13. J.H.H. Ter Maat, J. Ebenhöch, Feedstocks for Ceramic Injection Moulding Using Catalytic Debinding Process, *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 1993, 1, 437-442
14. J.H.H. Ter Maat, J. Ebenhöch, H.J. Sterzel, Catalytic Debinding for Ceramic Injection Moulding, *Ceram.Techn.Int.*, 1993, 191-192
15. European Patent Application no 95 201 1396.9, May 29.1995
16. P.J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczyk, Overview of PIM, *Advanced Performance Materials*, April 1996, p.121-151
17. M. Bayer, Two Step Binder Systems for Powder Injection Moulding Applications, *PM'94, Metal Injection Moulding*, 1087-91
18. European Patent no 0 599 285 A1 z 1.06.1994
19. M.Y. Anwer et al., A Novel Approach to Injection Moulding, *Ceram.Techn.Int.*, 1996, 95-98
20. R.A. Einhorn, N.J. Amoroso, L.E. Bogan, Novel Feedstocks for PIM, *Proceed. of Annual Meeting of the Am.Ceram.Soc.*, 1996
21. T. Zhang, J.R.G. Evans, The properties of a Ceramic Injection Moulding Suspension on a Pre-ceramic Polymer, *J. of Eur.Ceram.Soc.*, **7**, 1991, 405
22. S. Walter et al., Injection Moulding of Polysiloxane/Filler Mixtures for Oxycarbide Ceramic Composites, *J. Eur.Ceram.Soc.*, **16**, 1996, 387-393
23. USA patent no 5 254 613 z 19.10.1993
24. J.A. Mengels, Low Pressure Injection Moulding, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **73**, 1994, 5, 37-41
25. S.C. Kumar et al., Injection Moulding of Ceria-Zirconia Powder Mixtures Using an Aqueous HPMC-PVA Binder System, *Brit.Ceram.Trans.*, **9**, 1994, 2, 53-56
26. A.J. Fanelli et al., New Aqueous Injection Molding Process for Ceramic Powders, *J. Am.Ceram.Soc.*, **72**, 1989, 10, 833-38
27. Z.S. Rak, P.J. van Tilborg, Aqueous Injection Moulding Process, *Second Euro-Ceramics*, ed. G. Ziegler, H. Hausner, 1991, 1, 409-413
28. Z.S. Rak, G.J.J. Beckers, W.H. van't Veen, Aqueous Injection Moulding of HAP Ceramics Presented on the 1st Int.Conf. on HAP, Mishima, 1991

29. Z.S. Rak, P.J. Van Tilborg, Fabrication of Zirconia Ceramics by Low Pressure Injection Moulding, Report ECN, Petten, 1992
30. Z.S. Rak, P.J. van Tilborg, Fabrication of ZTA Ceramics by LPIM, Report ECN, Petten, 1993
31. Z.S. Rak, J. Czechowski, The Influence of Powder Characteristics on the Properties of Alumina Ceramics Shaped by Injection Moulding from Water Based Suspension, Engineering Ceramics, ed. G.N. Babini, 1997, 71-82
32. L. Schönfelder et al., Injection Moulded Si_3N_4 Structural Components, Ber. DKG, **74**, 1997, 3, 141-145
33. R. Morrell, Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics, Part 1, London, 1985
34. Z.S. Rak, Production of test series of metal parts on the basis of metal powder with the designation 1.4456, Report ECN, Petten, 1996
35. H. Saechtling, W. Zebrowski, Kunststoff Taschenbuch, C. Hanser Verlag, München, 1975
36. R. Gärtner, H. Müller, Taschenbuch der Kunststoff Additives, C. Hanser Verlag, München, 1975
37. H. Bennett, Concise Chemical and Technical Dictionary, Edward Arnold Pty. Ltd, Australia, 1986
38. S.H. Wolfrum, J.J. Ponjee, Surface Modification of Powders with Carboxylic Acids, J. of Mat. Science Letters, **8**, 1989, 667-69
39. D. Hotza, O. Sahling, P. Greil, Hydrophobing of AlN powder, J. of Mat. Science, **30**, 1995, 127-132
40. A.L. Smith, Applied Infrared Spectrometry, Fundamental, Techniques and Analytical Problem-Solving, New York, 1979, p.287
41. A. Roosen, K. Seitz, Powder Surface Chemistry in Ceramics Powder Processing, Ber. DKG, **74**, 1997, 5, 230-234
42. G. Bandyopadhyay, K.W. French, Effects of Powder Characteristics on Injection Moulding and Burnout Cracking, Am.Ceram.Soc.Bull., **73**, 1994, 3, 107
43. L. Kowalski, Modelling of PIM, Praca niepublikowana TUD, February 1997
44. D.V. Rosato, Injection Moulding Handbook, Chapman & Hall, New York, 1995
45. Z.S. Rak, Manufacturing of Ceramic Knives by PIM, Report ECN, Petten, 1995
46. K.R. Westerterp, W.P.M. van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, Chemical Reactor Design and Operation, J. Wiley & Sons, New York, 1995
47. Z.S. Rak, Outlooks for N_2O decomposition, Proceedings of the EU/Japanese Workshop, Reading, UK, 3-4 February, 1997
48. Advanced Ceramics Report by Elsevier Science Ltd, April 1995, p.9,
49. J. Bringgs, Engineering Ceramics in Europe, FT Management Report, London, 1995
50. Z.S. Rak, Manufacturing of Ceramic Cutting Blades by PIM, Proceedings of the 1st Eur. Symp. on Powder Injection Moulding., München, 1997, 235-242, ed. EPMA

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę kilku istotnych aspektów wysokociśnieniowego formowania wtryskowego wyrobów nieorganicznych przy zastosowaniu polimeru polioctanowego jako głównego składnika spoiwa organicznego, połączonej z usuwaniem nadmiaru spoiwa metodą rozkładu katalicznego. Główną uwagę skupiono na zagadnieniu właściwego doboru proszku nieorganicznego, wpływie substancji powierzchniowo-czynnej na zwilżalność proszku nieorganicznego przez składniki organiczne spoiwa, własnościach reologicznych i własnościach cieplnych mieszanki formierskiej.

W badaniach zastosowano 2 typy proszków, submikronowe proszki ceramiczne i parunastomikronowe proszki metali. Stopień zawartości substancji stałej w mieszance formierskiej był dużo wyższy w przypadku proszków metali, gruboziarnistych, o kształcie okrągłym i rozkładzie ziarnowym bimodalnym, niż w przypadku drobnoziarnistych, nieregularnych i o rozkładzie ciągłym proszków ceramicznych.

Badania różnych substancji powierzchniowo-czynnych były również ważnym elementem pracy z uwagi na rolę, którą spełniają te substancje we właściwym wymieszaniu proszku nieorganicznego z organicznymi składnikami spoiwa. Ułatwiają one między innymi poślizg pomiędzy ziarnami proszku względem siebie przesuwanie masy formierskiej względem ścianek formy wtryskowej i obniżają znacznie lepkość układu. Z przebadanych związków organicznych najbardziej przydatny okazał się воск z grupami funkcjonalnymi gliceryny, z uwagi na wysoką temperaturę rozkładu i doskonałe własności zwilżające.

Własności reologiczne zestawu masy formierskiej zostały skorygowane poprzez dodatek drugiego wosku, wosku C, którego zadaniem było obniżenie temperatury topnienia polimeru głównego i nadanie wytrzymałości wyrobom po usunięciu składnika głównego spoiwa, polimeru polioctanowego.

Nadmiar spoiwa z półfabrykatu przed procesem wypalania usuwany był przy użyciu metody rozkładu katalicznego, w której rolę katalizatora odegrał silny kwas nieorganiczny (kwas azotowy). Rozkład polimeru polioctanowego do gazowego aldehydu zachodził w bardzo krótkim czasie w temperaturach rzędu 110-115°C. Obliczenia teoretyczne wielkości por w porowatym półfabrykacie w porównaniu ze średnią drogą swobodną produktów rozkładu polimeru polioctanowego, aldehydu, pozwoliły na ustalenie przyczyn szybszego procesu usuwania spoiwa organicznego z wyrobów metalowych niż z wyrobów ceramicznych. Decydującą rolę odgrywa tu proces dyfuzji aldehydu z wewnątrz wyrobu na zewnątrz, ponieważ wartość średniej drogi swobodnej cząsteczek gazu jest mniejsza od średniej średnicy por. Proces rozkładu polimeru w opracowanej metodzie zachodzi od zewnątrz do wewnątrz wyrobu, co nie ma negatywnego wpływu na jakość wyformowanych półfabrykatów.

Opracowana przez autora metoda formowania wtryskowego przy zastosowaniu spoiwa polioctanowego w połączeniu z usuwaniem spoiwa metodą kataliczną nie tylko jest przoduującą metodą formowania wtryskowego na dzień dzisiejszy w świecie, ale także według opinii Gorham Advanced Institute w USA jest bardzo konkurencyjna pod względem kosztów wytwarzania w stosunku do pięciu innych najczęściej stosowanych technologii formowania wtryskowego.